

Bernward Deubzer, Ernst Otto Fischer, Heinz P. Fritz, Cornelius G. Kreiter, Norbert Kriebitzsch, Harry D. Simmons jr. und Bennett R. Willeford jr.

Über Aromatenkomplexe von Metallen, C¹⁾

¹H-NMR-Spektroskopische Untersuchungen an Chromtricarbyl-Komplexen kondensierter Aromaten

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 25. März 1967)

Die Strukturen von Chromtricarbyl-Komplexen der kondensierten Aromaten Phenanthren, Anthracen, Chrysen, Benz[*a*]anthracen, Pyren, Fluoranthen und Benzo[*b*]fluoren werden durch vergleichende Auswertung der ¹H-NMR-Spektren der freien Aromaten und der Komplexe festgelegt.

Kondensierte Aromaten ergeben bei der Umsetzung mit Chromhexacarbonyl Komplexe der allgemeinen Formel Aromat-chrom(0)-tricarbyl²⁻⁶⁾. Für das Naphthalin-chrom(0)-tricarbyl (**1b**)^{7,8)}, die Stammverbindung dieser Verbindungsklasse, läßt sich nur eine Struktur angeben. Man nimmt eine Komplexbindung des Zentralmetalls mit einem der beiden Sechsringe an, was mit ¹H-NMR-spektroskopischen Befunden⁹⁾ und Ergebnissen der Röntgenstrukturuntersuchung¹⁰⁾ übereinstimmt. Dagegen ist bei Komplexen von Aromaten mit mehr als zwei kondensierten Sechsringen eine Strukturangabe nicht ohne weiteres möglich, da meistens zwei oder mehr Isomere denkbar sind. Die Anwendung der Hückel-Näherung auf kondensierte Aromaten erlaubt eine gewisse Vorhersage der Struktur der zu erwartenden Aromaten-Metall-Komplexe¹¹⁾. Die Resonanzenergie des kondensierten Ringsystems wird mit der eines Restmoleküls verglichen, welches aus dem Aromaten durch Entfernung des π -gebundenen Sechsringes entsteht. Dabei ergeben sich Minimalwerte bei den wahrscheinlichsten Strukturen.

1) XCIX. Mitteil.: R. L. Cooper, E. O. Fischer und W. Semmlinger, J. organometal. Chem., im Druck.

2) E. O. Fischer, N. Kriebitzsch und R. D. Fischer, Chem. Ber. **92**, 3214 (1959).

3) R. B. King und F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4557 (1960).

4) N. Kriebitzsch, Dissertat., Techn. Hochschule München 1961.

5) A. N. Nesmeyanov und N. A. Vol-Kenau, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk. **2**, 367 (1961), C. A. **55**, 19878 (1961).

6) C. G. Kreiter, Dissertat., Univ. München 1964.

7) 7a) E. O. Fischer und K. Öfele, Z. Naturforsch. **13b**, 458 (1958); 7b) E. O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Fröhlich, J. P. Mortensen und W. Semmlinger, Chem. Ber. **91**, 2763 (1958).

8) G. Natta, R. Ercoli und F. Calderazzo, Chim. et Ind. **40**, 287 (1958).

9) B. Deubzer, H. P. Fritz, C. G. Kreiter und K. Öfele, J. organometal. Chem. **7**, 289 (1967).

10) V. Kunz, Dissertat., Univ. Bern 1967.

11) J. Nicholson, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5156 (1966).

Strukturbestimmung durch $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen

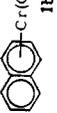
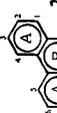
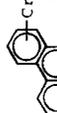
Eine sichere Strukturbestimmung der meisten bisher bekannten Chromtricarbonyl-Komplexe kondensierter Aromaten ist durch die Analyse ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und den Vergleich mit den Spektren der freien Komplexliganden möglich. In keinem Fall wurde das Auftreten von Isomergemischen beobachtet. Die freien kondensierten Aromaten liefern $^1\text{H-NMR}$ -Spektren¹²⁻²⁴, die ganz oder teilweise analysierbar sind. Die verschwindend kleine Kopplung zwischen Protonen verschiedener Ringe kann bei der Analyse jedoch außer acht gelassen werden. Diese Spin-Spin-Wechselwirkung macht sich lediglich in Signalverbreiterungen bemerkbar. Das Gesamtspektrum vereinfacht sich dadurch zu einer Überlagerung von Teilspektren, deren Anzahl gleich oder kleiner der Zahl der kondensierten Ringe ist und die von maximal vier miteinander in Spin-Spin-Wechselwirkung stehenden Protonen erzeugt werden. Allgemein ordnet man die einzelnen $^1\text{H-NMR}$ -Signale den Protonen in den verschiedenen Stellungen mit Hilfe des Ringstrommodells zu²⁵⁻²⁸. Allerdings stimmen die errechneten chemischen Verschiebungen der Ringprotonen nicht genau mit den experimentellen überein. Die relative Signalposition im Spektrum wird jedoch in der Rechnung richtig vorhergesagt¹⁷.

Wird ein Aromat oder Olefin an ein Übergangsmetall π -gebunden, so beobachtet man meist eine deutliche Zunahme der Abschirmung der Protonen, die an den C-Atomen gebunden sind, von denen die Metall-Kohlenstoffbindung ausgeht²⁹⁻³¹. Die Änderung der chemischen Verschiebung ermöglicht eine eindeutige Strukturermittlung von π -Komplexen kondensierter Aromaten. In diesem speziellen Fall liefert die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sichere Strukturbeweise, die mit vergleichbarem Aufwand von keiner anderen physikalisch-chemischen Untersuchungsmethode zu erwarten sind.

Vergleicht man nun die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der freien Aromaten mit denen ihrer π -Komplexe, so sind grundsätzliche Unterschiede augenfällig. Die Protonensignale

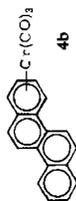
- 12) H. J. Bernstein und W. G. Schneider, *J. chem. Physics* **24**, 468 (1956).
- 13) H. J. Bernstein, W. G. Schneider und J. A. Pople, *Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A* **236**, 515 (1956).
- 14) C. Reid, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 3225 (1956); *J. molecular Spectroscopy* **1**, 18 (1957).
- 15) H. J. Bernstein und W. G. Schneider, *J. chem. Physics* **26**, 957 (1957).
- 16) G. Hazato, *J. chem. Physics* **27**, 605 (1957).
- 17) N. Jonathan, S. Gordon und B. P. Dailey, *J. chem. Physics* **36**, 2443 (1962).
- 18) P. Durand, J. Parello und Buu-Hoi, *Bull. Soc. chim. France* **30**, 2438 (1963).
- 19) T. J. Batterham, L. Tsai und H. Ziffer, *Austral. J. Chem.* **17**, 163 (1964).
- 20) T. J. Batterham und J. A. Lambertson, *Austral. J. Chem.* **17**, 1305 (1964).
- 21) R. H. Martin, *Tetrahedron [London]* **20**, 897 (1964).
- 22) R. H. Martin, N. Defay, F. Geeris-Evrard und S. Delavarenne, *Tetrahedron [London]* **20**, 1073 (1964).
- 23) J. D. Memory und T. B. Cobb, *J. chem. Physics* **38**, 1453 (1963).
- 24) J. D. Memory und T. B. Cobb, *J. chem. Physics* **39**, 2386 (1963).
- 25) L. Pauling, *J. chem. Physics* **4**, 673 (1936).
- 26) J. S. Waugh und R. W. Fessenden, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 846 (1957).
- 27) R. McWeeny, *Molecular Physics* **1**, 311 (1958).
- 28) C. E. Johnson und F. A. Bovey, *J. chem. Physics* **29**, 1012 (1958).
- 29) M. A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. chem. Soc. [London]* **1961**, 2037.
- 30) M. L. Maddox, S. L. Stafford und H. D. Kaesz, *Advances in Organometall. Chem.* Vol. III, S. 1-179, Academic Press, New York 1965.
- 31) D. A. Brown, *Advances in Transition Metal Chem.*, Vol. III, S. 28, Marcel Dekker Inc., New York 1966.

Chemische Verschiebungen in τ der Protonen in kondensierten Aromaten und deren $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen.
Die Werte in Klammern geben die Shiftänderung bei der Komplexbildung an

Verbindung	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	Chemische Verschiebung			Zahl der Naphthalin- (Anthracen)-Strukturen							
	H ¹¹	H ¹²	H ¹³	H ¹⁴	H ¹⁵	H ¹⁶	H ⁷	H ⁸	H ⁹	H ¹⁰	H ¹¹	H ¹²	Lösungsmittel Temperatur	A	B	C	D
 1a	2.32	2.66	2.66	2.32	2.32	2.66	2.66	2.66	2.32				$\text{CCl}_4, 33^\circ$				
 1b	3.91 (1.59)	4.52 (1.86)	4.52 (1.86)	3.91 (1.59)	2.47 (0.15)	2.63 (-0.03)	2.47 (0.15)	2.63 (-0.03)	2.47 (0.15)				$\text{DCCl}_3, 33^\circ$	1	1		
 2a	2.33	2.58	2.58	1.57	1.57	2.58	2.58	2.33	2.48	2.48			$\text{CCl}_4, 33^\circ$				
 2b	3.99 (1.66)	4.48 (1.90)	4.48 (1.90)	3.38 (1.81)	1.69 (0.12)	2.32 (-0.16)	2.32 (-0.16)	2.32 (-0.01)	2.38 (-0.10)	2.69 (0.21)			$\text{DCCl}_3, 33^\circ$	1	2		
 3a	2.20	2.72	2.72	2.20	2.20	2.72	2.72	2.20	1.80	1.80			$\text{C}_6\text{D}_6, 70^\circ$				
 3b	4.32 (2.12)	5.08 (2.36)	5.08 (2.36)	4.32 (2.12)	2.70 (0.50)	2.93 (0.21)	2.93 (0.21)	2.70 (0.50)	2.51 (0.71)	2.51 (0.71)			$\text{C}_6\text{D}_6, 33^\circ$	1	2		(1)



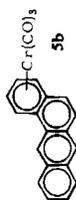
2.12 2.43 2.43 1.36 1.38 2.11 2.12 2.43 2.43 1.36 1.38 2.11 $\text{CCl}_4, 33^\circ$



3.80 4.38 4.38 3.22 1.40 1.93 2.28 2.28 2.28 1.33 1.40 1.98 $\text{DCCl}_3, 33^\circ$
(1.68) (1.95) (1.86) (0.02) (-0.18) (0.16) (-0.15) (-0.15) (-0.03) (0.02) (-0.13)



2.44 2.44 2.44 1.22 0.90 2.00 2.44 2.44 2.00 1.72 2.44 2.44 $\text{Diglyme}, 160^\circ$



3.80 4.25 4.25 2.93 0.93 1.78 2.28 2.28 1.78 1.57 2.28 2.63 $\text{Diglyme}, 110^\circ$
(1.36) (1.81) (1.81) (1.71) (0.03) (-0.22) (-0.16) (-0.16) (-0.22) (-0.15) (-0.16) (0.19)

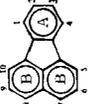
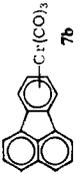
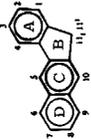
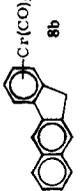


2.06 2.22 2.06 2.17 2.17 2.06 2.22 2.06 2.17 2.17 2.17 $\text{CCl}_4, 33^\circ$



4.38 3.98 4.38 2.50 2.21 2.09 2.09 2.09 2.21 2.50 2.50 $\text{DCCl}_3, 33^\circ$
(2.32) (1.76) (2.32) (0.33) (0.04) (0.03) (-0.13) (0.03) (0.04) (0.33)

Fortsetzung der Tabelle

Verbindung	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	Chemische Verschiebung			H ⁹	H ¹⁰	H ¹¹	H ¹²	Lösungsmittel Temperatur	Zahl der Naphthalin- (Anthracen)-Strukturen Ring		
						H ⁶	H ⁷	H ⁸						A	B	C
 7a	2.37	2.84	2.84	2.37	~2.37	~2.50	~2.27	~2.27	~2.50	~2.37			CCl ₄ , 33°			
 7b	3.72 (1.35)	4.46 (1.62)	4.46 (1.62)	3.72 (1.35)	~2.27	~2.27	~2.27	~2.27	~2.27	~2.27			DCCl ₃ , 33°			1
 8a	2.70	2.70	2.70	2.28	2.02	2.28	2.70	2.70	2.28	2.28	6.08		Diglyme, 160°			
 8b	3.99 (1.29)	4.43 (1.73)	4.43 (1.73)	3.63 (1.35)	1.83 (-0.19)	2.07 (-0.21)	2.48 (-0.22)	2.48 (-0.22)	2.07 (-0.21)	2.07 (-0.21)	—		Diglyme, 110°			1

kondensierter Aromaten erscheinen zwischen τ 1.2 bis 2.8. Dagegen weisen die Spektren der Komplexe zwei meist deutlich voneinander getrennte Signalbereiche auf. Der erste Bereich deckt sich in erster Näherung mit den Spektren der freien Kohlenwasserstoffe, im zweiten Bereich treten dagegen die nach höheren Feldern verschobenen Protonensignale der π -gebundenen Ringe bei τ 2.9 bis 5.08 auf.

Im folgenden sollen nun die Spektren der untersuchten Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung der für die Strukturermittlung wichtigen Eigenschaften diskutiert werden. Auf die Angabe von einzelnen Proton-Proton-Kopplungskonstanten wurde verzichtet, da in keinem Verbindungspaar (Aromat und π -Komplex) sämtliche Kopplungskonstanten zu ermitteln waren.

Spektroskopische Befunde

Die chemischen Verschiebungen aller untersuchten Verbindungen sind in der Tab. in τ -Werten³²⁾ angegeben. Daneben wurden auch die Abschirmungsänderungen in ppm aufgenommen, die bei der π -Bindung der Aromaten zu beobachten sind.

Phenanthren-chrom(0)-tricarboxyl

Eine einfache Symmetrieüberlegung ergibt, daß die je vier Protonen der beiden gleichwertigen Außenringe des Phenanthrens (**2a**) zwei identische ABCD-Systeme³³⁾ bilden; die beiden Protonen des Innenrings stellen ein A_2 -System dar. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt vier Signale bei τ 1.57 (m)³⁴⁾, 2.33 (m), 2.48 (s)³⁴⁾ und 2.58 (m) mit den relativen Intensitäten 1 : 1 : 1 : 2^{13,14,17,19-22,26,33)}. Das scharfe Singulett bei τ 2.48 ist den Protonen H^9 und H^{10} des Mittelrings, die drei Multipletts sind mit Hilfe der Ringstromtheorie den vier Außenringprotonenpaaren sicher zuzuordnen. Danach sind die Protonen H^4 und H^5 am wenigsten abgeschirmt (1.57); stärker abgeschirmt sind H^1 und H^8 (2.33); bei relativ höchsten Feldstärken sind die Signale von H^2 und H^7 bzw. H^3 und H^6 zu erwarten, wobei sich nur eine geringfügige Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen von H^2 und H^7 sowie H^3 und H^6 ergibt. Eine Berechnung des ABCD-Spektrums, richtiger als AXYM-System zu bezeichnen^{19,20)}, lieferte eine Shiftdifferenz von nur 0.02 ppm zwischen beiden Protonensorten³⁵⁾.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Phenanthren-chrom(0)-tricarboxyl (**2b**) — eine Teilanalyse wurde kürzlich angegeben³⁶⁾ — zeigt sieben Signale bei τ 1.69 (m), 2.32 (m), 2.38 (d)³⁴⁾, 2.69 (d), 3.38 (m), 3.99 (m) und 4.48 (m) mit den relativen Intensitäten 1 : 3 : 1 : 1 : 1 : 1 : 2. Bereits aus der größeren Anzahl von Signalen im Vergleich zum freien Phenanthren kann auf eine tiefgreifende Symmetrieänderung im Protonensystem von **2a** geschlossen werden. Eine solche ist nur möglich, wenn die π -Bindung zur Chromtricarboxyl-Gruppe von einem Außenring ausgeht. Für ein solches Modell kann nunmehr die genaue Zuordnung der sieben Signale zu den zehn verschiedenen Protonen erfolgen.

32) G. V. D. Tiers, J. phys. Chem. **62**, 1151 (1958).

33) Nomenklatur nach J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1959.

34) s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett.

35) Als Rechenprogramm wurde FREQUINT IV benutzt.

36) D. A. Brown und J. R. Raju, J. chem. Soc. [London] Ser. A **1966**, 1617.

Die drei Signale, die in **2b** deutlich nach höheren Feldstärken verschoben sind, kommen den Protonen des komplex gebundenen Ringes zu. Ihre Feinstruktur weist große Ähnlichkeit mit der des ABCD-Systems von **2a** auf. Auffällig ist neben der Abschirmungsänderung auch die im Vergleich zum freien Kohlenwasserstoff engere Aufspaltung der Signale, die wie im Falle von **1b** auf eine Verkleinerung der Proton-Proton-Kopplungskonstanten im π -gebundenen Ring zurückzuführen ist⁹⁾. Eine Anwendung der Ringstromtheorie auf die Protonen des π -gebundenen Ringes ergibt ganz zwangsläufig die Zuordnung H¹ 3.99, H² u. H³ 4.48 und H⁴ 3.38. Die Signale sind um 1.66, 1.90 und 1.81 ppm nach höheren Feldstärken verschoben, ähnlich wie bei **1b** die Verschiebung von H¹ und H⁴ mit 1.59 kleiner als die von H² und H³ mit 1.86 ppm ist.

Die beiden Dubletts bei 2.38 und 2.69 zeigen gleiche Aufspaltung und können nur von den Protonen H⁹ und H¹⁰ herkommen. Analog wie in **1b** die Abschirmung der Protonen des freien Rings in den Stellungen 5 und 8 um 0.15 ppm zunimmt und in 6 und 7 um 0.03 ppm abfällt, scheint die Annahme vernünftig, daß das Signal von H¹⁰ um 0.21 ppm nach höheren und das von H⁹ nach tieferen Feldstärken verschoben ist.

Die restlichen zwei Signale bei 1.69 und 2.32 stammen von H⁵ und H⁶ H⁷ H⁸ her. Bemerkenswert ist der noch gut erkennbare Einfluß der Chromtricarboxyl-Gruppe auf die chemischen Verschiebungen dieser Protonen, der eine Abnahme der Abschirmung von H⁶ und H⁷ um 0.16 und H⁸ um 0.01 ppm sowie eine Zunahme der Abschirmung von H⁵ um 0.12 ppm bewirkt. Von **2b** liegt bereits eine Röntgenstrukturanalyse vor, die mit den Ergebnissen der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung übereinstimmt³⁷⁾.

Anthracen-chrom(0)-tricarboxyl

Die Protonen der beiden Außenringe des Anthracens (**3a**) bilden aus Symmetriegründen zwei identische A₂B₂-Systeme; die Protonen des Mittelrings ein A₂-System^{13, 17, 21, 22, 26, 33)}. In Benzol-d₆ zeigt das ¹H-NMR-Spektrum drei Signale bei 1.80 (s), 2.20 (m) und 2.72 (m), mit den relativen Intensitäten 1 : 2 : 2. Das Singulett bei 1.80 stammt von den Protonen H⁹ und H¹⁰ her. Die beiden Multipletts zeigen eine charakteristische A₂B₂-Struktur und können mit Hilfe der Ringstromtheorie sowie der deutlichen Linienverbreiterung des Signals bei 2.20 — darin findet die kleine Spin-Spin-Kopplung von H¹ H⁴ H⁵ H⁸ mit H⁹ H¹⁰ ihren Ausdruck — den Protonen H¹ H⁴ H⁵ H⁸ und H² H³ H⁶ H⁷ zugeordnet werden.

Das Spektrum von Anthracen-chrom(0)-tricarboxyl (**3b**), worüber bereits kurz berichtet wurde³⁸⁾, besteht in Benzol-d₆ aus fünf Signalen bei τ 2.51 (s), 2.70 (m), 2.93 (m), 4.32 (m) und 5.08 (m) mit den relativen Intensitäten 1 : 1 : 1 : 1 : 1. Diese Werte wurden an einer besonders reinen Substanzprobe gewonnen und weichen etwas von den ursprünglich angegebenen ab. Das Singulett bei 2.51 ist den Protonen H⁹ und H¹⁰ zuzuordnen. Die vier Multipletts sind zwei typische A₂B₂-Systeme. Die Feinaufspaltung des nach höheren Feldern verschobenen Systems ist deutlich kleiner als die des nicht verschobenen. Die Signalverschiebungen beweisen die π -Bindung eines

³⁷⁾ H. Deuschl, Dissertat., Techn. Hochschule München 1962; H. Deuschl und W. Hoppe, Acta crystallogr. [Copenhagen] **17**, 800 (1964).

³⁸⁾ B. R. Willeford und E. O. Fischer, Naturwissenschaften **51**, 38 (1964); J. organometal. Chem. **4**, 109 (1965).

der Außenringe an die Chromtricarbonyl-Gruppe. Bei einer π -Bindung an dem Mittelring wäre ein nach höheren Feldstärken verschobenes Singulett und nur ein A_2B_2 -System an nahezu der gleichen Stelle wie in **3a** zu erwarten. Die vier Multipletts können mit großer Sicherheit wie folgt zugeordnet werden: $H^1 H^4$ 4.32, $H^2 H^3$ 5.08, $H^5 H^8$ 2.70 und $H^6 H^7$ 2.93. Die Änderungen der Protonenabschirmungen sind im π -gebundenen Ring mit 2.12 für $H^1 H^4$ und 2.36 ppm für $H^2 H^3$ recht groß. Ebenfalls merklich ist der Einfluß in den Positionen 9 und 10 mit 0.71 sowie sogar in 5 und 8 mit 0.50 ppm.

Chrysen-chrom(0)-tricarbonyl

Das Chrysen (**4a**) läßt ein 1H -NMR-Spektrum erwarten, welches aus zwei identischen ABCD- und AB-Systemen besteht. Aus der Feinstruktur der beobachteten 3 gleichintensiven Signale bei τ 1.37 (m), 2.12 (m) und 2.43 (m) kann recht einfach eine genaue Zuordnung getroffen werden^{13,21,22,24,26,33}. Die beiden ersten Signale weisen eine charakteristische Dublettstruktur auf, daneben noch je ein überlagertes Multiplett. Das Signal von $H^5 H^{11}$ wird also bei 1.38, das von $H^6 H^{12}$ bei 2.11 zu suchen sein. Neben der Ringstromregel, die für die Protonen $H^5 H^{11}$ die kleinere Abschirmung vorhersagt, wird obige Zuordnung noch durch die merkliche Signalverbreiterung des Dubletts bei 2.11 im Vergleich zum Dublett bei 1.38 zusätzlich gesichert. Die Verbreiterung rührt von der schwachen Spin-Spin-Wechselwirkung von $H^6 H^{12}$ mit $H^1 H^7$ her. Die den Dubletts überlagerten linienreichen Signale bilden zusammen mit dem Multiplett bei 2.43 das typische ABCD-Spektrum eines angularen Außenrings. Den Protonen der beiden Außenringe von **4a** lassen sich mit großer Sicherheit folgende Signale zuordnen: $H^4 H^{10}$ τ 1.36, $H^1 H^7$ τ 2.12, $H^2 H^8$ etwa gleich $H^3 H^9$ τ 2.43. Die angegebenen Werte sollten auf wenige Hundertstel ppm genau sein.

Für eine π -Bindung der Chromtricarbonyl-Gruppe an **4a** sind zwei Möglichkeiten denkbar. Bei der Bindung an einen der Außenringe sollte ein ABCD-System, an einen der Innenringe ein AB-System stark nach höheren Feldern verschoben sein. Im Spektrum von Chrysen-chrom(0)-tricarbonyl (**4b**) erscheinen drei nach höheren Feldern verschobene Signale bei τ 3.22 (m), 3.80 (m) und 4.38 (m), deren Intensitäten sich wie 1 : 1 : 2 verhalten. Ihre Feinstruktur entspricht einem ABCD-System, von dessen vier Kernen zwei etwa gleiche chemische Verschiebung haben. Mithin kann als völlig gesichert angenommen werden, daß die π -Bindung von einem der Außenringe ausgeht. Die genaue Zuordnung erfolgt mit Hilfe der Ringstromregel: H^1 3.80, $H^2 H^3$ 4.38 und H^4 3.22. Die Intensitäten der drei linienreichen Signale bei τ 1.38 (d), 1.93 (m), und 2.28 (m) verhalten sich wie 3 : 2 : 3. Das erste weist eine Dublettstruktur auf, das zweite ist ein Doppeldublett und das dritte Signal ein kompliziertes Multiplett. Aus der Feinstruktur und der Intensität der Signale kann die Zuordnung getroffen werden: $H^5 H^{11}$ 1.40, H^6 1.93, H^{12} 1.98, H^{10} 1.33 und $H^7 H^8 H^9$ 2.28. Die Komplexbindung ruft bei **4a** analoge Änderungen der Protonenabschirmungen wie in **2a** hervor (siehe Tab.), woraus auf sehr ähnliche Bindungsverhältnisse in **2b** und **4b** geschlossen werden kann.

Benz[a]anthracen-chrom(0)-tricarbonyl

Das 1H -NMR-Spektrum des Benz[a]anthracens (**5a**) besteht aus fünf Signalen bei τ 0.90 (s), 1.22 (m), 1.72 (s), 2.00 (m) und 2.44 (m) mit den relativen Intensitäten 1:1:1:2:7^{13,18,21-23}. Die beiden Singuletts bei 0.90 und 1.72 werden den Protonen H^5 und H^{10} , die Multipletts

bei 1.22 und 2.00 H⁴ und H⁶ H⁹ zugeordnet. Die übrigen Protonen erscheinen als ein breites (etwa 0.4 ppm), linienreiches Signal; ihre genauen chemischen Verschiebungen können daher nicht angegeben werden.

Die π -Bindung einer Chromtricarbonyl-Gruppe an **5a** ist auf viererlei Art denkbar. Würde Ring A π -gebunden, so würden 3 Signale nach höheren Feldstärken verschoben werden. Auf Grund der Erfahrungen bei **2a, b** und **4a, b** sind als Verschiebungen der Signale von H¹, H² H³ und H⁴ Werte von der Größenordnung 1.6, 1.9 und 1.8 zu erwarten. Wäre Ring B π -gebunden, so würde das AB-System der Protonen H¹¹ und H¹², bei Ring C die beiden Singulets von H⁵ und H¹⁰ nach höheren Feldern verschoben sein. Bei der vierten Möglichkeit würden analog zu **3a, b** die beiden Signale von H⁶ H⁹ und H⁷ H⁸ um etwa 2.1 bzw. 2.3 ppm verschoben sein.

Das Benz[*a*]anthracen-chrom(0)-tricarbonyl (**5b**) erweist sich in gängigen Lösungsmitteln als sehr schwer löslich. Immerhin erhält man in Diglyme bei 110° ein Spektrum aus acht Signalen bei τ 0.93 (s), 1.57 (s), 1.78 (m), 2.28 (m), 2.63 (m), 2.93 (m), 3.80 (m) und 4.25 (m), deren Intensitäten sich etwa wie 1 : 1 : 2 : 3 : 1 : 1 : 1 : 2 verhalten. Die Signale bei τ 2.93, 3.80 und 4.25 stimmen mit unseren Erwartungen für eine π -Bindung an Ring A überein und können H⁴, H¹ und H² H³ zugeordnet werden. Die übrigen Protonensignale zeigen gegenüber den freien Aromaten nur geringfügige Verschiebungen von maximal 0.2 ppm, die mit vergleichbaren Werten von **2a, b** und **4a, b** in Richtung und Größenordnung im Einklang stehen. Man kann mit recht großer Sicherheit wie folgt zuordnen: H⁵ 0.93, H¹⁰ 1.57, H⁶ H⁹ 1.78, H¹¹ H⁷ H⁸ 2.28, H¹² 2.63.

Pyren-chrom(0)-tricarbonyl

Die zehn Protonen des Pyrens (**6a**) bilden je zwei identische A₂B- und A₂-Systeme. Das ¹H-NMR-Spektrum^{17,33)} zeigt bei ca. τ 2.10 mehrere Signale, die unschwer als die erwarteten Spinsysteme erkannt werden können. Ein nur unwesentlich verbreitertes Singulett bei τ 2.17, dessen Intensität sich zu der der restlichen Signale wie 2 : 3 verhält, rührt von den Protonen H⁴ H⁵ H⁹ H¹⁰ her. Aus den übrigen Signalen können die Parameter des sie erzeugenden A₂B-Systems entnommen werden. Es ergibt sich H¹ H³ H⁶ H⁸ 2.06 und H² H⁷ 2.22. Die nur kleinen Abschirmungsunterschiede der drei Protonensorten ergeben sich auch bei Anwendung der Ringstromtheorie auf das Pyren.

Das Spektrum von Pyren-chrom(0)-tricarbonyl (**6b**) weist fünf Signale bei τ 2.09, 2.21, 2.50, 3.98 und 4.38 mit den Intensitäten 3 : 2 : 2 : 1 : 2 auf. Die gegenüber **6a** stark verschobenen Signale, nämlich das Triplett bei 3.98 und das Dublett bei 4.38 beweisen die π -Bindung der Chromtricarbonyl-Gruppe an einen der Ringe A. Die beiden Dubletts bei 2.21 und 2.50 sind den Protonen H⁵ H⁹ und H⁴ H¹⁰ zuzuordnen. Dabei liegt die Annahme zugrunde, daß die π -Bindung die Protonen H⁴ H¹⁰ stärker als H⁵ H⁹ beeinflusst. Das intensivste Signale bei 2.09 rührt von den Protonen H⁶ H⁷ H⁸ her, die zufällig gleiche chemische Verschiebungen haben.

Die durch die π -Bindung verursachten Änderungen der chemischen Verschiebungen sind bei den Protonen H¹ H³ mit 2.32 fast so groß wie bei **3a, b**. Dagegen ist die Verschiebung von H² mit 1.76 ppm durchaus normal. Relativ groß ist auch die Verschiebung von H⁴ H¹⁰ mit 0.33 ppm nach höheren Feldern. Sonst erfährt nur noch H⁷ eine deutliche Verschiebung von 0.13 ppm nach niederen Feldstärken.

Fluoranthen-chrom(0)-tricarboxyl

Die zehn Protonen des Fluoranthens (**7a**) bilden ein A_2B_2 -System und zwei identische ABC-Systeme. Das 1H -NMR-Spektrum besteht aus zwei deutlich voneinander abgesetzten Liniengruppen bei τ 2.37 (m) und 2.84 (m) mit den relativen Intensitäten 8 : 2. Das weniger intensive Signal zeigt die typische Struktur eines A_2B_2 -Halbspektrums und ist mit Hilfe der Ringstromtheorie den Protonen H^2 H^3 zuzuordnen. Eine Analyse der Signalgruppe bei 2.37 erweist sich als schwierig, da dem an sich schon komplizierten ABC-System noch das Halbspektrum der Protonen H^1 H^4 überlagert ist. Aus diesem Grunde können die chemischen Verschiebungen der Protonen H^1 H^4 , H^5 H^{10} , H^6 H^9 und H^7 H^8 nur näherungsweise angegeben werden: (2.37, 2.37, 2.50, 2.27).

Im Spektrum des Fluoranthen-chrom(0)-tricarboxyls (**7b**) erscheinen drei linienreiche Signale bei τ 2.27 (m), 3.72 (m) und 4.46 (m) mit den relativen Intensitäten 6 : 2 : 2. Die beiden nach höheren Feldern verschobenen Signale bilden ein typisches A_2B_2 -System, können also nur den Protonen H^1 H^4 und H^2 H^3 zugeordnet werden. Mithin muß die π -Bindung von Ring A ausgehen. Die genauen chemischen Verschiebungen der Protonen der beiden Ringe B sind nicht zu ermitteln. Die geringe Halbwertsbreite des Signals legt jedoch die Annahme nahe, daß die sechs Protonen nahezu identische Abschirmungen aufweisen. Die durch die π -Bindung verursachten Signalverschiebungen betragen für H^1 H^4 1.35 und für H^2 H^3 1.62 ppm, in völliger Analogie zu **1a**, **b**.

Benzo[b]fluoren-chrom(0)-tricarboxyl

Benzo[b]fluoren (**8a**) zeigt ein nicht mehr völlig analysierbares 1H -NMR-Spektrum. Die geringe Symmetrie des Moleküls bedingt die Verschiedenheit sämtlicher aromatischer Protonen. Gut zu beobachten sind lediglich das scharfe Einzelsignal des Protons H^5 bei τ 2.02 (s) sowie das Methylenprotonensignal bei τ 6.08 (s). Wenn für den Fünfring ein etwa gleichgroßer Ringstrom wie für die Sechsringe angesetzt wird, läßt die Ringstromregel für die Protonen in den Stellungen 4, 6, 9, 10 etwa gleiche chemische Verschiebungen erwarten. Stärker abgeschirmt sind die Protonen H^1 H^2 H^3 H^7 H^8 , die wiederum etwa gleiche chemische Verschiebungen aufweisen sollten. Tatsächlich beobachtet man bei τ 2.28 (m) und 2.70 (m) zwei linienreiche Signale, die ihrer Feinstruktur als auch Intensität (4 : 5) nach die obigen Erwartungen gut erfüllen.

Für Benzo[b]fluoren-chrom(0)-tricarboxyl (**8b**) sind vier verschiedene Strukturen denkbar, denen nach den bisherigen Erfahrungen mehr oder weniger große Wahrscheinlichkeit zukommt. So dürfte eine vom Fünfring ausgehende π -Bindung recht unwahrscheinlich sein. Dagegen ist eine Vorentscheidung, welcher Sechsring für die Komplexbindung am günstigsten ist, sieht man von den Ergebnissen der Hückel-Rechnung ab¹¹), nicht sofort möglich. In Diglyme zeigt das 1H -NMR-Spektrum bei 110° drei nach höheren Feldstärken verschobene Multipletts bei τ 3.63 (m), 3.99 (m) und 4.43 (m) mit den relativen Intensitäten 1 : 1 : 2. Dieses Teilspektrum kann nur mit dem Eintritt der Chromtricarboxyl-Gruppe in Ring A erklärt werden, da bei Bindung an Ring C zwei Singuletts und bei Bindung an Ring D zwei gleichintensive Multipletts nach höheren Feldern verschoben wären. Es werden ferner drei Signale bei τ 1.83 (s), 2.07 (m) und 2.48 (m) mit den relativen Intensitäten 1 : 3 : 2 beobachtet, die, wie leicht einzusehen ist, den Protonen H^5 , H^6 H^9 H^{10} und H^7 H^8 zuzuordnen sind. Die durch die π -Bindung bedingten Signalverschiebungen betragen für die Protonen

H¹, H² H³ und H⁴ 1.29, 1.73 und 1.35 ppm. Die Verschiebung der Methylenprotonen konnte nur in *p*-Xylol bei 100° gemessen werden. Sie beträgt lediglich 0.06 ppm, bezogen auf **8a**.

¹H-NMR-Spektroskopische Eigenschaften von Chromtricarbonyl-Komplexen kondensierter Aromaten

Betrachtet man zusammenfassend die Strukturen der bisher untersuchten Chromtricarbonyl-Komplexe kondensierter Aromaten auf allgemeine Gesetzmäßigkeiten hin, so kann folgendes festgestellt werden:

1. An kondensierten Kohlenwasserstoffen mit über alle Ringe delokalisierten π -Elektronen konnte bisher nur der Eintritt einer einzigen Chromtricarbonyl-Gruppe beobachtet werden. Die Veränderungen der Abschirmungen und der Kopplungskonstanten der Protonen in den nicht π -gebundenen Ringen sind gegenüber den freien Aromaten durchweg sehr klein, so daß aus diesen Befunden kein Grund angegeben werden kann, warum bislang keine Zweikernkomplexe dargestellt werden konnten.

2. Die π -Bindung wird von dem Ring betätigt, der die wenigsten Verknüpfungsstellen mit seinen Nachbarringen hat und von dem sich unter Einbeziehung der übrigen Ringe des kondensierten Systems die wenigsten Naphthalin-Strukturen angeben lassen. Eine weitere sekundäre Einschränkung scheint auch die Tendenz zur Vermeidung der Bindung an eine Anthracen-Struktur zu sein, wofür die schwierige Darstellung von **3b** und die Struktur von **5b** Beispiele sind. In der Tab. ist in der letzten Spalte die Anzahl der möglichen Naphthalin-(Anthracen)-Strukturen jedes Ringes der sieben untersuchten Aromaten angegeben.

3. Die Änderung der Protonenabschirmung mit der Komplexbildung scheint ebenfalls allgemeinen Regeln zu folgen. Für π -gebundene terminale, linear oder gewinkelt verknüpfte Ringe ist sie für die Protonen in den Stellungen 1, 4 mit 1.29 bis 2.12 ppm stets merklich kleiner als für die in 2, 3 mit 1.62–2.36 ppm. In den angularen Ringen ist sie ferner für H⁴ mit 1.35–1.86 ppm immer etwas größer als für H¹ mit 1.29–1.68 ppm. Die Ergebnisse haben die Gültigkeit der Ringstromregel auch für Aromatenkomplexe als Grundlage.

Aus den bisherigen spektroskopischen Befunden lassen sich nun mit großer Sicherheit die chemischen Verschiebungen der Protonen von noch nicht dargestellten Komplexen abschätzen, soweit die Kohlenwasserstoffspektren bekannt sind. Das dürfte bei Komplexen mit ausgedehnten aromatischen Systemen von Bedeutung sein, da für diese nur geringe Löslichkeiten zu erwarten sind.

Es sei noch auf die Tatsache hingewiesen, daß die qualitativ instabilsten Verbindungen **3b** und **6b** die größten Abschirmungsänderungen zeigen. Bei **3b** dürfte aber auch das verwendete Lösungsmittel, Benzol-d₆, einen nicht leicht abschätzbaren Einfluß auf die chemischen Verschiebungen ausüben.

In allen untersuchten Verbindungen gilt Regel 2. uneingeschränkt. Sie ergibt ohne jeden Rechenaufwand die gleichen Ergebnisse wie die Hückel-Näherung der Lokalisierungsenergien¹¹⁾. Sie dürfte für die Vorhersage des Eintritts einer π -Bindung an kondensierten Aromaten von großem Wert sein.

Die π -Bindung einer Eisentricarbonyl-Gruppe an **3a** bedingt tiefgreifendere Veränderungen des $^1\text{H-NMR-Spektrums}$ ³⁹⁾ als eine Chromtricarbonyl-Gruppe. Offenbar wird durch die Komplexbildung des Diensystems eines Außenrings an das Eisen das aromatische 14 π -Elektronensystem von **3a** in ein 10 π - und ein 4 π -Elektronensystem, die nur noch geringfügig konjugiert sind, getrennt. Dagegen scheint die Bindung des Chroms an kondensierte Aromaten durch formal 6 π -Elektronen eines Außenrings die elektronischen Verhältnisse des Gesamtsystems nur wenig zu beeinflussen. So sind nur kleine Signalverschiebungen der Protonen der nicht π -gebundenen Ringe zu verzeichnen sowie auch nur geringfügige Änderungen der Proton-Proton-Kopplungskonstanten. Letztere wurden an Komplexen von **1a** und dessen Derivaten eingehend untersucht.

Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, der *Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, und die *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen/Rh., unterstützen unsere Untersuchungen mit wertvollen Stipendien und Sachbeihilfen. Der *National Science Foundation*, Washington D. C./USA, danken wir für eine Fellowship für B. R. W., dem *Public Health Service*, Bethesda, MD./USA, für eine solche für H. D. S. (National Cancer Institute Fellowship No. 6-F-2-CA-25,063-01).

Beschreibung der Versuche

Die Aufnahme der $^1\text{H-NMR-Spektren}$ erfolgte in verschiedenen Lösungsmitteln (siehe Tab.), teilweise bei erhöhten Temperaturen, mit TMS als internem Standard. Als Aufnahmegerät diente ein A 60 Spektrometer der Fa. Varian/Palo Alto.

Die Substanzen wurden in Lösung durch Umsetzung von Chromhexacarbonyl mit den jeweiligen Aromaten bei erhöhten Temperaturen dargestellt. **1b**⁷⁾, **2b**²⁾, **3b**^{2,38)} und **4b**²⁾ waren bereits bekannt. **6b** wurde nach Literaturvorschrift dargestellt⁵⁾.

1. *Benz[a]anthracen-chrom(0)-tricarbonyl (5b)*: 3.3 g (15 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 2.5 g (11 mMol) *Benz[a]anthracen (5a)* werden in 60 ccm Dibutyläther 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei das hochsublimierende $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mittels einer Drahtspirale in die Reaktionsmischung zurückbefördert wird. Man läßt das orangefarbene Reaktionsgemisch auf Raumtemp. abkühlen und befreit i. Hochvak. vom Solvens und überschüss. $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Der Rückstand ist bereits recht reines **5b**. Orangerote Kristalle, Ausb. 3.5 g (86%, bez. auf **5a**). Aus Toluol läßt sich das Produkt umkristallisieren. Zers.-P. oberhalb 190°.

$\text{CrC}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (364.3) Ber. C 69.23 H 3.32 Cr 14.27 O 13.18
Gef. C 69.31 H 3.45 Cr 14.08 O 13.50
Mol.-Gew. 320 (osmometr. in C_6H_6)

2. *Fluoranthen-chrom(0)-tricarbonyl (7b)*: 0.5 g (2.3 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 0.35 g (1.75 mMol) *Fluoranthen (7a)* werden in 20 ccm Dibutyläther 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann ist die Entwicklung von CO beendet. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemp. gekühlt. Von den abgeschiedenen dunkelroten Nadeln wird das Lösungsmittel dekantiert und der Rückstand i. Hochvak. von noch anhaftendem Lösungsmittel sowie überschüss. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ befreit. Ausb. 0.53 g (91%, bez. auf **7a**). Schmp. ab 180° (Zers.).

$\text{CrC}_{19}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (338.3) Ber. C 67.46 H 2.98 Cr 15.38 O 14.20
Gef. C 68.07 H 2.98 Cr 15.51 O 13.80
Mol.-Gew. 338 (massenspektrometr.)

³⁹⁾ T. A. Manuel, J. inorg. Chem. 3, 1794 (1964).

3. *Benzo[b]fluoren-chrom(0)-tricarboxyl (8b)*: 1.4 g (6.4 mMol) $Cr(CO)_6$ und 1.0 g (4.6 mMol) *Benzo[b]fluoren (8a)* werden in 80 ccm Dibutyläther 9 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man läßt langsam abkühlen und filtriert das ausgeschiedene Kristallgemisch von gebildetem Komplex, Aromat und $Cr(CO)_6$ ab. $Cr(CO)_6$ wird i. Vak. entfernt, während **8a** mit Petroläther herausgelöst wird. Der Rückstand, bestehend aus großen, roten Kristallen, ist analysenrein. Durch Eindampfen der Reaktionslösung wird eine zweite Fraktion gewonnen. Ausb. 1.3 g (81 %, bez. auf **8a**). Die Substanz zersetzt sich oberhalb von 180°.

$CrC_{20}H_{12}O_3$ (352.2) Ber. C 68.18 H 3.43 Cr 14.76 O 13.62

Gef. C 67.88 H 3.43 Cr 15.06 O 13.90

Mol.-Gew. 352 (massenspektrometr.)

[143/67]