

Metall- π -Komplexe von Benzolderivaten, XV¹⁾

Bis(η^6 -naphthalin)chrom(0): Röntgenstrukturbestimmung und kernresonanzspektroskopische Untersuchung

Christoph Elschenbroich*, Reinhart Möckel, Werner Massa,
Matthias Birkhahn und Ulrich Zenneck

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Str., D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 4. Mai 1981

Bis(η^6 -naphthalin)chrom(0) (**2**) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Liganden in individuellen Molekülen von **2** nehmen dabei eine *syn*-Anordnung ein. Das Vorliegen eines Symmetriezentrums in **2** wird durch eine Fehlordnung vorge-täuscht, die darin besteht, daß in Paaren parallel angeordneter Naphthalin-Liganden linke und rechte Lücken zwischen den Sechsringen statistisch mit Chromatomen besetzt sind. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **2** werden analysiert, und die spektroskopischen Parameter werden im Vergleich mit entsprechenden Daten des freien Naphthalins sowie anderer (η -Naphthalin)metall-Komplexe diskutiert.

Metal- π -Complexes of Benzene Derivatives, XV¹⁾

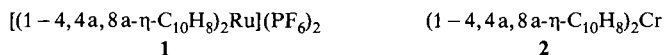
Bis(η^6 -naphthalene)chromium(0): X-Ray Structure Determination and Investigation by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

Bis(η^6 -naphthalene)chromium(0) (**2**) crystallizes in the space group $P2_1/n$ with two molecules in the unit cell. The ligands in individual molecules of **2** are *syn*-oriented. The implied presence of a center of symmetry in **2** is caused by disorder that consists in the statistical occupation by chromium atoms of two equivalent sites between the six membered ring of pairs of parallel naphthalene ligands. The ¹H and ¹³C NMR spectra of **2** are analysed and the spectroscopic parameters are discussed with reference to the respective data of free naphthalene as well as other (η -naphthalene)metal complexes.

Im Gegensatz zum fast unüberschaubaren Gebiet der Metallocene und der bereits recht umfangreichen Chemie der Bis(aren)metall-Komplexe ist die Klasse der Metall- π -Komplexe kondensierter Sechsringaromaten erst durch einige wenige Vertreter repräsentiert. Als erstes Beispiel wurde 1967 das Bis(η^6 -naphthalin)ruthenium(II)-Kation ($\mathbf{1}^{2+}$)²⁾ beschrieben. Über die Darstellung des Neutralkomplexes Bis(η^6 -naphthalin)chrom(0) (**2**) durch Metallatom-Ligand-Cokondensation berichteten 1977 gleichzeitig zwei Arbeitsgruppen^{3,4)}. Die Schwierigkeiten in der Erschließung dieser Verbindungsklasse sind auf die überaus leicht erfolgende partielle Hydrierung kondensierter Aromaten im Verlaufe einer reduzierenden Friedel-Crafts-Synthese sowie auf die Substitutionslabilität des Bis(η^6 -naphthalin)chroms und verwandter Komplexe zurückzuführen.

Chem. Ber. 115 (1982)

Wir berichten im folgenden über die Strukturbestimmung am Prototyp Bis(η^6 -naphthalin)chrom(0) und diskutieren dessen ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten.



Röntgenstrukturanalyse*)

Ein undurchsichtiges Kristallbruchstück von **2** von ca. 0.03 mm³ Volumen wurde nach orientierenden Filmaufnahmen mit einer Weissenberg-Kamera (Fe- K_α -Strahlung) bei Raumtemperatur auf einem 4-Kreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) vermessen.

Tab. 1. Atomparameter und Temperaturfaktoren^{a)} in Bis(naphthalin)chrom (**2**) („gemittelte“ Strukturdaten wegen Fehlordnung). Alle Werte mit 10⁴ multipliziert, die der Wasserstoffatome nur mit 10³. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Dezimale

| Atom | x/a | y/b | z/c | U ₁₁ (U) | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|------------------|---------|---------|---------|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Cr ^{b)} | 6295(1) | 5152(1) | 4786(1) | 525(6) | 373(5) | 359(4) | 64(4) | 105(4) | 20(5) |
| C1 | 3925(6) | 2161(5) | 5279(5) | 739(31) | 457(19) | 735(28) | 157(20) | 31(25) | -105(21) |
| C2 | 3971(7) | 2623(8) | 6013(7) | 639(34) | 927(37) | 1329(51) | 632(37) | 375(37) | 11(30) |
| C3 | 3514(9) | 3805(9) | 7007(6) | 1187(53) | 1131(45) | 936(38) | 486(35) | 707(41) | 483(45) |
| C4 | 5003(8) | 4512(6) | 7271(4) | 1194(43) | 723(28) | 468(21) | 150(19) | 310(25) | 294(29) |
| C5 | 7678(6) | 4781(5) | 6792(4) | 907(33) | 464(20) | 506(20) | 39(18) | -173(21) | -78(23) |
| C6 | 8623(6) | 4297(6) | 6057(5) | 513(27) | 894(33) | 947(35) | 340(28) | 83(26) | -6(24) |
| C7 | 8073(6) | 3137(6) | 5073(5) | 731(30) | 774(28) | 795(29) | 184(24) | 290(28) | 185(25) |
| C8 | 6582(6) | 2446(5) | 4819(4) | 841(33) | 479(19) | 524(21) | 43(17) | 168(22) | 148(21) |
| C8a | 5532(4) | 2850(4) | 5555(3) | 588(22) | 343(14) | 403(15) | 76(12) | 72(15) | 41(15) |
| C4a | 6085(4) | 4053(4) | 6585(3) | 669(24) | 400(16) | 324(14) | 61(12) | 69(15) | 83(16) |
| H1 ^{c)} | 365(5) | 142(5) | 464(4) | 87(14) | | | | | |
| H2 | 198(6) | 225(5) | 581(4) | 85(15) | | | | | |
| H3 | 283(5) | 417(5) | 738(4) | 92(15) | | | | | |
| H4 | 534(5) | 527(5) | 788(4) | 90(15) | | | | | |
| H5 | 787(4) | 552(5) | 731(3) | 68(12) | | | | | |
| H6 | 958(5) | 474(5) | 616(3) | 74(13) | | | | | |
| H7 | 887(6) | 284(6) | 456(5) | 122(17) | | | | | |
| H8 | 622(5) | 169(5) | 413(4) | 82(13) | | | | | |

^{a)} Definiert nach $\exp\{-2\pi^2(U_{11}h^2a^*2 + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)\}$, für die H-Atome isotrop nach $\exp\{-2\pi^2U/a^2\}$ in Einheiten von 10⁻²⁰ m². - ^{b)} Nur zu 50% besetzt. - ^{c)} Die Numerierung der H-Atome entspricht der der C-Atome, an die sie gebunden sind.

Elementarzelle: Aus der gefundenen Laue-Symmetrie 2/m und den Auslöschungen $h0l$: $h+l \neq 2n$ und $0k0$: $k \neq 2n$ folgt die Raumgruppe $P2_1/n$. Die aus 15 Reflexen verfeinerte Elementarzelle mit

$$\begin{array}{lll} a = 863.0(4) & b = 792.9(6) & c = 1088.5(4) \text{ pm} \\ \beta = 108.48(3)^\circ & Z = 2 & d_c = 1.450 \text{ g cm}^{-3} \end{array}$$

enthält nur zwei Molekeln, so daß ein Symmetriezentrum im Molekül vorhanden sein muß.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50053, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Intensitätsmessung: Im ω -Scan-Modus über $(1 + 0.35 \text{ tg } \Theta)^\circ \pm 25\%$ für die Untergrundmessung wurden insgesamt 2872 Reflexe mit $2^\circ < \Theta < 34^\circ$ mit Mo- K_α -Strahlung (Graphitmonochromator) vermessen. Die variable Meßzeit pro Reflex betrug maximal 90 s. Zu den Verfeinerungen wurden davon nur alle 1411 unabhängigen Reflexe mit $F_o > 4\sigma$ verwandt.

Lösung der Struktur: Die anschließenden Rechnungen wurden an einer TR 440-Rechenanlage des Rechenzentrums der Universität Marburg im Programm-System STRUX⁵⁾ durchgeführt. Nach der üblichen Datenreduktion⁶⁾ konnten die Lagen des Cr-Atoms und von 9 C-Atomen mit „direkten Methoden“ (MULTAN 80⁷⁾) bestimmt werden. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate⁸⁾ unter Einschluß der berechneten Lage des fehlenden C-Atoms und mit isotropen Temperaturfaktoren führte auf einen konventionellen R -Wert von 0.16. Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren ($R = 0.092$) konnten in einer gewichteten Differenz-Fourier-Synthese auch die 8 H-Atome lokalisiert und mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren mitverfeinert werden. Im abschließenden Lauf wurde zudem eine Wichtung der F_o -Werte mit $w = k/\sigma^2$ (σ = Standardabweichung aus der Zählstatistik der Intensitätsmessung, k wurde zu 4.5 verfeinert) vorgenommen. Es resultierten, – bezogen auf 1411 Reflexe –, R -Werte von $R_w = 0.061$ ($R_w = \Sigma \sqrt{w} ||F_o| - |F_c| | / \Sigma \sqrt{w} |F_o|$) bzw. $R_g = 0.055$ ($R_g = \{\Sigma w(|F_o - F_c|)^2 / \Sigma w F_o^{2/3}\}^{1/2}$). Die erhaltenen Atomparameter sind in Tab. 1 aufgeführt.

Diskussion der Struktur: Wie aus Abb. 1 ersichtlich, wurde für **2** nicht, wie aus dem Vorhandensein eines Symmetriezentrums zu erwarten war, die plausible *anti*-Form, sondern die ekliptische *syn*-Anordnung der Naphthalin-Liganden gefunden. Die geforderte Zentrosymmetrie wird hierbei durch eine statistische Besetzung der Chromlage zu 50% erzeugt. Das bedeutet jedoch, daß nur eine gemittelte Struktur der Naphthalin-Liganden erhalten wird, da sich zwei über das Symmetriezentrum gespiegelte Komplexorientierungen, – mit Cr in der „linken“ bzw. in der „rechten“ Molekülhälfte –, überlagern. Aus der vorliegenden Strukturbestimmung läßt sich deshalb die Geometrie von besetztem und leerem „Sandwich-Teil“ nicht getrennt ableiten.

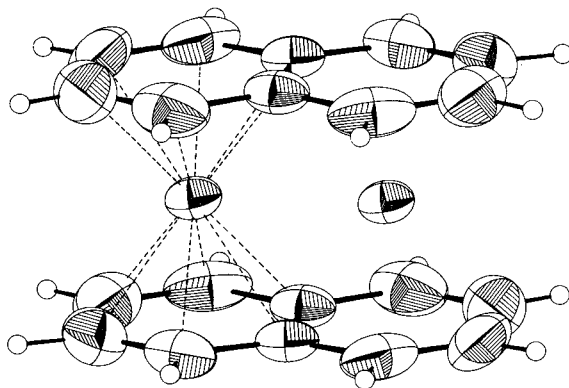


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung³⁷⁾ von Bis(naphthalin)chrom (**2**). „Gemittelte Struktur“ bedingt durch Fehlordnung. Die Atome sind durch 50%-Wahrscheinlichkeits-Schwingungsellipsoide dargestellt, die H-Atome nur als Kugeln mit willkürlichem Radius

Die gemessen daran erstaunlich hohe Qualität der Verfeinerungsergebnisse, insbesondere die nur mäßig überhöhten Temperaturfaktoren der C-Atome und die Lokalisierbarkeit der H-Atome, lassen jedoch den Schluß zu, daß sich sowohl die Geometrie

als auch die Orientierung der Molekülhälften mit bzw. ohne gebundenem Chrom nur sehr wenig unterscheiden können. Diese Aussage wird durch den Befund weitgehender Ähnlichkeit der C–C-Bindungslängen im freien und im koordinierten Ring des Tricarbonyl(η -naphthalin)chroms (**3**)⁹ bestätigt. Verglichen mit freiem Naphthalin (**4**)¹⁰ wird für die Komplexe **2** und **3** nur eine geringfügige Abweichung der C–C-Bindungslängen gefunden. Bemerkenswert erscheint lediglich die deutliche und wohl auch durch die Fehlordnung kaum verfälschte Aufweitung der mittleren Bindung C4a–C8a von 141.0 pm in **4** auf 143.4 pm in **2**. Die Ausrichtung der Schwingungsellipsoide vorwiegend in der Ringebene weist darauf hin, daß sich die Ring-Ring-Abstände von im Mittel 333 pm im besetzten und im leeren Teil des Komplexes sehr ähnlich sein dürften. Eine Überlagerung deutlich verschiedener Inter-Ringabstände wäre mit diesem Erscheinungsbild unvereinbar. Da dieser Effekt von einem tatsächlichen Schwingungsbeitrag, z. B. einer Oszillation der Liganden gegeneinander um die Ring-Cr-Ring-Achse, nicht abzutrennen ist, kann keine detailliertere Diskussion der C–C-Bindungslängen vorgenommen werden.

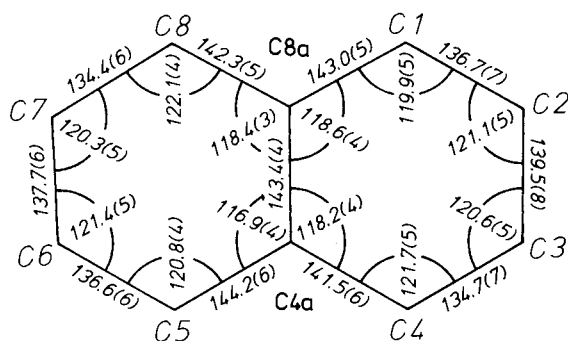


Abb. 2. Bindungslängen und -winkel der Naphthalinliganden (in pm bzw. Grad) für **2**. „Gemittelte“ Werte durch Fehlordnung von „leerer“ und mit Cr besetzter Molekülhälfte

Tab. 2. Vergleich der Cr–C-Abstände für Bis(naphthalin)chrom (**2**) und Tricarbonyl(naphthalin)chrom (**3**)⁹. Alle Standardabweichungen für **2** betragen 0.4 pm

| | 2 | 3 | | 2 | 3 |
|-----------------|-------|-------|---------|-------|-------|
| Cr–C1 | 213.8 | 218.6 | Cr–C7 | 216.8 | |
| Cr–C2 | 214.9 | 219.1 | Cr–C8 | 215.9 | |
| Cr–C3 | 217.3 | 221.3 | Cr–C8a | 219.5 | 230.6 |
| Cr–C4 | 217.9 | 221.4 | Cr–C8a' | 218.2 | |
| Cr–C5 | 215.2 | | Cr–C4a | 220.3 | 233.7 |
| Cr–C6 | 215.6 | | Cr–C4a' | 221.3 | |
| Cr–C-Mittelwert | | | | 217.2 | 224.1 |

Bezüglich der Cr–C-Abstände (Tab. 2) steht – mit den durch die Fehlordnung bedingten Einschränkungen – Bis(naphthalin)chrom mit im Mittel 217.2 pm zwischen Bis(benzol)chrom (Cr–C = 215 pm¹¹) und Tricarbonyl(naphthalin)chrom (Cr–C_{Aren} =

224 pm⁹⁾). Den Cr–C-Abständen ist ferner zu entnehmen, daß das Cr-Atom von der Achse durch die Zentren der beiden π -gebundenen Sechsringe in Richtung der Peripherie der Naphthalin-Liganden verschoben ist. Eine derartige Verschiebung des Zentralatoms „nach außen“ wurde auch im Falle des Bis(indenyl)eisens gefunden¹²⁾. Die enge strukturelle Verwandtschaft von Bis(naphthalin)chrom und Bis(indenyl)eisen spiegelt sich auch in der im Kristall realisierten Konformation bezüglich der Ring-Metall-Ring-Achse wider. In beiden Fällen behält das Stammgerüst seine Konformation bei (Symmetrie D_{6h} für Bis(benzol)chrom bzw. D_{5d} für Ferrocen), und die ankondensierten Benzolringe nehmen Positionen minimalen Abstandes ein. Dies führt zur ekliptischen *syn*-Form für Bis(naphthalin)chrom und zur *gauche*-Form für Bis(indenyl)eisen. Offenbar werden diese Konformationen durch van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den an der Metall-Ligand-Bindung nicht direkt beteiligten aromatischen Ringen stabilisiert. Eine weitere Ähnlichkeit zwischen den beiden π -Komplexen liegt im Auftreten von Fehlordnungen im Kristall.

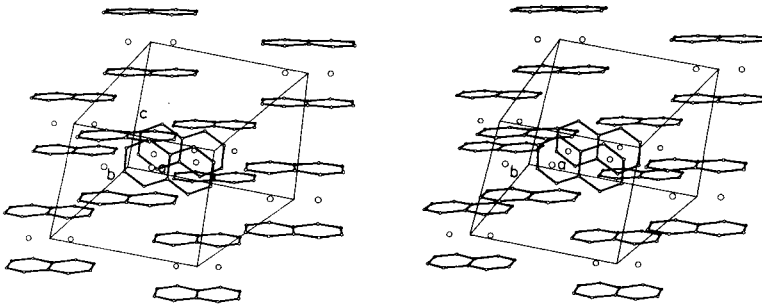


Abb. 3. Stereodarstellung einer Elementarzelle von Bis(naphthalin)chrom (2) mit angrenzenden Bereichen (ohne H-Atome)

Die Packung der Bis(naphthalin)chrom-Moleküle im Kristall entspricht einer raumzentrierten Anordnung (Abb. 3), wobei die zentrierende Einheit mit ihren Ringebenen etwa senkrecht zu denen der Umgebung steht. Inter-molekulare Abstände liegen mit mindestens 367 pm im Bereich von van der Waals-Kontakten. Die statistische Verteilung der Chromatome über linke und rechte Hälften von Naphthalinpaaren erscheint plausibel, da die Gitterenergie im Kristall des unpolaren Moleküls Bis(naphthalin)chrom auf van der Waals-Kräfte zurückzuführen ist, zu denen die zentralen Chromatome keinen wesentlichen Beitrag leisten sollten.

Kernresonanzspektroskopische Untersuchung

Die Aufzeichnung hochaufgelöster Kernresonanzspektren wird für Bis(aren)chrom(0)-Komplexe durch die leicht erfolgende Oxidation zum Bis(aren)chrom(I)-Radikalkation erschwert, welches mit dem Neutralkomplex raschen Elektronenaustausch eingeht, der zur NMR-Linienverbreiterung führt. Dabei verbreitert die Anwesenheit des Kations $\text{Ar}_2\text{Cr(I)}^{+\cdot}$ bereits in einer Konzentration von 10^{-6} M das $^1\text{H-NMR}$ -Signal der Arenprotonen des Neutralkomplexes $\text{Ar}_2\text{Cr(0)}$ bis zur Unbeobachtbarkeit¹³⁾. Daß für den Neu-

tralkomplex ($\eta\text{-C}_{10}\text{H}_8$)₂Cr(0) dennoch NMR-Spektren geringer Linienbreite erhalten werden, ist der Substitutionslabilität^{3,4)} des entsprechenden Radikalkations ($\eta\text{-C}_{10}\text{H}_8$)₂Cr(I)⁺ zu verdanken. So werden die π -gebundenen Naphthalinliganden in ($\eta\text{-C}_{10}\text{H}_8$)₂Cr(I)⁺ rasch solvolytisch vom Zentralmetall abgespalten, und der Elektronenaustausch kommt durch Zerstörung des radikalischen Austauschpartners zum Erliegen.

Das ¹H-NMR Spektrum von ($\eta\text{-C}_{10}\text{H}_8$)₂Cr (2) (Typ AA'BB'XX'YY') ist in Abb. 4 wiedergegeben, die zugehörigen Parameter finden sich, gemeinsam mit den entsprechenden Daten weiterer (η -Naphthalin)metall-Komplexe, in Tab. 3.

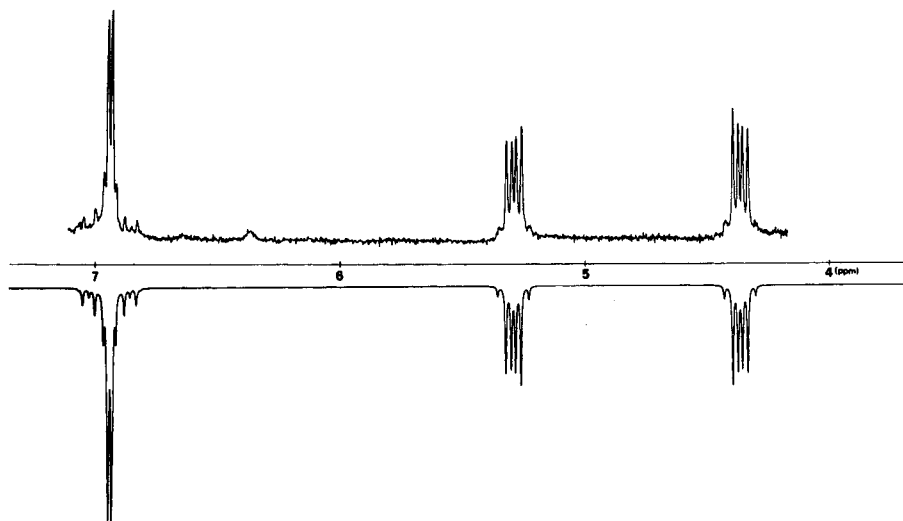


Abb. 4. ¹H-NMR-Spektrum (100 MHz) von Bis(naphthalin)chrom (2) in C₆D₆, T = 333 K

Die Zuordnung der Signalgruppe bei $\delta = 5.28$ (1-, 4-H) wird durch die kleine, nicht aufgelöste Interringkopplung ermöglicht, welche die Komponenten dieser Signalgruppe, relativ zu denen des Signals bei $\delta = 4.37$ (2-, 3-H), geringfügig verbreitert¹⁶⁾. Die charakteristische Änderung bei Übergang von freiem zu π -koordiniertem Naphthalin besteht in einer Verschiebung entsprechender ¹H-NMR-Signale nach höherem Feld und einer Abnahme der Protonenkopplungskonstanten. Als wesentlich für Koordinationsverschiebungen werden vor allem die magnetische Anisotropie der Metall-Aren-Bindung und die Änderung der Elektronendichte im Aren beim Übergang vom freien in den koordinierten Zustand betrachtet^{16,18-24)}. Diese Konzepte können dazu dienen, den Gang der chemischen Verschiebungen der Ringprotonen des Naphthalins in verschiedenen (η -Naphthalin)metall-Komplexen zu deuten. Wie der Gegenüberstellung in Abb. 5 zu entnehmen ist, weisen die δ ¹H-Werte für den koordinierten (A) und den freien Ring (B) qualitativ den gleichen Gang auf, der jedoch für die A-Protonen (1- bis 4-H) wesentlich ausgeprägter ist als für die B-Protonen (5- bis 8-H). Ferner nimmt der Abschirmungsunterschied der α - und β -Protonen des Ringes A mit zunehmender Abschirmung zu, während er für entsprechende Protonen des Ringes B abnimmt.

Tab. 3. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten für Bis(naphthalin)chrom (2) und einige Vergleichsverbindungen. Verschiebungen gegen internes TMS

| Verbindung | $\delta^1\text{H}_i$ | | $J(^1\text{H}_i, ^1\text{H}_j)$ | | $\delta^{13}\text{C}$ | | $J(^{13}\text{C}_i, ^1\text{H}_j)$ | |
|--|----------------------|-------|---------------------------------|-----------------|-----------------------|--------|------------------------------------|-----------------|
| | <i>i</i> | [ppm] | <i>i, j</i> | [Hz] | <i>i</i> | [ppm] | <i>i, j</i> | [Hz] |
| $\text{C}_{10}\text{H}_8^{\text{a}}$ 4 | 1 | 7.67 | 1,2 | 8.3 | 1 | 127.96 | 1,1 | 158.8 |
| | 2 | 7.32 | 1,3 | 1.2 | 2 | 125.88 | 2,2 | 159.4 |
| | | | 1,4 | 0.8 | 4a | 133.55 | 2,4 | 8.4 |
| | | | 2,3 | 6.9 | | | 6,8 | 8.4 |
| (1-4, 4a, 8a- η - C_{10}H_8) $_2\text{Cr}^{\text{b)}$ 2 | 1 | 5.28 | 1,2 | 5.3 | 1 | 74.89 | 1,1 | 167.2 |
| | 2 | 4.37 | 1,3 | 0.8 | 2 | 77.68 | 2,2 | 167.2 |
| | | | 1,4 | 0 | 4a | 89.25 | 2,4 | - ^{e)} |
| | | | 2,3 | 5.2 | | | | |
| | 5 | 6.92 | 5,6 | 8.8 | 5 | 133.95 | 5,5 | 158.1 |
| | 6 | 6.90 | 5,7 | 1.2 | 6 | 123.04 | 6,6 | 159.9 |
| | | | 5,8 | 1.0 | | | 6,8 | 7.9 |
| 6,7 | | | 6.4 | | | | | |
| (1-4, 4a, 8a- η - C_{10}H_8) $\text{Cr}(\text{CO})_3^{\text{c)}$ 3 | 1 | 6.09 | 1,2 | 6.5 | 1 | 90.5 | 1,1 | 171.3 |
| | 2 | 5.48 | 1,3 | 1.0 | 2 | 92.2 | 2,2 | 173.9 |
| | | | 1,4 | 0.2 | 4a | 105.7 | 1,3 | 3.8 |
| | | | 2,3 | 5.5 | | | 2,4 | 7.0 |
| | 5 | 7.53 | 5,6 | 8.5 | 5 | 128.9 | 5,5 | 166.3 |
| | 6 | 7.37 | 5,7 | 1.2 | 6 | 128.7 | 6,6 | 163.6 |
| | | | 5,8 | 0.3 | | | 6,8 | 8.8 |
| 6,7 | | | 6.0 | | | 5,7 | - ^{e)} | |
| [(1-4, 4a, 8a- η - C_{10}H_8) $_2\text{Ru}(\text{PF}_6)_2^{\text{d)}$ 1 | 1 | 7.81 | 1,2 | 6.0 | | | | |
| | 2 | 7.44 | 1,3 | 1.2 | | | | |
| | | | 1,4 | - ^{e)} | | | | |
| | | | 2,3 | 5.4 | | | | |
| | 5 | 8.29 | 5,6 | 8.8 | | | | |
| | 6 | 7.44 | 5,7 | 1.2 | | | | |
| | | | 5,8 | - ^{e)} | | | | |
| 6,7 | | | 6.3 | | | | | |

a) In CCl_4 bei 320 K^{14,15}. — b) In C_6D_6 bei 333 K. — c) In CDCl_3 bei 310 K, $\delta(^{13}\text{C}_{\text{CO}}) = 232.4$; Zuordnung mittels selektiver Protonenkopplung, vgl. hingegen Lit.³¹⁾. — d) In $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ bei 310 K¹⁷⁾. — e) Kopplung nicht aufgelöst.

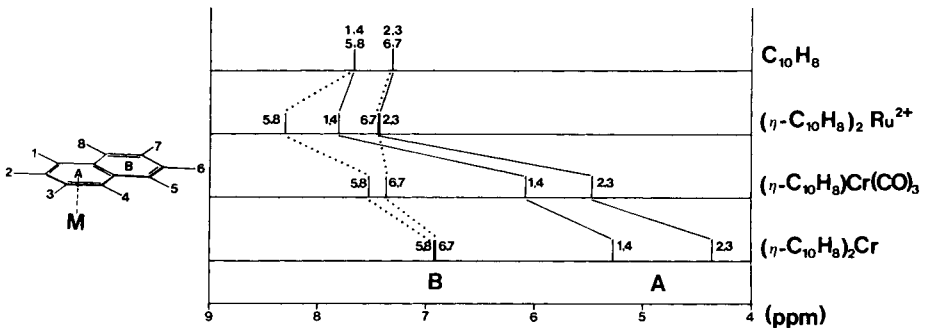


Abb. 5. Gang der $\delta^1\text{H}$ -Werte für Naphthalin (4) und η -Naphthalin in den Komplexen 1^{2+} , 2 und 3. — koordinierter Sechsring (A), ····· freier Sechsring (B)

Der Gang der Verschiebungen $\delta^1\text{H}(1) > \delta^1\text{H}(4) > \delta^1\text{H}(3) > \delta^1\text{H}(2)$ folgt der zu erwartenden Änderung der Ladungsverteilung zwischen den cyclischen Liganden und dem Zentralmetall, wobei die elektronenanziehende $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppierung in **3** zwischen dem formal nullwertigen Zentralmetall in **2** und dem zweiwertigen Zentralmetall in 1^{2+} steht²⁵⁾. Naturgemäß fallen diese Verschiebungen für die Protonen der koordinierten Ringe (A) stärker aus als für die Protonen der freien Ringe (B). Zur Deutung des Abschirmungsunterschiedes der α - und β -Protonen im koordinierten bzw. freien Ring kann das Ringstrommodell herangezogen werden. Während im freien Naphthalin die β -Protonen (2-, 3-, 6-, 7-H) praktisch die gleiche Abschirmung wie die Protonen des Benzols aufweisen, erscheinen die α -Protonen (1-, 4-, 5-, 8-H) relativ zu den β -Protonen um 0.35 ppm tieffeldverschoben, da sie den diamagnetischen Ringströmen beider Sechsringe in stärkerem Maße ausgesetzt sind als die β -Protonen. Nimmt man an, daß der Übergang eines Arens vom freien in den koordinierten Zustand mit einer „Störung des Ringstroms“ verbunden ist²⁶⁾, so lassen sich die beobachteten Abschirmungsunterschiede zwanglos erklären, indem für **2** die α -Protonen des Ringes A relativ zu den β -Protonen stark entschirmt werden, weil der Ring A dem ungestörten Ringstrom des Ringes B ausgesetzt ist. Umgekehrt führt die Störung des Ringstroms in A zu einer weitgehenden Angleichung der Abschirmung für die Protonen in Ring B²⁸⁾. Dies wird in abgeschwächtem Maße auch für **3** beobachtet. Die starke Tieffeldverschiebung der Protonen 5-, 8-H in 1^{2+} ist möglicherweise auf den induktiven Effekt des Zentralions Ru^{2+} zurückzuführen, der aufgrund unterschiedlicher Abstände auf die α -Protonen des freien Ringes stärker wirkt als auf die β -Protonen.

Wie aus Tab. 3 ersichtlich, nehmen die H,H-Kopplungskonstanten bei π -Koordination des Naphthalins an ein Metall ab. Dieser Effekt wirkt sich für $^3J_{1,2}$ stärker aus als für $^3J_{2,3}$, so daß die Beträge dieser Kopplungskonstanten sich für **3** einander annähern und für **2** fast übereinstimmen. Parallel zur Angleichung der Kopplungskonstanten $^3J_{1,2}$ und $^3J_{2,3}$ beim Gang von **4** über **3** und **2** erfolgt eine Annäherung der Bindungslängen C(1)–C(2) bzw. C(2)–C(3) (vgl. Lit.^{9,10)} sowie Abb. 2). Eine Deutung der beobachteten Abnahme der H,H-Kopplungskonstanten auf der Grundlage unterschiedlicher C–C-Bindungslängen in freiem und komplexgebundenem Naphthalin läßt sich jedoch nicht geben, da die mittleren C–C-Bindungslängen für freies und koordiniertes Naphthalin nur unwesentlich differieren. Offenbar ist das Zentralmetall auf direkte Weise in die Argumentation mit einzubeziehen. Hinweise darauf, wie dies geschehen kann, sind dem ESR-Spektrum des Bis(benzol)chrom(I)⁺-Radikalkations zu entnehmen^{29,30)}, zu dessen ¹H-Hyperfeinstruktur direkte σ -Spindelokalisation $\text{Cr}(3d_{z^2}) \rightarrow \text{Aren}(\sigma, a_{1g})$ beiträgt. Eine derartige σ -Wechselwirkung von Metallorbitalen mit dem Bindungsgerüst des koordinierten Arens ist durch partiellen Übergang von sp^2 - nach sp^3 -Hybridisierung für die Ringkohlenstoffatome zu beschreiben und könnte eine Erklärung für die Abnahme der ¹H-NMR-Kopplungskonstanten liefern.

Das protonengekoppelte ¹³C-NMR-Spektrum von **2** zeigt Abb. 6, die spektroskopischen Parameter sind in Tab. 3 aufgeführt.

Die Zuordnung der Signale für die Atome C(1)–C(4) des komplexierten Ringes erfolgte durch selektive Protonenentkopplung. Die Brückenkopfpositionen C(4a), (8a) geben sich durch die geringe Intensität des Signals zu erkennen. Für C(5)–C(8) des

freien Ringes in **2** ist eine Zuordnung mittels selektiver Protonenkopplung nicht möglich, da sich die $\delta^1\text{H}$ -Werte der entsprechenden Protonen nur geringfügig unterscheiden (vgl. Tab. 3). Die Zuordnung kann jedoch mit Hilfe der vicinalen *trans*-Kopplung $^3J(^{13}\text{C}^{\text{C}}\text{C}^{\text{H}})$ getroffen werden. Eine derartige Feinaufspaltung wird nur für die beiden um $\delta^{13}\text{C} = 123$ ppm zentrierten Signale beobachtet (Abb. 6), sie kann auf die Kopplungswege $\text{C}(5)\text{C}(6)\text{C}(7)\text{H}(7)$ oder $\text{C}(6)\text{C}(7)\text{C}(8)\text{H}(8)$ zurückzuführen sein, die sich in der Natur der zentralen Bindung, $\text{C}(6) - \text{C}(7)$ bzw. $\text{C}(7) - \text{C}(8)$ unterscheiden. Vicinale *trans*-Kopplungskonstanten $^3J(^{13}\text{C}^{\text{C}}\text{C}^{\text{H}})$ korrelieren mit der zentralen π -Bindungsordnung³³. Da die π -Bindungsordnung im Naphthalin für $\text{C}(5) - \text{C}(6)$ und $\text{C}(7) - \text{C}(8)$ größer ist als für $\text{C}(6) - \text{C}(7)$ und die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen an **2** und **3** darauf hindeuten, daß dies auch für π -koordiniertes Naphthalin gilt, ist es plausibel, die beobachtete Kopplung $^3J(^{13}\text{C}^{\text{C}}\text{C}^{\text{H}})$ dem Weg $\text{C}(6)\text{C}(7)\text{C}(8)\text{H}(8)$ zuzuschreiben. Daraus folgt die Zuordnung $\delta^{13}\text{C} = 123.04$ ppm für $\text{C}(6), (7)$, $\delta^{13}\text{C} = 133.95$ ppm für $\text{C}(5), (8)$.

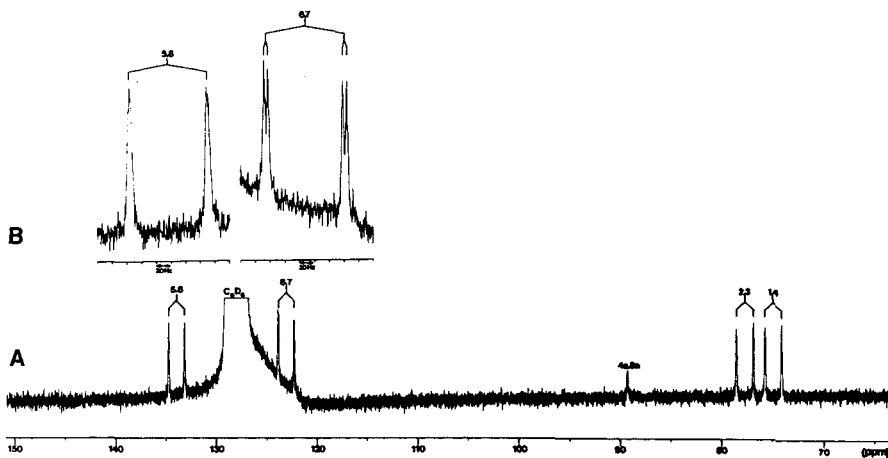


Abb. 6. Protonenkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum (100.6 MHz) von Bis(naphthalin)chrom (**2**) in C_6D_6 , $T = 333$ K.

A Übersichtsspektrum B ppm-Skala gespreizt

Die komplexe Bindung des Naphthalins führt, ähnlich wie im Falle der ^1H -Resonanzsignale, auch für die ^{13}C -Resonanzsignale zu einer Hochfeldverschiebung. Im Gegensatz zu den ^1H -NMR-Daten ist jedoch im ^{13}C -NMR-Spektrum die relative Abschirmung der α - bzw. β -C-Atome von **2** für den koordinierten und den freien Teil des Naphthalins unterschiedlich: im freien Ring B sind die β -C-Atome stärker abgeschirmt als die α -C-Atome, im koordinierten Ring A dagegen erscheinen die Signale der α -C-Atome bei höherem Feld als die der β -C-Atome (vgl. Abb. 7). Der gleiche Effekt wird auch für **3** beobachtet. Betrag und Richtung der ^{13}C -NMR-Koordinationsverschiebung sind Gegenstand zahlreicher Diskussionen gewesen, ohne daß es gelungen wäre, das gesamte Datenmaterial auf der Grundlage eines der möglichen Verursacher alleine quantitativ zu interpretieren³⁴. Für qualitative Diskussionen des Trends der chemischen

Verschiebungen innerhalb einer Klasse verwandter Verbindungen eignet sich jedoch die Beziehung³²⁾

$$\Delta \delta^{13}\text{C} = 100 \Delta Q_{\pi} + 67 \Delta Q_{\sigma} - 76 \Delta P,$$

in der ΔQ_{π} und ΔQ_{σ} Änderungen von π - bzw. σ -Elektronendichten an den betreffenden C-Atomen bedeuten und ΔP die Änderung der Summe der π -Bindungsordnungen an diesen C-Atomen darstellt. Wie aus ESCA-Untersuchungen an Bis(aren)chrom(0)-Komplexen folgt, liegt in diesen Verbindungen die Polarisierung $\text{Cr}^{2\delta+}(\text{Ar}^{\delta-})_2$ vor³⁵⁾. Diese Ladungsverteilung resultiert aus der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Cr und C sowie einem $\text{Cr} \rightarrow \text{Aren}(\pi^*)$ -Rückbindungsanteil, der gegenüber dem Anteil $\text{Cr} \leftarrow \text{Aren}(\pi)$ überwiegt. Somit ist der Übergang eines Arens vom freien in den koordinierten Zustand von den Änderungen $\Delta Q_{\pi} > 0$, $\Delta Q_{\sigma} > 0$ und $\Delta P < 0$ begleitet, die gemäß obiger Beziehung gleichsinnig zur Koordinationsverschiebung $\Delta \delta^{13}\text{C}$ nach höherem Feld beitragen.

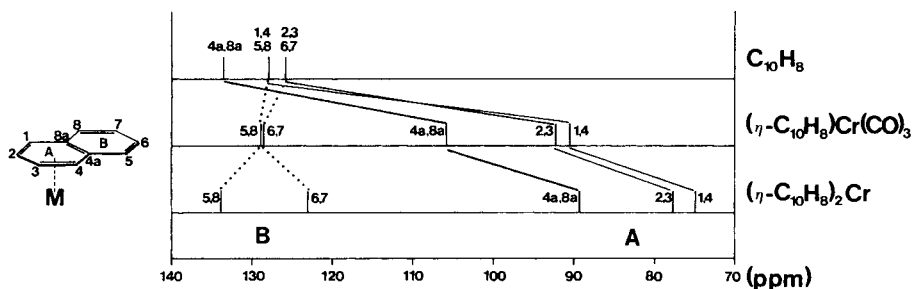


Abb. 7. Gang der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Naphthalin (4) und η -Naphthalin in den Komplexen 1^{2+} , 2 und 3
 — koordinierter Sechsring A, freier Sechsring B

An π -Komplexen monocyclischer Arene wurde beobachtet, daß die Koordination des Chroms an ein Aren ^{13}C , ^1H -Nah- und -Fernkopplungen unterschiedlich beeinflusst³⁶⁾, indem hierbei $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ zunimmt und $^3J(^{13}\text{CCC}^1\text{H})$ abnimmt. Dies trifft auch auf 2 zu. Zur Zunahme von $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ trägt wohl, wie auch zur Hochfeldverschiebung $\Delta \delta^{13}\text{C}$, die Erhöhung der Ladungsdichte an dem entsprechenden C-Atom bei. Hierbei ist bemerkenswert, daß für 2 der Quotient $\Delta \delta^{13}\text{C}/^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 7 \pm 1$ nahezu konstant ist (vgl. Daten in Tab. 3). Die Abnahme der vicinalen *trans*-Kopplung $^3J(^{13}\text{CCC}^1\text{H})$ hingegen ist in Einklang mit einer die Komplexbildung begleitenden geringfügigen Abnahme der C-C- π -Bindungsordnung. Diese sollte für C-C-Bindungen im koordinierten Sechsring A stärker ausfallen als für solche im freien Sechsring B. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die Fernkopplung $^3J(^{13}\text{CCC}^1\text{H})$ im Spektrum von 2 nur für den freien Ring B aufgelöst wird.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit. Unser Dank gebührt auch den Herren G. Häde und A. Mbonimana für die Aufnahme der NMR Spektren.

Experimenteller Teil

Die Darstellung von Bis(naphthalin)chrom (2) erfolgte über Metallatom-Ligand-Cokondensation wie bereits beschrieben³⁾. – ¹H-NMR-Messungen: Gerät Varian XL-100 (100.1 MHz). – ¹³C-NMR-Spektren: Gerät Bruker WH-400 (100.6 MHz). Als Standard diente jeweils das Signal des Lösungsmittels. Die Spektrensimulationen wurden mit dem Programm LAOCOON3 auf der TR 440-Rechenanlage des Rechenzentrums der Universität Marburg und mit dem Programm PANIC auf der ASPEKT 2000-Recheneinheit des WH-400 durchgeführt.

- 1) XIV. Mitteil.: Ch. Elschenbroich und J. Heck, *Angew. Chem.* **93**, 278 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 267 (1981).
- 2) E. O. Fischer, Ch. Elschenbroich und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **7**, 481 (1967).
- 3) Ch. Elschenbroich und R. Möckel, *Angew. Chem.* **89**, 908 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 870 (1977).
- 4) E. P. Kündig und P. L. Timms, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 912; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 991.
- 5) R. Schmidt und W. Massa, STRUX, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Marburg 1979.
- 6) U. Müller, R. Schmidt und W. Massa, CADLP, Programm zur LP-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg 1979.
- 7) P. Main, MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, York 1980.
- 8) G. M. Sheldrick, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- 9) V. Kunz und W. Nowacki, *Helv. Chim. Acta* **50**, 1052 (1967).
- 10) D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* **10**, 504 (1957).
- 11) E. Keulen und F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **5**, 490 (1966).
- 12) J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **11**, 355 (1958).
- 13) Ch. Elschenbroich und U. Zenneck, *J. Organomet. Chem.* **160**, 125 (1978).
- 14) M. A. Cooper und S. L. Manatt, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6325 (1969).
- 15) J. B. Pawliczek und H. Günther, *Tetrahedron* **26**, 1755 (1970).
- 16) B. Deubzer, H. P. Fritz, C. G. Kreiter und K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **7**, 289 (1967).
- 17) E. O. Fischer, Ch. Elschenbroich und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **7**, 481 (1967).
- 18) M. L. Maddox, S. L. Stafford und H. D. Kaesz, *Adv. Organomet. Chem.* **3**, 1 (1965).
- 19) B. Deubzer, E. O. Fischer, H. P. Fritz, C. G. Kreiter, N. Kriebitzsch, H. D. Simmons jr. und B. R. Willeford jr., *Chem. Ber.* **100**, 3084 (1967).
- 20) A. Mangini und F. Taddei, *Inorg. Chim. Acta* **2**, 8 (1968).
- 21) E. V. Emanuel und E. W. Randall, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 3002.
- 22) T. B. Brill und A. J. Kotlar, *Inorg. Chem.* **13**, 470 (1974).
- 23) V. Graves und J. J. Lagowsky, *J. Organomet. Chem.* **120**, 397 (1976).
- 24) E. Langer und H. Lehner, *J. Organomet. Chem.* **173**, 47 (1979).
- 25) Ch. Elschenbroich und F. Gerson, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3556 (1975). Im Falle von Bis(aren)-metall-Komplexen monocyclischer Liganden wird sogar eine lineare Korrelation zwischen der auf die Zahl der Ringprotonen normierten Ladung und der ¹H-NMR-Verschiebung beobachtet (vgl. auch Lit.²²⁾).
- 26) Die „Störung des Ringstroms“ könnte etwa darin bestehen, daß Elektronen aus cyclisch konjugierten π -Orbitalen des freien Arens bei der Komplexbildung in den Bereich zwischen η -Aren und Zentralmetall verschoben werden. Hierdurch würde der Abstand R der Ringprotonen vom Zentrum des Ringstroms vergrößert und gemäß $\Delta\sigma = -(e^2r^2/2m_e c^2 R^3)^{27)}$ ergäbe sich eine Hochfeldverschiebung. Da das Ringstrommodell für die Tieffeldverschiebung $\Delta\delta$ des Benzols, relativ zum fiktiven Cyclohexatrien, einen Wert von +1.75 ppm liefert, die Protonen in $(C_6H_6)_2Cr$ relativ zu freiem Benzol jedoch 3.23 ppm hochfeldverschoben erscheinen, ist die „Störung des Ringstroms“ sicher nicht der einzige Grund für die charakteristische Koordinationsverschiebung π -gebundener Arene.
- 27) H. J. Bernstein, W. G. Schneider und J. A. Pople, *Proc. Roy. Soc.* **35**, 515 (1956); R. McWeeny, *Mol. Phys.* **1**, 311 (1958); C. E. Johnson und F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.* **29**, 1012 (1958); H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1973.

- 28) Analoge Betrachtungen können auch für Bis(η^5 -indenyl)eisen angestellt werden, dessen ^1H -NMR-Spektrum für die Protonen des ankondensierten Benzolringes ein Singulett ($\delta = 6.98$) aufweist. *R. B. King* und *M. B. Bisnette*, *Inorg. Chem.* **3**, 796 (1964).
- 29) *R. Prins* und *F. J. Reinders*, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 45 (1969).
- 30) *Ch. Elschenbroich*, *R. Möckel*, *U. Zenneck* und *D. W. Clack*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 1008 (1979).
- 31) *F. Coletta*, *A. Gambaro*, *G. Rigatti* und *A. Venzo*, *Spectrosc. Lett.* **10**, 971 (1977).
- 32) *T. D. Alger*, *D. M. Grant* und *E. G. Paul*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5397 (1966); *R. S. Ozubko*, *G. W. Buchanan* und *I. C. P. Smith*, *Can. J. Chem.* **52**, 2493 (1974); *W. Storek*, *J. Sauer* und *R. Stöffer*, *Z. Naturforsch., Teil A* **34**, 1334 (1979).
- 33) *H. Seel*, *R. Aydin* und *H. Günther*, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 353 (1978).
- 34) *R. B. King* und *M. B. Bisnette*, *Inorg. Chem.* **3**, 796 (1964); *H. L. Retcovsky*, *E. N. Fraenkel* und *H. S. Gutowsky*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2711 (1966); *G. M. Bodner*, *B. N. Storhoff* und *L. J. Todd*, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1530; *L. F. Farnell*, *E. W. Randall* und *E. Rosenberg*, ebenda **1971**, 1078; *O. A. Gansow*, *A. R. Burke* und *G. N. LaMar*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 456; *M. H. Chisholm*, *H. C. Clark*, *L. E. Manzer* und *J. B. Stothers*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5087 (1972); *B. E. Mann*, *Adv. Organomet. Chem.* **12**, 135 (1974); *D. J. Thoennes*, *C. L. Wilkins* und *W. H. Trahanovsky*, *J. Magn. Reson.* **13**, 18 (1974); *J. Evans* und *J. Norton*, *Inorg. Chem.* **13**, 3042 (1974); *M. H. Chisholm* und *S. Godleski*, *Prog. Inorg. Chem.* **20**, 299 (1976); *V. Graves* und *J. J. Lagowski*, *Inorg. Chem.* **15**, 577 (1976); *D. A. Brown*, *J. P. Chester*, *N. J. Fitzpatrick* und *I. J. King*, *Inorg. Chem.* **16**, 2497 (1977).
- 35) *H. Binder* und *Ch. Elschenbroich*, *Angew. Chem.* **85**, 665 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 659 (1973); *J. A. Connor*, *L. M. R. Derrick* und *I. H. Hillier*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **70**, 941 (1974).
- 36) *R. Aydin*, *H. Günther*, *J. Runsink*, *H. Schmickler* und *H. Seel*, *Org. Magn. Reson.* **13**, 210 (1980).
- 37) *C. K. Johnson*, ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structures Illustrations, ORNL 1965.

[172/81]