

Chem. Ber. 117, 23 – 41 (1984)

Metall- $\pi$ -Komplexe von Benzolderivaten, XIX<sup>1)</sup>**Intramolekularer Ligand-Ligand-Elektronentransfer in paramagnetischen Bis( $\eta^6$ -aren)chrom-Komplexanionen***Christoph Elschenbroich*<sup>\*a</sup>, *Edgar Bilger*<sup>a</sup>, *Jürgen Heck*<sup>a</sup>, *Felix Stohler*<sup>a</sup> und *Josef Heinzer*<sup>b</sup>Fachbereich Chemie der Universität Marburg<sup>a</sup>,  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn, undLaboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule<sup>b</sup>,  
Rämistraße, CH-8092 Zürich

Eingegangen am 11. März 1983

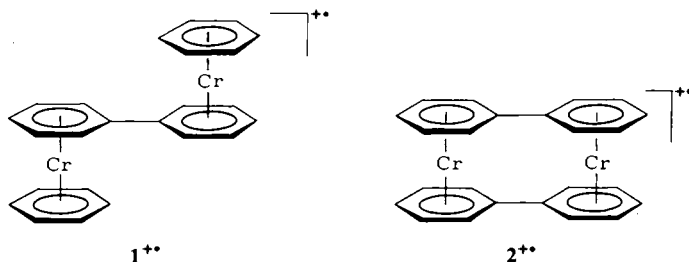
Zwei Reihen aroylsubstituierter Derivate  $(\text{RCO-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}$  und  $(\text{RCO-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$  wurden dargestellt:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  (**6**, **9**);  $\text{R} = 4\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$  (**7**, **10**);  $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$  (**8**, **11**);  $\text{R} = 4\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4$  (**12**, **14**);  $\text{R} = 4\text{-NC}_5\text{H}_4(\text{pyridyl})$  (**13**, **15**). Diese wurden mit Kalium in Dimethoxyethan sowie elektrochemisch zu ihren Radikal-anionen reduziert. Die mittels cyclischer Voltammetrie bestimmten Reduktionspotentiale werden mitgeteilt und die ESR-Spektren in flüssiger Lösung zugeordnet. Während das ungepaarte Elektron im Falle der Radikal-anionen monosubstituierter Derivate  $6^{\cdot-}$ ,  $7^{\cdot-}$ ,  $8^{\cdot-}$ ,  $12^{\cdot-}$  und  $13^{\cdot-}$  notwendigerweise auf einem Liganden lokalisiert ist, zeigen die Radikal-anionen der disubstituierten Komplexe  $9^{\cdot-}$ ,  $10^{\cdot-}$ ,  $11^{\cdot-}$ ,  $14^{\cdot-}$  und  $15^{\cdot-}$  abgestuftes Verhalten. Die Analyse der Hyperfeinstruktur in den ESR-Spektren zeigt, daß für  $15^{\cdot-}$  der intramolekulare Elektronentransfer (ET) langsam erfolgt und die Austauschgeschwindigkeit  $v_{\text{ET}}$  in der Reihenfolge  $15^{\cdot-}$  ( $v_{\text{ET}} < 10^7 \text{ s}^{-1}$ )  $< 14^{\cdot-}$  ( $3.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ )  $< 11^{\cdot-}$   $< 9^{\cdot-}$   $< 10^{\cdot-}$  ( $5.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ) zunimmt. In den Radikal-anionen  $22^{\cdot-}$ ,  $23^{\cdot-}$  und  $24^{\cdot-}$  von Trimethylsilyl-Derivaten des Bis(benzol)chroms erfolgt der ET auf der ESR-Zeitskala rasch ( $v_{\text{ET}} > 10^9 \text{ s}^{-1}$ ).

**Metall  $\pi$ -Complexes of Benzene Derivatives, XIX<sup>1)</sup>****Intramolecular Ligand-Ligand Electron Transfer in Paramagnetic Bis( $\eta^6$ -arene)chromium Complex Anions**

Two series of aroyl-substituted bis( $\eta^6$ -arene)chromium derivatives  $(\text{RCO-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}$  and  $(\text{RCO-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$  were prepared:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  (**6**, **9**);  $\text{R} = 4\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$  (**7**, **10**);  $\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$  (**8**, **11**);  $\text{R} = 4\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4$  (**12**, **14**);  $\text{R} = 4\text{-NC}_5\text{H}_4(\text{pyridyl})$  (**13**, **15**). These complexes were reduced to their radical anions by potassium in dimethoxyethane as well as by electrochemical methods. Reduction potentials obtained via cyclic voltammetry are reported and the ESR spectra of the radical anions in fluid solution are assigned. Whereas in the case of the radical anions of the monosubstituted derivatives  $6^{\cdot-}$ ,  $7^{\cdot-}$ ,  $8^{\cdot-}$ ,  $12^{\cdot-}$ , and  $13^{\cdot-}$  the unpaired electron necessarily is localized on one ligand, the radical anions of the disubstituted complexes  $9^{\cdot-}$ ,  $10^{\cdot-}$ ,  $11^{\cdot-}$ ,  $14^{\cdot-}$ , and  $15^{\cdot-}$  display diversified behavior. The ligand hyperfine structure in the ESR spectra reveals, that for  $15^{\cdot-}$  intramolecular electron transfer (ET) is slow on the ESR time scale. The transfer rate  $v_{\text{ET}}$  increases in the sequence  $15^{\cdot-}$  ( $v_{\text{ET}} < 10^7 \text{ s}^{-1}$ )  $< 14^{\cdot-}$  ( $3.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ )  $< 11^{\cdot-}$

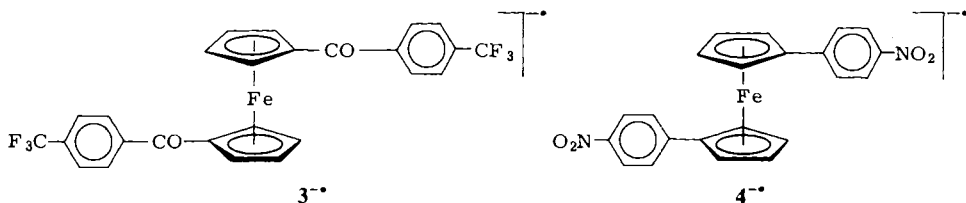
$< 9^- \cdot < 10^- \cdot (5.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1})$ . The radical anions  $[\text{Me}_3\text{Si}-\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5]_2\text{Cr}^- \cdot$  ( $22^- \cdot$ ),  $[1,4\text{-}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4]_2\text{Cr}^- \cdot$  ( $23^- \cdot$ ), and  $[1,3,5\text{-}(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3]_2\text{Cr}^- \cdot$  ( $24^- \cdot$ ) exhibit intramolecular ET which is fast on the ESR time scale ( $\nu_{\text{ET}} > 10^9 \text{ s}^{-1}$ ).

In den paramagnetischen Intersandwich-Kationen  $\mu\text{-}(\eta^6\text{:}\eta^6\text{-Biphenyl})\text{-bis}[(\eta^6\text{-benzol})\text{chrom}]^{+\cdot}$  ( $1^{+\cdot}$ ) und  $\text{Bis}[\mu\text{-}(\eta^6\text{:}\eta^6\text{-biphenyl})]\text{-dichrom}^{+\cdot}$  ( $2^{+\cdot}$ ) erfolgt in Lösung der Elektronentransfer (ET) zwischen beiden Molekülhälften rasch auf der ESR-Zeitskala<sup>2)</sup>.



Aus experimentellen<sup>3)</sup> sowie aus theoretischen<sup>4)</sup> Arbeiten folgt, daß das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) in  $\text{Bis}(\eta^6\text{-benzol})\text{chrom}$  (**5**) fast ausschließlich  $\text{Cr}(3d_{z^2})$ -Charakter besitzt. Somit kann der intramolekulare Elektronentransfer in den Zweikernkomplexkationen  $1^{+\cdot}$  und  $2^{+\cdot}$  als reversible Elektronenübertragung  $\text{Metall}(d^6)\text{-Ligand-Metall}(d^5)^{+\cdot} \rightleftharpoons \text{Metall}(d^5)^{+\cdot}\text{-Ligand-Metall}(d^6)$  beschrieben werden, die mit einer Geschwindigkeitskonstanten  $k > 10^8 \text{ s}^{-1}$  abläuft und dem Elektronenübertragungsschritt in „inner sphere“-Redoxreaktionen entspricht. Hierzu komplementär wäre ein Komplexradikalanion, in dem das ungepaarte Elektron ein Ligandenorbital besetzt, so daß nach der Geschwindigkeit des Elektronentransferprozesses<sup>5)</sup>  $\text{Ligand}^- \cdot\text{-Metall}(d^6)\text{-Ligand} = \text{Ligand-Metall}(d^6)\text{-Ligand}^- \cdot$  zu fragen wäre. Quantenchemische Rechnungen<sup>4)</sup> schreiben dem tiefsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) für **5** zwar beträchtlichen  $\pi$ -Ligandencharakter zu, eine Reduktion zum Radikalanion  $5^- \cdot$  ist bislang jedoch weder mittels chemischer noch durch elektrochemische Methoden gelungen\*). Wir haben nun einige neue Derivate des  $\text{Bis}(\text{benzol})\text{chroms}$  dargestellt, die Elektronen-affine Gruppen tragen und magnetische Kerne enthalten (N, F), deren charakteristische Hyperfeinaufspaltungsmuster in den ESR-Spektren der Radikalationen eine Entscheidung zwischen den Grenzfällen „lokalisiert“ und „delokalisiert“ ermöglichen sollten<sup>6)</sup>. Die Bearbeitung dieser Fragestellung hatte in der Ferrocenchemie für die Substituenten 4-(Trifluormethyl)benzoyl und 4-Nitrophenyl zu unterschiedlichen Ergebnissen geführt. Während im Falle des 1,1'-Bis[4-(trifluormethyl)benzoyl]ferrocen $^- \cdot$ -Radikalanions ( $3^- \cdot$ ) aus dem ESR-Spektrum auf raschen intramolekularen Elektronentransfer zwischen den beiden Liganden geschlossen wurde<sup>7)</sup>, soll das Fe-Atom im Radikalanion 1,1'-Bis(4-nitrophenyl)ferrocen $^- \cdot$  ( $4^- \cdot$ ) eine effektive elektronische Konjugation zwischen den beiden Ringen verhindern<sup>8)</sup>.

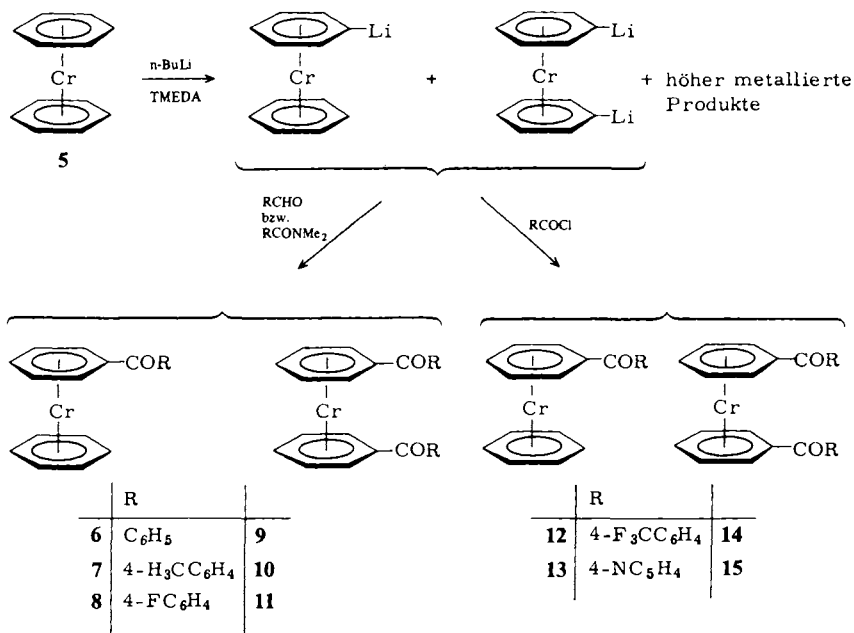
\*) Zusatz bei der Korrektur (30. 9. 1983): Wie wir unterdessen fanden, läßt sich **5** in Gegenwart von Dicyclohexyl-18-krone-6 mit Kalium in Dimethoxyethan zum Radikalanion  $5^- \cdot$  reduzieren.



Aufgrund des negativen Reduktionspotentials des Bis(benzol)chroms ( $-0.75$  V in DMF gegen gesätt. Kalomelektrode für den Vorgang  $5^{+} + e^{-} \rightarrow 5$ ) dürften Nitrogruppen und das Zentralmetall Cr in der Oxidationsstufe 0 nebeneinander nicht stabil sein. Wir haben daher Aroylgruppen  $4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{CO}$ , deren Elektronenaffinität durch Variation von X ( $\text{CH}_3$ , H, F,  $\text{CF}_3$ ) modifiziert werden kann, sowie den 4-Pyridincarbonylrest in **5** eingeführt. Daneben sollen auch Trimethylsilyl-Derivate<sup>9)</sup> des Bis(benzol)chroms in die Untersuchung miteinbezogen werden, denn als  $\pi$ -Akzeptorgruppe stabilisiert der Trimethylsilylrest aromatische Radikalanionen<sup>10,11)</sup>.

## Ergebnisse

Die Darstellung der Aroylderivate des Bis( $\eta$ -benzol)chroms (**5**) erfolgte durch dessen Metallierung mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin (TMEDA)<sup>12)</sup> und Folgereaktionen mit entsprechenden Synthetonen.



Während sich zur Synthese der Komplexe **6**–**11** als Carbonylkomponenten Aldehyde am besten bewährten, erwies sich in der Darstellung der Derivate **12**–**15** die Ver-

wendung der jeweiligen Säurechloride als günstig. Der Ersatz des Aldehyds durch das entsprechende Säureamid führte bei der Synthese der Komplexe 6–11 zu einem höheren Anteil an Disubstitutionsprodukten 9–11 relativ zu den Monosubstitutionsprodukten 6–8. So variierte das Verhältnis der isolierten Komplexe 6:9 in Abhängigkeit von der eingesetzten Carbonylkomponente zwischen 1:10 (*N,N*-Dimethylbenzamid), 1:1 (Benzaldehyd) und 2:1 (Benzoylchlorid). Eine bewährte Methode der Abtrennung organischer, nicht komplexer Anteile aus dem Reaktionsgemisch basiert auf der reversiblen Redoxreaktion



Im Falle der Komplexe 14 und 15, in denen die beiden  $\pi$ -gebundenen Ringe stark elektronenziehende Gruppen tragen, ist dieses Verfahren jedoch ungeeignet, denn die Komplexkationen erwiesen sich in wäßriger Lösung als außerordentlich substitutionslabil. Zwar nimmt die Oxidationsempfindlichkeit der Neutralkomplexe mit zunehmend elektronenziehendem Charakter der Substituenten ab<sup>13,14</sup>), jedoch steigt die Tendenz zur Spaltung der Metall-Ligand-Bindung auf der Stufe der Komplexkationen, besonders an Licht, drastisch an. So führt Lichteinwirkung auf eine unter Lichtausschluß bereitete wäßrige Lösung des Radikalkations  $11^{+\cdot}$  zum raschen Verschwinden des zugehörigen ESR-Signals. Dieses Verhalten beruht wohl auf der Verringerung der Elektronendichte auf dem Zentralmetall elektronenziehend substituierter Bis(aren)chrom-Komplexe, welche den nucleophilen Angriff von Wassermolekülen erleichtert. Eine Metall  $\rightarrow$  Ligand-Charge-Transfer-Anregung sollte diese Elektronenverarmung am Zentralmetall noch steigern und macht die Lichtempfindlichkeit plausibel. Jedenfalls hat die Auftrennung des nach Metallierung und Folgereaktion vorliegenden komplizierten Produktgemisches im Falle der Komplexe stark elektronenziehend substituierter Arene unter Umgehung der Komplexkationstufe und unter Beschränkung auf chromatographische Trennungen der Neutralkomplexe zu erfolgen. Eine Anwendung der Metallatom-Ligand-Cokondensation zur Synthese von  $\pi$ -Komplexen aromatischer Ketone verbietet sich wegen der durch Chromatome bewirkten Desoxygenierung, die für Ketone<sup>1)</sup> im Gegensatz zu Estern<sup>14)</sup> als potentiellen Liganden im Vordergrund steht.

Die Komplexe 6–15 lassen sich sowohl chemisch (Na, K in Ethern) als auch elektrochemisch (Elektrolyse *intra muros*) zu den Radikalanionen  $6^{\cdot-}$ – $15^{\cdot-}$  reduzieren. Die entsprechenden voltammetrisch bestimmten Reduktionspotentiale sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1. Reduktionspotentiale<sup>a)</sup> der freien Liganden  $\text{RCOC}_6\text{H}_5(\text{L})$  sowie der Komplexe  $(\text{RCO}-\eta\text{-C}_6\text{H}_5)(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{M})$  und  $(\text{RCO}-\eta\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{D})$ , bestimmt mittels Cyclovoltammetrie<sup>b)</sup>

R	L	M	D
4- $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$	-1.80	-1.97 (7)	-1.77 (10)
$\text{C}_6\text{H}_5$	-1.76 <sup>c)</sup>	-1.92 (6)	-1.75 (9)
4- $\text{FC}_6\text{H}_4$	-1.71	-1.93 (8)	-1.73 (11)
4- $\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4$	-1.54	-1.65 (12)	-1.51 (14)
4- $\text{NC}_5\text{H}_4$ <sup>d)</sup>	-1.43	-1.61 (13)	-1.45 (15)

<sup>a)</sup> Formale Elektrodenpotentiale  $E^0$  (V) an der Pt-Elektrode. – <sup>b)</sup>  $10^{-3}$  M in Dimethylformamid, 0.1 M (*n*-Bu)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, gegen gesätt. SCE. – <sup>c)</sup> Gleichstrompolarographisch bestimmt,  $E_{1/2}$  (V). –

<sup>d)</sup> 4-Pyridyl.

Wie in Abb. 1 graphisch dargestellt ist, wird eine lineare Korrelation<sup>15)</sup>

$$\Delta E_{1/2} = -\frac{2.302 RT}{nF} \rho \cdot \sigma = \rho' \cdot \sigma$$

zwischen den Reduktionspotentialen und den Hammett-Parametern  $\sigma_p$  der Substituenten annähernd erfüllt.

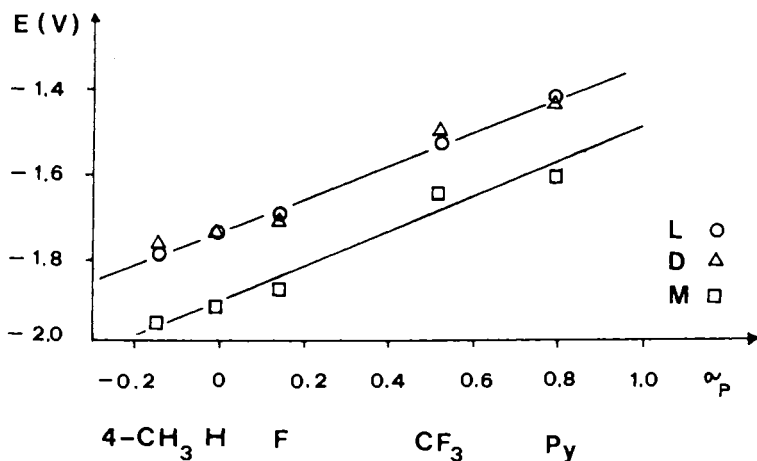


Abb. 1. Korrelation der Reduktionspotentiale mit den Hammett-Parametern  $\sigma_p$  für mono- und diarylsubstituierte Derivate des Bis(benzyl)chroms,  $(\text{RCO}-\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}$  (M) und  $(\text{RCO}-\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$  (D).  $\sigma_p$ -Werte vgl. Lit.<sup>16b)</sup>

Die fast übereinstimmenden Beträge der Reaktionskonstanten für die elektrochemische Reduktion sowohl der freien Liganden L als auch der Komplexe M und D ( $\rho' = 0.39$ , vgl. Abb. 1) weisen bereits darauf hin, daß sich die Redoxreaktion auch im Fall der Komplexe dominant in der Ligandensphäre abspielt. Hierfür spricht auch die Ähnlichkeit der  $g$ -Faktoren für die Radikalanionen der freien Liganden und ihrer  $\pi$ -Komplexe mit Chrom (vgl. Tab. 2). Verglichen mit den freien aromatischen Ketonen erfolgt die Reduktion der entsprechenden monosubstituierten Komplexe M bei negativerem, diejenige der 1,1'-disubstituierten Komplexe D hingegen bei nahezu gleichem Potential. Offenbar wird der elektronenliefernde Effekt der  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}$ -Einheit durch Einführung eines Aroylsubstituenten in dieselbe eliminiert. Eine qualitative Deutung des elektrochemischen Verhaltens der Komplexe D ist sowohl unter der Annahme möglich, daß das ungepaarte Elektron in  $\text{D}^{\cdot -}$  in einem Liganden lokalisiert bleibt (induktiver Effekt der zweiten Aroylgruppe) als auch für den Fall der Delokalisierung des Elektrons über beide Liganden (konjugativer Effekt). Die Entscheidung zwischen diesen beiden Situationen ist das zentrale Thema dieser Arbeit und wird im folgenden anhand der ESR-Spektren der Radikalanionen  $6^{\cdot -} - 15^{\cdot -}$  diskutiert.

In Abb. 2–5 sind ESR-Spektren der Komplex-Radikalanionen  $\text{M}^{\cdot -}$  und  $\text{D}^{\cdot -}$  in flüssiger Lösung und, soweit noch nicht publiziert, auch der Ligand-Radikalanionen  $\text{L}^{\cdot -}$  ( $16^{\cdot -} - 20^{\cdot -}$ ) wiedergegeben; eine Aufstellung der ESR-Parameter bringt Tab. 2.

Tab. 2. ESR-Daten der Radikalanionen aroylsubstituierter Bis(benzol)chrom-Komplexe (RCO- $\eta$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cr (D), (RCO- $\eta$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)( $\eta$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cr (M) und der entsprechenden freien Liganden RCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (L) (Kopplungskonstanten in Gauß)

	R	$\langle g \rangle$ $\pm 0.0005$	$a_4$ $\pm 0.1$ [G]	$a_{2,6}$ $\pm 0.1$	$a_{3,5,8,12}$ $\pm 0.1$	$\Delta H^a)$ [G]	E <sup>b)</sup> [V]	
L <sup>-•</sup>	17 <sup>-•</sup>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2.0038	3.2(3 <sup>1</sup> H) <sup>c)</sup>	2.9 <sup>c)</sup>	0.9(4 <sup>1</sup> H) <sup>c)</sup>	29.1	3.1 <sup>e)</sup>
	16 <sup>-•</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.0037	3.6(1 <sup>1</sup> H)	2.5	0.8(4 <sup>1</sup> H)	24.5	
	18 <sup>-•</sup>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		7.27(1 <sup>19</sup> F) <sup>d)</sup>	2.75 <sup>d)</sup>	n.a.		
	19 <sup>-•</sup>	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2.0031	13.25(3 <sup>19</sup> F)	n.a.	n.a.	56	
	20 <sup>-•</sup>	4-NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	2.0040	2.85(1 <sup>14</sup> N) <sup>e, g)</sup>	3.15 <sup>e, g)</sup>	n.a.	19.8	2.8 <sup>e)</sup> 3.3 <sup>f)</sup> 4.2 <sup>g)</sup>
M <sup>-•</sup>	7 <sup>-•</sup>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2.0040	4.0(3 <sup>1</sup> H)	3.1	1.1(4 <sup>1</sup> H)	25	
	6 <sup>-•</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		4.1(1 <sup>1</sup> H)	3.2	1.0(4 <sup>1</sup> H)	19	
	[D <sub>16</sub> ]-6 <sup>-• k)</sup>	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	2.0040	n.a.	n.a.	n.a.	8	
	8 <sup>-•</sup>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		8.9(1 <sup>19</sup> F) <sup>h)</sup>	3.3	n.a.		
	12 <sup>-•</sup>	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2.0033	15.0(3 <sup>19</sup> F)	3.16	n.a.	57	
	13 <sup>-•</sup>	4-NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	2.0043	2.95(1 <sup>14</sup> N)	3.4	0.7(2 <sup>1</sup> H)	16.3	
D <sup>-•</sup>	10 <sup>-•</sup>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2.0055 <sup>i)</sup> 2.0040 <sup>j)</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	21.0 23.8	2.8 <sup>e)</sup> 2.8 <sup>e)</sup>
	9 <sup>-•</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.0053 <sup>h)</sup> 2.0040 <sup>l)</sup>	n.a. $\approx 3.2$	n.a. $\approx 3.2$	n.a.	17.0	2.7 <sup>e)</sup>
	[D <sub>20</sub> ]-9 <sup>-•</sup>	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	2.0050 2.0039 <sup>l)</sup>	n.a.	n.a.	n.a.		
	11 <sup>-•</sup>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2.0055 <sup>h)</sup> 2.0035 <sup>l)</sup>	n.a. 8.9(1 <sup>19</sup> F)	3.3	n.a.		2.7 <sup>e)</sup>
	14 <sup>-•</sup>	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2.0034	12.2(3 <sup>19</sup> F) 13.5(3 <sup>19</sup> F)	3.2 3.4	n.a. n.a.	50.0	2.6 <sup>e)</sup> 2.6 <sup>e)</sup>
	15 <sup>-•</sup>	4-NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	2.0044	3.0(1 <sup>14</sup> N)	3.4	0.7(2H)	17.0	2.8 <sup>f)</sup> 3.4 <sup>g)</sup>

a) Gesamte Spektrenbreite in Gauß. — b) Zur elektrochemischen Erzeugung des Radikalanions erforderliche Klemmenspannung. — c) Lit. 18). — d) Lit. 19). — e) Lösungsmittel Dimethoxyethan. — f) Lösungsmittel Dimethylformamid. — g) Lösungsmittel Acetonitril. — h) Lösungsmittel 2-Methyltetrahydrofuran, Gegenion K<sup>+</sup>. — i) Flüssige Lösung, -50°C. — j) Starre Lösung, -150°C, *g*-Anisotropie nicht erkenntlich. — k) Perdeutertiert. — l) Elektrochemische Reduktion, Dimethoxyethan, *n*-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, 10<sup>-1</sup> M. — n.a. = nicht aufgelöst.

### Radikalanionen der monosubstituierten Komplexe (M<sup>-•</sup> = 6<sup>-•</sup>, 7<sup>-•</sup>, 8<sup>-•</sup>, 12<sup>-•</sup>, 13<sup>-•</sup>)

In Einklang mit der niedrigen Molekülsymmetrie zeichnen sich die ESR-Spektren der Ligand-Radikalanionen des 4-Methylbenzophenons, 17<sup>-•</sup>, 4-(Trifluormethyl)benzophenons, 19<sup>-•</sup>, 4-Fluorbenzophenons, 18<sup>-•</sup>, und 4-Azabenzophenons, 20<sup>-•</sup>, durch eine komplizierte, nur partiell aufgelöste Hyperfeinstruktur aus (theoretische Linienzahl für 19<sup>-•</sup> 1152), die hier nicht analysiert werden soll. Eine wesentliche Vereinfachung des Hyperfeinaufspaltungsmusters wird beobachtet, wenn die Ketyle 16<sup>-•</sup>–20<sup>-•</sup> nicht frei, sondern an Chrom koordiniert in den Sandwichkomplex-Radikalanionen 6<sup>-•</sup>–15<sup>-•</sup> vorliegen. Als Erklärung für diesen Befund kann eine Verschiebung der Spinpopulation in den nichtkomplexierten Teil des aromatischen Liganden angeführt werden. Während im Falle der freien Ketyle 16<sup>-•</sup>–20<sup>-•</sup> beide Ringe Positionen vergleichbarer, aber aufgrund der Substitution leicht unterschiedlicher Spinpopulation besitzen, bewirkt die verglichen mit einem freien Aren höhere Ladung im  $\eta$ -Aren, daß sich die Spinpopulation auf dem nicht koordinierten Teil des Liganden

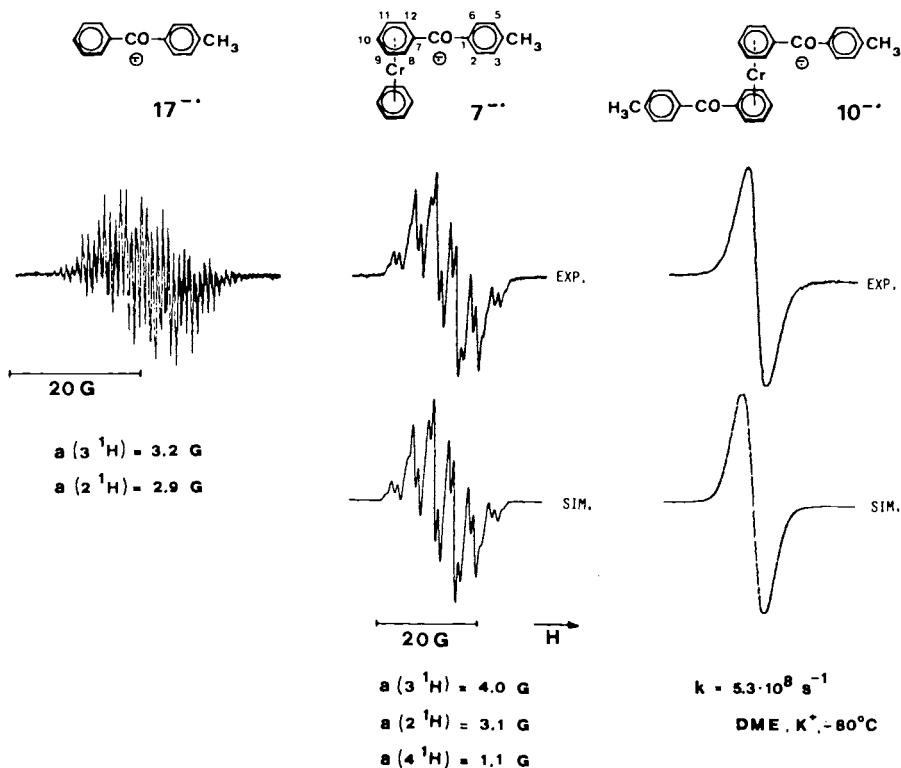


Abb. 2. ESR-Spektren der Radikalanionen des Liganden  $17^{\bullet\bullet}$  sowie der Komplexe  $7^{\bullet\bullet}$  und  $10^{\bullet\bullet}$ , erzeugt durch Reduktion mittels K in Dimethoxyethan,  $T = -80^\circ\text{C}$  ( $17^{\bullet\bullet}$ ),  $-40^\circ\text{C}$  ( $7^{\bullet\bullet}$ ),  $-80^\circ\text{C}$  ( $10^{\bullet\bullet}$ )

konzentriert<sup>17)</sup>. Besonders augenfällig ist dies für das Paar  $19^{\bullet\bullet}$  (L),  $12^{\bullet\bullet}$  (M), bei welchem innerhalb einer Komponente des (3  $^{19}\text{F}$ )-Quartetts von der großen Zahl an  $^1\text{H}$ -Hyperfeinlinien in  $19^{\bullet\bullet}$  nur noch ein Triplett, verursacht durch  $a(2^1\text{H}) = 3.16\text{G}$ , erscheint. Die Linienbreite der Komponenten dieser Triplets (2 G peak to peak) stellt eine obere Grenze für die Summe aller übrigen Protonenkopplungen dar und zeigt, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons im  $\pi$ -gebundenen Ring des Ketyls gering ist. Dies steht im Einklang mit dem Befund, daß sich Bis( $\eta$ -benzol)-chrom(0), im Gegensatz zu freiem Benzol, bislang nicht zu einem Radikalanion reduzieren ließ. Die Zuordnung der ESR-Kopplungskonstanten der komplexen Radikalanionen erfolgte in Anlehnung an die relativen Beträge dieser Parameter für die freien Ketylradikale und unter Berücksichtigung der Spektren ( $\eta$ -Aren)-deuterierter Derivate. Die Tatsache, daß der komplexierte Ring jeweils nur einen geringen Anteil der Spinpopulation trägt, bewirkt, daß die *ortho*-Protonen (8-, 12-H) des komplexierten Ringes und die *meta*-Protonen (3-, 5-H) des freien Ringes innerhalb der erzielten Auflösung zufällig entartet erscheinen, also ein Quintett anstelle von zwei Triplets beobachtet wird. Für die  $^1\text{H}$ -Kerne der  $\text{CH}_3$ -Gruppe, die  $^{19}\text{F}$ -Kerne des  $\text{CF}_3$ -Restes sowie des *p*-F-

Substituenten und den  $^{14}\text{N}$ -Kern des Pyridincarbonylrestes folgt die Zuordnung eindeutig aus dem Aufspaltungsmuster und den relativen Intensitäten.

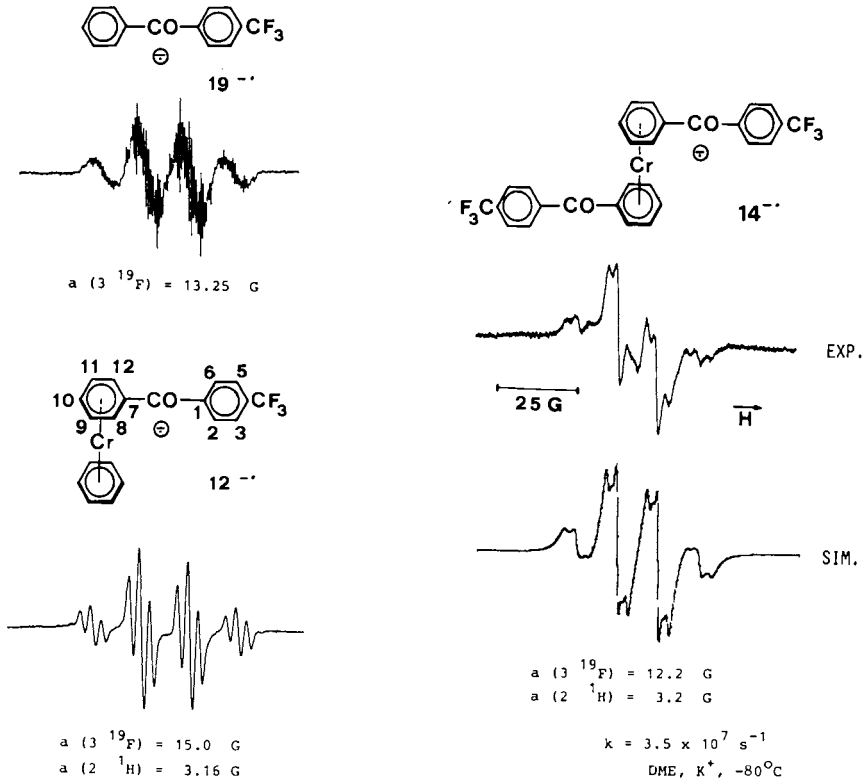


Abb. 3. ESR-Spektren der Radikalanionen des Liganden  $19^{\bullet -}$  sowie der Komplexe  $12^{\bullet -}$  und  $14^{\bullet -}$ , erzeugt durch Reduktion mittels K in Dimethoxyethan,  $T = -80^\circ\text{C}$

Die durch Koordination an einem  $(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}$ -Rest bewirkte Verschiebung von Spinpopulation in den freien Ring äußert sich auch in der Zunahme der Kopplungskonstanten  $p$ -ständiger Gruppen dieses Ringes (Vergleiche in Tab. 2, Spalte  $a_4$ :  $17^{\bullet -}$  mit  $7^{\bullet -}$ ,  $16^{\bullet -}$  mit  $6^{\bullet -}$ ,  $18^{\bullet -}$  mit  $8^{\bullet -}$ ,  $19^{\bullet -}$  mit  $12^{\bullet -}$  und  $20^{\bullet -}$  mit  $13^{\bullet -}$ ) und in der Unbeobachtbarkeit eines  $^{53}\text{Cr}$ -Satellitenspektrums in flüssiger Lösung. Um eine obere Grenze für den Betrag der Kopplung  $a(^{53}\text{Cr})$  festzulegen, wurde der perdeuterierte Komplex  $[\text{D}_{16}]\text{-6}$  dargestellt und elektrochemisch zu seinem Radikalanion  $[\text{D}_{16}]\text{-6}^{\bullet -}$  reduziert. Es ergab sich ein einzelnes Signal der Linienbreite 2.25 G (peak to peak) und einer gesamten Breite von etwa 8 G (wing to wing), so daß eine etwaige Kopplungskonstante  $a(^{53}\text{Cr})$  sicher kleiner als 3 G ist.

Die Verlagerung von Spinpopulation in den freien Ring, welche aromatische Ketylen bei Koordination an das Cr-Atom erfahren, ist übrigens kein generelles Phänomen, sondern abhängig von der Natur des/der Zweitliganden am Zentralmetall. Wird anstelle des  $(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}$ -Fragmentes eine  $(\text{CO})_3\text{Cr}$ -Gruppierung an Benzophenonketyl koordiniert



niert, so sinkt die Spinpopulation sowohl im  $\pi$ -gebundenen als auch im freien Sechsering. Eine  $^{53}\text{Cr}$ -Hyperfeinwechselwirkung wird allerdings auch in diesem Fall nicht beobachtet<sup>20)</sup>.

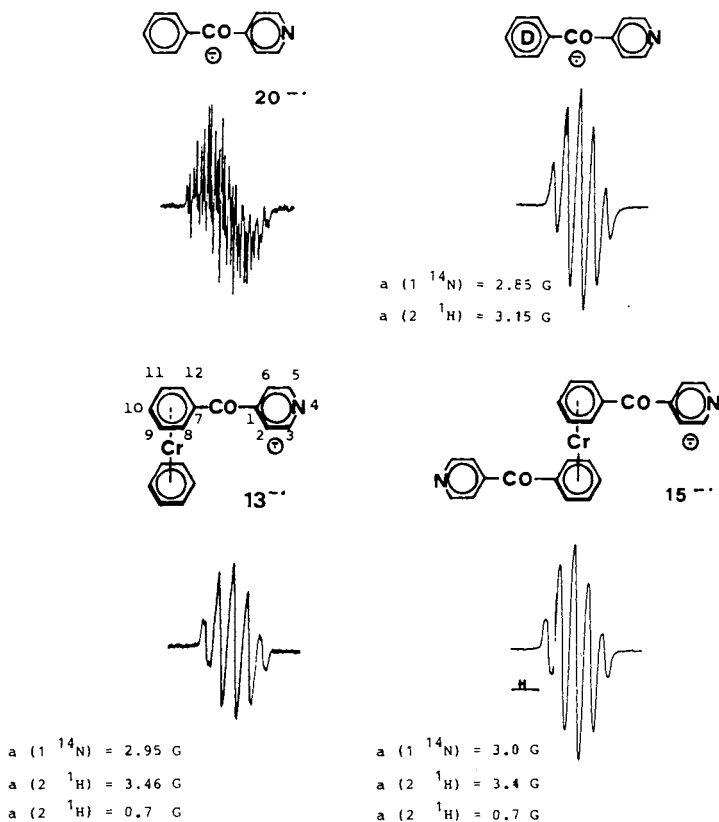


Abb. 4. ESR-Spektren der Radikalanionen des Liganden  $20^{\bullet\bullet}$  sowie der Komplexe  $13^{\bullet\bullet}$  und  $15^{\bullet\bullet}$ , erzeugt durch Reduktion mittels K in Dimethoxyethan,  $T = -50^\circ\text{C}$  ( $20^{\bullet\bullet}$ ),  $-70^\circ\text{C}$  ( $13^{\bullet\bullet}$ ),  $0^\circ\text{C}$  ( $15^{\bullet\bullet}$ )

#### Radikalanionen der disubstituierten Komplexe ( $D^{\bullet\bullet} = 9^{\bullet\bullet}, 10^{\bullet\bullet}, 11^{\bullet\bullet}, 14^{\bullet\bullet}, 15^{\bullet\bullet}$ )

Aufgrund der in flüssiger Lösung via K-Reduktion erhaltenen ESR-Spektren läßt sich für diese Spezies eine Einteilung in zwei Klassen vornehmen:

I Radikalanionen, deren Spektren Liganden-Hyperfeinstruktur erkennen lassen ( $11^{\bullet\bullet}, 14^{\bullet\bullet}, 15^{\bullet\bullet}$ )

II Radikalanionen, deren ESR-Spektren nur aus einem einzigen breiten Signal bestehen ( $9^{\bullet\bullet}, 10^{\bullet\bullet}$ )

Die in Tab. 2 wiedergegebene Zuordnung der Hyperfeinparameter kann auf der Grundlage der Größenordnung der Kopplungen und des Aufspaltungsmusters eindeutig getroffen werden. Der unterschiedliche Habitus der Spektren der Typen I und II

läßt sich auf eine unterschiedliche Frequenz des Interligand-Elektronentransfers zurückführen. Während im Falle des Bis(4-pyridincarbonyl)-Derivates  $15^{\cdot -}$  das ungepaarte Elektron als auf der ESR-Zeitskala auf einem Liganden lokalisiert zu betrachten ist (die ESR-Spektren von  $13^{\cdot -}$  und  $15^{\cdot -}$  stimmen praktisch überein), weist die Auslöschung der Hyperfeinstruktur für die Radikalanionen  $9^{\cdot -}$ ,  $10^{\cdot -}$  und  $11^{\cdot -}$  darauf hin, daß die Ligand-Ligand-Elektronentransferfrequenz hier in den Bereich der ESR-Zeitskala fällt. Ein Vergleich der ESR-Spektren von  $12^{\cdot -}$  und  $14^{\cdot -}$  lehrt, daß auch im Falle des  $4\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}$ -Substituenten der Elektronentransfer bereits im Gebiet der ESR-Zeitskala liegt, denn für  $14^{\cdot -}$  weisen die beiden äußeren Triplets [ $m_1(3^{19}\text{F}) = \pm 3/2$ ] eine stärkere Linienverbreiterung auf als die mittleren Triplets [ $m_1(3^{19}\text{F}) = \pm 1/2$ ]<sup>21</sup>). Eine Spektrensimulation, der eine Behandlung als "two-site problem" zugrunde liegt<sup>22</sup>), lieferte die Elektronenaustauschfrequenzen  $3.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  für  $14^{\cdot -}$  und  $5.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  für  $10^{\cdot -}$  ( $T = -50^\circ\text{C}$ ).

Eine Verfolgung der Temperaturabhängigkeit der Elektronenaustauschfrequenz scheiterte bislang an der Metall-Ligand-Spaltung, die bei  $T > -30^\circ\text{C}$  auftritt.

Wird die Reduktion statt mit K in DME elektrochemisch vorgenommen (DME,  $0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ ), so werden im Falle von **9**, **11** und **14** ESR-Spektren erhalten, die aufgrund geringerer Linienbreite eine bessere Auflösung der Hyperfeinstruktur aufweisen. Dieser, wohl durch die unterschiedliche Natur des Gegenions bewirkte Effekt ist in Abb. 5 dokumentiert. Es fällt ferner auf, daß die *g*-Faktoren der Spezies aus der

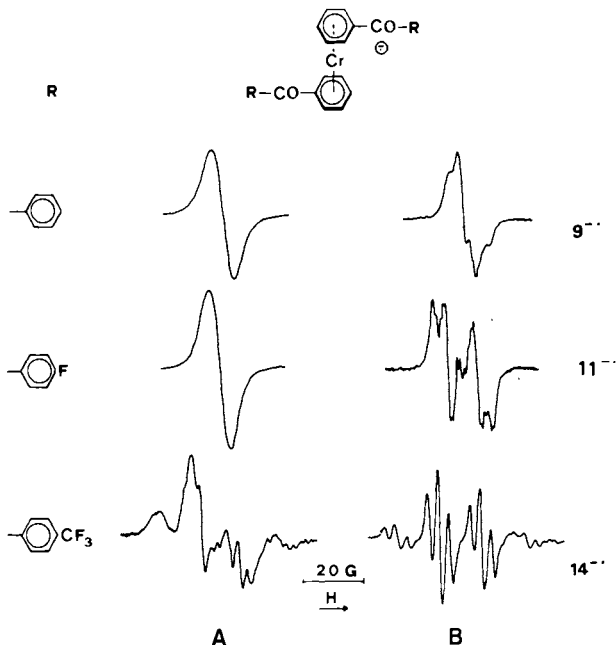


Abb. 5. Vergleich der nach unterschiedlichen Methoden erhaltenen Spektren von Radikalanionen der disubstituierten Komplexe  $9^{\cdot -}$ ,  $11^{\cdot -}$  und  $14^{\cdot -}$ .

A: Reduktion mittels K in Dimethoxyethan,  $T = -50^\circ\text{C}$

B: Elektrochemische Reduktion in Tetrahydrofuran, Gegenion  $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+$ ,  $T = -50^\circ\text{C}$

K-Reduktion deutlich größer sind als die entsprechenden Parameter für die elektrochemisch erzeugten Teilchen. Ohne erkennbaren Einfluß auf die ESR-Linienbreite ist die Reduktionsart hingegen für die Komplexe **10** und **15**.

## Diskussion

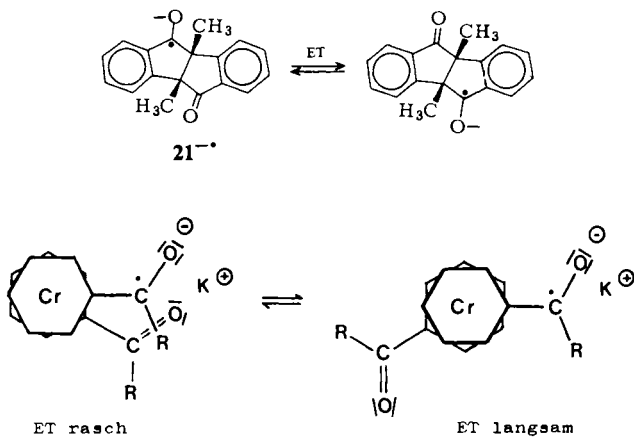
Die Deutung der ESR-Spektren der Radikalanionen **9**<sup>-•</sup>, **10**<sup>-•</sup>, **11**<sup>-•</sup>, **14**<sup>-•</sup> und **15**<sup>-•</sup> auf der Grundlage intramolekularen Elektronenaustausches macht es zunächst erforderlich, andere mögliche Verursacher von ESR-Linienbreiteeffekten auszuschließen.

1. Lagen in den beschriebenen Fällen nicht Monoradikalanionen  $D^{\cdot-}$ , sondern Diradikalanionen  $D^{2(\cdot-)}$  vor, so wäre über Spin-Spin-Austausch oder über bewegungsbedingte Modulation der Dipol-Dipol-Wechselwirkung ebenfalls eine Linienbreitebeeinflussung zu erwarten. Wir schließen das Vorliegen von Dianionen  $D^{2(\cdot-)}$  aus, denn die Differenz  $\Delta E_{1/2(1,2)}$  zwischen dem ersten und zweiten Reduktionspotential liegt für 1,1'-Diaroylderivate des Bis(benzol)chroms bei 0.4 V, so daß die selektive elektrochemische Reduktion zum Monoanion  $D^{\cdot-}$  problemlos sein sollte<sup>23</sup>). Ferner fehlen Linienbreiteeffekte gerade im Falle von **15**<sup>-•</sup>, in dem die Bildung eines Dianions aufgrund der elektronenaffinen Natur des Substituenten  $R = 4\text{-Pyridincarbonyl}$  besonders begünstigt wäre.

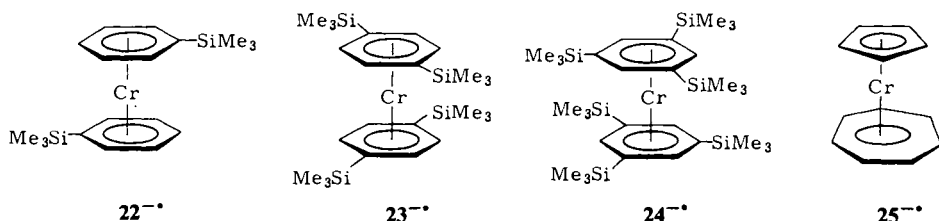
2. Die durch intermolekularen Elektronenaustausch zwischen Radikal und diamagnetischer Vorstufe bewirkte Linienverbreiterung von ESR-Signalen<sup>24</sup>) ist vom Konzentrationsverhältnis der beiden Austauschpartner abhängig und sollte daher besonders im Anfangsstadium einer elektrochemischen Reduktion auftreten. Tatsächlich beobachten wir auch nach erschöpfender elektrolytischer Reduktion der Spezies **9** und **10** bei kontrolliertem Potential keinerlei Linienverschärfung unter Auftreten von Hyperfeinstruktur, so daß wir intermolekularen Austauschprozessen  $D^{\cdot-} + D \rightleftharpoons D + D^{\cdot-}$  hier keine Bedeutung beimessen.

Dem intramolekularen Elektronentransfer (ET) in den Anionen  $D^{\cdot-}$  muß nun ein Weg zugewiesen werden, der es gestattet, die Strukturabhängigkeit der Austauschfrequenz zu deuten. Eine Alternative wäre der durch ein Gegenion vermittelte direkte ET zwischen den beiden Carbonylfunktionen der Liganden, wie er in Lösungen beobachtet wird, die nebeneinander das Benzophenon-Radikalanion und das diamagnetische neutrale Keton enthalten<sup>25</sup>). Dieser Weg ist an das Vorliegen einer *syn*-Konformation der beiden  $\pi$ -koordinierten aromatischen Ketone gebunden. Träfe ein derartiger Übertragungsmechanismus zu, so sollten ein Wechsel des Gegenions von  $K^+$  zu  $(n\text{-Bu})_4N^+$  sowie Änderungen der Polarität des Lösungsmittels die Elektronentransferfrequenz erheblich beeinflussen. In der Tat führt der Ersatz des Gegenions  $K^+$  durch  $(n\text{-Bu})_4N^+$  in den Fällen **9**<sup>-•</sup>, **11**<sup>-•</sup> und **14**<sup>-•</sup> zu einer Verlangsamung des ET, erkenntlich am Auftreten der Hyperfeinstruktur für das in einem Liganden lokalisierte ungepaarte Elektron (Abb. 5). Der Einfluß der Natur des Gegenions ist jedoch nur in den Fällen offensichtlich, in denen der ET im Gebiet der ESR-Zeitskala liegt, denn sowohl für **10**<sup>-•</sup> (rasch) als auch für **15**<sup>-•</sup> (langsam) bewirkt der Wechsel des Gegenions keine Änderung des Spektrentyps. Es ist daher unwahrscheinlich, daß die Abnahme der ET-Rate bei Ersatz von  $K^+$  durch  $n\text{-Bu}_4N^+$  mehr als zwei Zehnerpotenzen beträgt.

Der Einfluß des Gegenions auf die ET-Geschwindigkeit wirkt im Falle der vorliegenden Metallkomplexe aromatischer Ketone, verglichen mit dem Radikalanion des Diketons  $21^{-\bullet}$ , in umgekehrter Richtung, denn für das Radikalanion  $21^{-\bullet}$  verursacht der Ersatz von  $K^+$  durch  $n\text{-Bu}_4N^+$  eine Beschleunigung des ET<sup>26)</sup>. Offenbar begünstigen im Falle des starren Diketons  $21^{-\bullet}$  kleine Gegenionen über die Ausbildung starker Ionenpaare eine Lokalisation des ungepaarten Elektrons in einer Molekülhälfte. Für

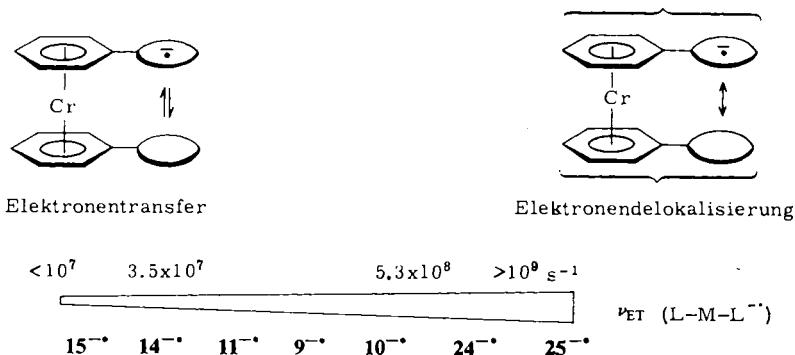


die konformativ beweglichen, komplexen Diketone hingegen läßt sich die ET-beschleunigende Wirkung des kleineren Gegenions  $K^+$  durch die Ausbildung eines Chelatkomplexes deuten, in dem beide Ketogruppen an  $K^+$  koordiniert sind. Die derart erzwungene *syn*-Konformation der beiden Liganden bringt die Zentren größter Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons in größere räumliche Nähe und führt so, verglichen mit dem inerten Gegenion  $n\text{-Bu}_4N^+$ , zu einer Erhöhung der ET-Rate. Dieser Befund ist jedoch nicht unbedingt als Beweis für einen direkten ET zwischen den Ketogruppen zu werten. Auch bei einem ET über die Sandwichkomplex-Einheit sollte aufgrund geringerer Gegenionbewegung die *syn*-Konformation rascheren ET zeigen, als die *anti*-Konformation. Daß die Bis( $\eta^6\text{-aren}$ )metall-Einheit nicht als Konjugations-Sperre wirkt, geht aus den ESR-Spektren der Radikalkationen und Radikalanionen silysubstituierter Derivate des Bis(benzol)chroms hervor<sup>9)</sup>, deren Hyperfeinstruktur von der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den Protonen *beider* Liganden



zeugt. Gleiches gilt für das Radikalanion des (Cycloheptatrienyl)(cyclopentadienyl)-chroms,  $25^{-\cdot 27}$ .

Die Frequenzen  $\nu_{ET}$  des Ligand-Ligand-Elektronentransfers in Bis(aren)chrom-Komplexen überstreichen somit einen weiten Bereich zwischen den Grenzfällen des jeweils auf einer Molekülhälfte lokalisierten ungepaarten Elektrons ( $\rightleftharpoons$ ) bis zur Besetzung eines über das gesamte Molekül delokalisierten Molekülorbitals ( $\leftrightarrow$ ).



Während im ersten Fall eine Beschreibung als dynamisches Gleichgewicht zweier Formen zutrifft, erscheint in letzterem Falle eine Betrachtung als Resonanzhybrid zweier Grenzstrukturen angemessen. Eine qualitative Diskussion der Abstufung von  $\nu_{ET}$  kann geführt werden, indem man die Beiträge zur Aktivierungsenergie derartiger Austausch-Prozesse näher betrachtet<sup>28)</sup>. Vorbedingung für den Resonanztransfer des Elektrons ist eine Angleichung der Geometrien der beiden Liganden. In Abb. 6 sind diese Geometrien schematisch durch die allgemeine Koordinate  $Q$  erfasst. Sie enthält sowohl die unterschiedlichen Bindungsparameter für die Liganden in der neutralen bzw. der reduzierten Form als auch die unterschiedlichen Solvatationen durch die Umgebung. Stark unterschiedliche Geometrien der beiden Formen bewirken eine beträchtliche Separierung der zugehörigen Potentialkurven auf der  $Q$ -Achse. Das Erreichen des Überkreuzungspunktes (Angleichung der Koordinaten von Donor- und Akzeptorligand) erfordert dann eine relativ hohe thermische Anregung, der Elektronentransfer erfolgt langsam (Abb. 6a). In dem Maße wie die Wellenfunktionen von Donor- und Akzeptorligand mischen, erniedrigt sich die Aktivierungsenergie  $E_a$  des Elektronentransfers (Abb. 6b). Angewandt auf substituierte Sandwichkomplexe bedeutet dies, daß elektronenaffine Gruppen in der Komplexperipherie, die das ungepaarte Elektron des Radikalanions in ihrer näheren Umgebung lokalisieren, einen deutlichen Unterschied der Geometrien von neutralen und reduzierten Liganden bewirken, eine stark ordnende Wirkung auf das Medium ausüben und eine relativ hohe Aktivierungsenergie  $E_a(\text{ET})$  verursachen. Die Existenz elektronenaffiner Gruppen in der Peripherie hat außerdem zur Folge, daß die MO-Koeffizienten der Liganden in der Peripherie groß, im Sandwichteil des Moleküls hingegen klein sein werden. Dies bedeutet eine relativ geringe Mischung der Wellenfunktionen von Donor- und Akzeptorligand und eine nur unwesentliche Absenkung der Energie des Übergangszustandes durch Resonanz (Beispiel:  $15^{\cdot-}$ ). Diesem Grenzfall des langsamen Elektronentransfers ist die Delokalisierung

rung des Elektrons über beide Liganden gegenüberzustellen. In den Komplexen **24** und **25** liegen keine Zentren außergewöhnlicher Elektronenaffinität vor, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons in den Radikalanionen **24**<sup>-•</sup> und **25**<sup>-•</sup> ist gleichmäßiger über das gesamte Molekül verteilt, der bindungsdeformierende und umgebungspolarisierende Effekt ist „verdünnt“, und der entsprechende Beitrag zur Aktivierungsenergie des Elektronentransfers ist geringer. In diesen Fällen liegt starke Mischung der Wellenfunktionen beider Liganden vor, statt von einem Elektronentransfer zwischen zwei Molekülregionen, der zeitlich verfolgt werden kann, ist von der einfachen Besetzung eines Molekülorbitals auszugehen, welches vom gesamten Molekül aufgespannt wird (Abb. 6c). Die beiden valenzisomeren Formen, die im Bereich relativ langsamer Austauschfrequenz im dynamischen Gleichgewicht stehen, verlieren dann ihre individuelle Bedeutung und gehen in Grenzformen eines Resonanzhybrids über. Somit können die Situationen „Elektronentransfer“ und „Elektronendelokalisierung“ den Grenzfällen „gemischte Valenz“ und „gemittelte Valenz“<sup>29,30</sup> gleichgesetzt werden, wobei allerdings nicht, wie für mehrkernige Metallkomplexe  $M-L-M^*$ , nur die Oxidationsstufen der Zentralmetalle zu betrachten sind (Beispiel  $[(H_3N)_5Ru(Pyrazin)-Ru(NH_3)_5]^{5+}$ <sup>31</sup>), sondern im vorliegenden Falle  $L-M-L^*$  von der Verteilung der Valenz über mehratomige Liganden auszugehen ist.

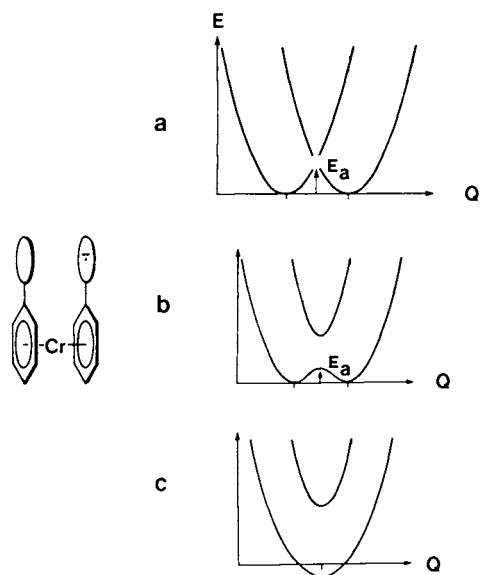


Abb. 6. Schwache (a), mittlere (b) und starke (c) Kopplung der Liganden bei intramolekularem Elektronenaustausch in Sandwichkomplex-Radikalanionen mit einfacher Besetzung eines HOMO's mit dominierendem Ligand-Charakter

Zur Vervollständigung des Bildes ist es erforderlich, den Geschwindigkeitsbereich  $10^9 < \nu_{ET} < 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , der jenseits der ESR-Zeitskala liegt, zu erforschen. Diesbezügliche Untersuchungen mit Hilfe der IR-Spektroskopie sind im Gange.

### Abschließende Bemerkung

Die Cokondensation von Chromatomen mit Biphenyl liefert nach FD-MS Befunden<sup>23)</sup> neben den Zweikernkomplexen **1** und **2** auch höhere Oligomere  $[\mu-(\eta^6:\eta^6\text{-Biphenyl})\text{chrom}]_n$  der in Abb. 7 schematisch dargestellten Struktur. Wir betrachten die in dieser sowie in vorangegangenen Arbeiten<sup>2,32)</sup> beschriebenen Untersuchungen des intramolekularen Elektronentransfers in paramagnetischen Bis(aren)metall-Komplexen als Modellstudien für den Elektronentransfer in partiell oxidierten oder reduzierten Ketten  $[\mu-(\eta^6:\eta^6\text{-Biphenyl})\text{chrom}]_n^{+\cdot\cdot-}$ . Hierbei stellen die Fragmente  $M-L-M$  und  $L-M-L$  unterschiedliche Ausschnitte aus der Oligomerenkette dar. Die Bereitwilligkeit, mit der in beiden Fällen intramolekularer Elektronentransfer erfolgt, läßt für die oligomeren Produkte, die allerdings in definierter Form noch nicht erhalten werden konnten, interessante Eigenschaften erwarten.

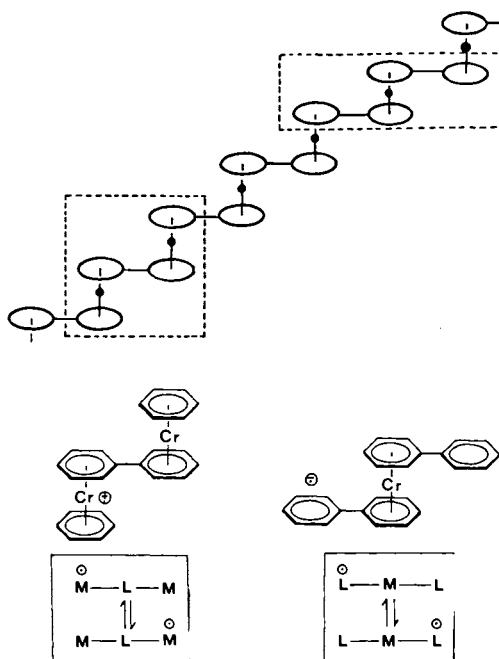


Abb. 7. Zwei verschiedene Ausschnitte aus einer Intersandwichkette: Modelle zum Studium des intramolekularen Elektronentransfers

Dank für die Unterstützung unserer Untersuchungen gebührt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Stiftung Volkswagenwerk*.

### Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen werden, wenn nicht anders beschrieben, unter  $N_2$ -Atmosphäre mit getrockneten und  $N_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. – Säulenchromatographie: Aluminiumoxid, neutral (Fa. Woelm, Typ Alumina Woelm Super I) und silanisierter Kieselgel (Fa. Merck, Korngröße 0.063–0.2), die 3 Tage unter Hochvakuum auf  $160^\circ C$  erwärmt und mehrmals mit  $N_2$

gespült wurden. – C,H,N-Analysen: Analysenlabor des Fachbereiches Chemie. – Schmelzpunkte: Büchi-Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli, geschlossene Kapillare (unkorrigiert).

**Cyclovoltammogramme:** Elektrochemolab der Firma AMEL (Potentiostat Mod. 552, Funktionsgenerator Mod. 566 und Mehrzweckeinheit Mod. 563). Die Potentiale wurden an einer Pt-Stift- bzw. einer glassy-carbon-Elektrode gegen SCE als Referenzelektrode bestimmt. Das Lösungsmittel Dimethylformamid wurde zweimal von  $P_2O_5$  unter  $N_2$  destilliert und über hochaktivem  $Al_2O_3$  aufbewahrt. Die Meßlösungen waren 0.1 M an  $(n-Bu)_4NClO_4$ , das Leitsalz war aus Ethanol/Wasser umkristallisiert und bei  $110^\circ C$  8 h im Hochvak. getrocknet worden. Als Schutzgas während der Messungen diente Argon.

**ESR-Spektren:** Varian EE 12, X-Band. Zur  $g$ -Wert-Bestimmung diente eine der Probe extern beigegebene Fremy-Salz-Kapillare  $ON(SO_3K)_2$  ( $g = 2.00565$ ). Die ESR-Meßlösungen (DME) waren etwa  $10^{-4}$  M an aroylsubstituiertem  $Bis(\eta^6\text{-aren})\text{chrom-Komplex}$ . Die chemische Reduktion der mono- und 1,1'-diaroylsubstituierten Komplexe sowie der entsprechenden freien Liganden wurde in einem abgeschmolzenen ESR-Proberohr mit Seitenarm durchgeführt, in welchem zuvor mittels K und DME eine blaue Lösung des solvatisierten Elektrons erzeugt worden war. Die elektrochemische Reduktion erfolgte in einer ESR-Meßzelle (Außendurchmesser 4 mm) für den Betrieb bei tiefer Temperatur mit einer Goldspirale als Arbeitselektrode und einem konzentrischen Platindraht als Gegenelektrode. Das Anlegen des definierten Reduktionspotentials, wie es aus der cyclovoltammetrischen Messung erhalten wurde, ist bei dieser Zweielektrodenanordnung nicht möglich. Statt dessen wurde das angelegte Potential langsam gesteigert, bis sich die Bildung von Radikalanionen ESR-spektroskopisch zu erkennen gab. Die Meßlösungen (DME als Lösungsmittel) waren  $10^{-3} - 10^{-4}$  M an Substrat und 0.1 M an  $(n-Bu)_4NClO_4$ .

**EI-Massenspektren:** Varian MAT 7. In den Massenspektren der  $Bis(1,1'\text{-aroyl-}\eta\text{-benzol})\text{chrom-Komplexe}$  treten auch Fragment-Ionen auf, die einer thermisch induzierten, reduktiven Ligandenkupplung entstammen, vgl. Lit.<sup>1)</sup>.

1) **Lithiierung von  $Bis(\eta^6\text{-benzol})\text{chrom}$  (5):**  $n-BuLi$  (1.5 M Lösung in Hexan) gab man zu 5 (etwa 2proz. Lösung in Methylcyclohexan), setzte  $N,N,N',N'$ -Tetramethylethyldiamin (TMEDA) zu und rührte 3 h bei  $90^\circ C$ . Molverhältnis 5 :  $n-BuLi$  : TMEDA = 1 : 2.1 : 2.1. Es schlossen sich die Folgereaktionen 2) – 7) an.

2)  **$(\eta^6\text{-Benzol})(4\text{-methylbenzoyl-}\eta^6\text{-benzol})\text{chrom}$  (7) und  $Bis(4\text{-methylbenzoyl-}\eta^6\text{-benzol})\text{chrom}$  (10) (Methode A):** 2.74 g (13.2 mmol) 5 wurden wie unter 1) beschrieben lithiiert und unter kräftigem Rühren mit 7.1 ml (60 mmol) 4-Methylbenzaldehyd versetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch mit 2 ml Wasser hydrolysiert und nach weiteren 2 h Rühren mit 600 ml Wasser/Methanol (1 : 1) versetzt. Im Laufe der anschließenden Oxidation durch Luftstrom (1 h) entfärbte sich die organische Phase von dunkelrot nach hellgelb, während die wäßrige Phase eine orangefarbene Farbe annahm. Die organische Phase wurde mit 100 ml Wasser/Methanol (1 : 1) und die gesamte wäßrige Phase 3mal mit je 150 ml Toluol gewaschen. Zur Gewinnung der Neutralkomplexe wurden die Kationen  $7^{++}$  und  $10^{++}$  in der wäßrigen Phase mit 23 g  $Na_2S_2O_4$  reduziert und in zwei Portionen mit insgesamt 400 ml Toluol extrahiert. Der Toluol-Extrakt wurde mit 100 ml  $O_2$ -freiem Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, auf 100 ml eingengt und in 2 Portionen zu je 50 ml chromatographiert (Säule 50 cm  $\times$  3 cm,  $Al_2O_3/8\%$   $H_2O$ , Toluol). Aus der Chromatographie wurden die ersten 3 Zonen isoliert und charakterisiert:

1. Zone (grün): 5 (220 mg, 8.1%), 2. Zone (rosaviolett): 7, 3. Zone (rotbraun): 10.

7: Braune Kristalle (aus Petrolether  $40 - 60^\circ C$ ), Schmp.  $119 - 120^\circ C$ , Ausb. 136 mg (3.2%). – EI-MS: Ion  $m/e$  (1%) =  $C_{20}H_{18}CrO^+$  326 (5.4);  $C_{14}H_{12}CrO^+$  248 (25.2);  $C_{14}H_{12}O^+$  196 (6.3);  $C_8H_7O^+$  119 (14.5);  $C_7H_5O^+$  105 (5.6);  $C_6H_6^+$  78 (9.5);  $C_6H_5^+$  77 (9.5);  $^{52}Cr^+$  52 (50.3).

$C_{20}H_{18}CrO$  (326.4) Ber. C 73.59 H 5.59 Gef. C 73.36 H 5.73



10: Schwarzbraune Kristalle (aus Toluol/Petrolether 40–60°C), Zers.-P. 150°C, Ausb. 995 mg (17%). – EI-MS: Ion  $m/e$  (I%) =  $C_{28}H_{24}^+$  360 (100),  $C_{28}H_{22}^+$  358 (11.5),  $C_{14}H_{13}^+$  181 (23.7);  $C_{14}H_{12}^+$  180 (4.0);  $C_{14}H_{12}O^+$  196 (35.5);  $C_8H_7O^+$  119 (77);  $C_7H_5O^+$  105 (23.9);  $C_7H_7^+$  91 (31.1);  $C_6H_5^+$  77 (22.0).

$C_{28}H_{24}CrO_2$  (444.5) Ber. C 75.60 H 5.44 Gef. C 75.64 H 5.40

3) ( $\eta^6$ -Benzol)/(benzoyl- $\eta^6$ -benzol)chrom (6) und Bis(benzoyl- $\eta^6$ -benzol)chrom (9) (Methode B): Zu 10 mmol lithiiertem **5** werden auf einmal 3.05 g (20.5 mmol) *N,N*-Dimethylbenzamid in 100 ml Methylcyclohexan gegeben. Nach 24 h Rühren wurde, wie unter 2) beschrieben, hydrolysiert und aufgearbeitet.

6: Rotbraune Kristalle, Schmp. 96–98°C, Ausb. 156 mg (5%). – EI-MS: Ion  $m/e$  (I%) =  $C_{19}H_{16}CrO^+$  312 (10.6);  $C_{15}H_{10}CrO^+$  234 (53.4);  $C_{13}H_{10}O^+$  182 (7);  $C_6H_6Cr^+$  130 (7.6);  $C_7H_5O^+$  105 (26.7);  $C_6H_6^+$  78 (15.5);  $C_6H_5^+$  77 (19.2);  $^{52}Cr^+$  52 (100).

$C_{19}H_{16}CrO$  (312.3) Ber. C 73.06 H 5.16 Gef. C 73.65 H 5.42

9: Rotbraune Nadeln (aus Petrolether/Benzol, 4:3), Zers.-P. 150°C, Ausb. 1.25 g (30%). – EI-MS: Ion  $m/e$  (I%) =  $C_{26}H_{20}^+$  332 (98.2);  $C_{26}H_{18}^+$  330 (16.2);  $C_{13}H_{10}O^+$  182 (41.2);  $C_{13}H_{11}^+$  167 (29.1);  $C_{13}H_{10}^+$  166 (8.1);  $C_7H_5O^+$  105 (100);  $C_6H_5^+$  77 (62.7).

$C_{26}H_{20}CrO_2$  (416.4) Ber. C 74.88 H 4.85 Gef. C 75.26 H 4.95

4) ( $\eta^6$ -Benzol)/(4-pyridincarbonyl- $\eta^6$ -benzol)chrom (13) und Bis(4-pyridincarbonyl- $\eta^6$ -benzol)chrom (15) (Methode C): 1.7 g (8.2 mmol) **5** wurden gemäß 1) lithiiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in 100 ml DME aufgenommen und die tiefrote Lösung auf –30°C abgekühlt. 2.7 g (19 mmol) 4-Pyridincarbonylchlorid<sup>33)</sup>, gelöst in 40 ml DME, wurden zügig zugetropt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt, nach 6 h Rühren über eine  $N_2$ -Umkehrfritte (G4) filtriert und der Rückstand solange mit Toluol/THF (10:1) gewaschen, bis das durchlaufende Filtrat nahezu farblos war. Das auf 100 ml eingeeengte dunkelrote Filtrat wurde nochmals über eine Säule filtriert (10 cm  $\times$  3 cm, silanisierter Kieselgel, Toluol/THF 10:1), das neue Filtrat abermals auf 100 ml eingeeengt und in 2 Portionen zu je 50 ml chromatographiert (65 cm  $\times$  3 cm, silanisierter Kieselgel, Toluol/THF 10:1). Es wurden nur die 2. und 4. Zone (beide intensiv rotbraun) isoliert und charakterisiert.

13: Rotbraune Plättchen (aus Petrolether 40–60°C), Schmp. 90–91°C, Ausb. 105 mg (4.1%). – EI-MS: Ion  $m/e$  (I%) =  $C_{18}H_{15}CrNO^+$  313 (1.0);  $C_{12}H_9CrNO^+$  235 (3.7);  $C_{12}H_9NO^+$  183 (40.3);  $C_6H_4NO^+$  106 (85.2);  $C_7H_5O^+$  105 (93.4);  $C_6H_6^+$  78 (85.2).

15: Rotbraune Plättchen (aus Toluol/Petrolether 40–60°C), Zers.-P. 205°C, Ausb. 260 mg (7.6%). – EI-MS: Ion  $m/e$  (I%) =  $C_{12}H_9NO^+$  183 (27.3);  $C_{12}H_{10}N^+$  168 (18.6);  $C_{12}H_9N^+$  167 (7.5);  $C_7H_5O^+$  105 (100);  $C_5H_4N^+$  78 (13);  $C_6H_5^+$  77 (60.4).

$C_{24}H_{18}CrNO$  (418.4) Ber. C 68.89 H 4.34 N 6.31 Gef. C 68.31 H 4.34 N 6.69

5) ( $\eta^6$ -Benzol)/(4-fluorbenzoyl- $\eta^6$ -benzol)chrom (8) und Bis(4-fluorbenzoyl- $\eta^6$ -benzol)chrom (11): Darstellung nach Methode B. Chromatographie:  $Al_2O_3$ /8% Wasser/Toluol.

8: Rotbraune Kristalle (aus Toluol/Petrolether 2:3), Schmp. 102–105°C, Ausb. 330 mg (10%). – EI-MS: Ion  $m/e$  (I%) =  $C_{19}H_{15}CrFO^+$  330 (12.5);  $C_{13}H_9CrFO^+$  252 (46.2);  $C_{13}H_9FO^+$  200 (27.4);  $C_7H_4FO^+$  123 (37.1);  $C_7H_5O^+$  105 (33.7);  $C_6H_4F^+$  95 (17.9);  $C_6H_6^+$  78 (61.8);  $C_6H_5^+$  77 (31.4);  $^{52}Cr^+$  52 (100).

$C_{19}H_{15}CrFO$  (330.3) Ber. C 69.08 H 4.58 Gef. C 68.47 H 4.81

11: Rotviolette Kristalle, Ausb. 360 mg (8%). – EI-MS: Ion  $m/e$  (I%) =  $C_{26}H_{18}F_2^+$  368 (100);  $C_{26}H_{16}F_2^+$  366 (9.6);  $C_{13}H_9FO^+$  200 (35.1);  $C_{13}H_{10}F^+$  185 (7.8);  $C_{13}H_9F^+$  184 (5.4);  $C_7H_4FO^+$  123 (46.6);  $C_7H_5O^+$  105 (47.3);  $C_6H_4F^+$  95 (17.2);  $C_6H_5^+$  77 (23.1).

$C_{26}H_{18}CrF_2O_2$  (452.5) Ber. C 69.03 H 4.01 Gef. C 69.34 H 4.05

6) ( $\eta^6$ -Benzol)[4-(trifluormethyl)benzoyl- $\eta^6$ -benzol]chrom (**12**) und Bis[4-(trifluormethyl)benzoyl- $\eta^6$ -benzol]chrom (**14**): Synthese nach Methode C. Chromatographie:  $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%$  Wasser/Toluol.

**12**: Dunkle weinrote Kristalle, Schmp. 158–161 °C, Ausb. 100 mg (5.5%). – EI-MS: Ion  $m/e$  (I%) =  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{CrF}_3\text{O}^+$  380 (35);  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{CrF}_3\text{O}^+$  302 (100);  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}^+$  250 (18);  $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_3\text{O}^+$  173 (22);  $\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_3^+$  145 (24);  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$  105 (68);  $\text{C}_6\text{H}_6^+$  78 (35);  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  77 (47);  $^{52}\text{Cr}^+$  52 (97).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{CrF}_3\text{O}$  (380.3) Ber. C 63.16 H 3.98 Gef. C 63.38 H 4.12

**14**: Schwarzwiolette nadelförmige Kristalle, Zers.-P. 162 °C, Ausb. 50 mg (1.8%). – EI-MS: Ion  $m/e$  (I%) =  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{CrF}_6\text{O}_2^+$  552 (9),  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{F}_6^+$  468 (3);  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{CrF}_3\text{O}^+$  302 (17);  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}^+$  250 (56);  $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_3\text{O}^+$  173 (30);  $\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_3^+$  145 (31);  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$  105 (100);  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  77 (50).

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{CrF}_6\text{O}_2$  (552.4) Ber. C 60.87 H 3.28 Gef. C 60.87 H 4.09

7) ( $\eta^6$ -[D<sub>6</sub>]Benzol)[(D<sub>10</sub>]benzoyl- $\eta^6$ -benzol]chrom ([D<sub>16</sub>]-6) und Bis[(D<sub>10</sub>]benzoyl- $\eta^6$ -benzol]chrom ([D<sub>20</sub>]-9): Versuchsdurchführung analog Methode A, jedoch ohne Redoxaufarbeitung (s. Methode C). Als Aldehydkomponente wurde [D<sub>6</sub>]Benzaldehyd (Merck, Sharp + Dohme, 98%) verwendet.

- 1) Vorgetragen auf der Chemie-Dozententagung, Kaiserslautern, 1982. – XVIII. Mitteilung: Ch. Elschenbroich, J. Heck und F. Stohler, *Organometallics* **1**, 1399 (1982).
- 2) Ch. Elschenbroich und J. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6773 (1979).
- 3) Ch. Elschenbroich, R. Möckel, U. Zenneck und D. W. Clack, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 1008 (1979).
- 4) J. Weber, M. Geoffroy, A. Goursot und E. Penigault, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3995 (1978), und dort zitierte Literatur.
- 5) <sup>5a</sup>) G. A. Heath, L. J. Yellowlees und P. S. Braterman, *Chem. Phys. Letters* **92**, 646 (1982). – <sup>5b</sup>) A. G. Motten, K. Hank und M. K. DeArmond, *Chem. Phys. Letters* **79**, 541 (1981).
- 6) Ch. Elschenbroich, J. Heck und F. Stohler, VII. Internat. Conf. Organometal. Chem., Kyoto, 1977, Abstr. 4C 36; Miediozententagung Kaiserslautern 1982, Abstr. B 11.
- 7) J. J. McDonnell, G. Capen und R. Michaelson, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4251.
- 8) W. C. Danen und C. T. West, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 219.
- 9) Ch. Elschenbroich und J. Koch, *J. Organomet. Chem.* **229**, 139 (1982).
- 10) J. A. Bedford, J. R. Bolton, A. Carrington und R. W. Prince, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 53 (1963).
- 11) F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt und M. Seidl, *Helv. Chim. Acta* **51**, 707 (1968).
- 12) Ch. Elschenbroich, *J. Organomet. Chem.* **14**, 157 (1968).
- 13) V. Graves und J. J. Lagowski, *J. Organomet. Chem.* **120**, 397 (1976); *Inorg. Chem.* **15**, 577 (1976).
- 14) H. Brunner und H. Koch, *Chem. Ber.* **115**, 65 (1982).
- 15) P. Zuman, *Substituent Effects in Organic Polarography*, Plenum Press, New York 1967.
- 16) <sup>16a</sup>) N. B. Chapman und J. Shorter, *Advances in Linear Free Energy Relationship*, Plenum Press, New York 1972. – <sup>16b</sup>) N. B. Chapman und J. Shorter, *Correlation Analysis in Chemistry*, Plenum Press, New York 1978.
- 17) Analoges gilt auch für das Aroylferrocen-Radikalanion: Ch. Elschenbroich und M. Cais, *J. Organomet. Chem.* **18**, 135 (1969).
- 18) V. M. Kazakova, A. I. Samokhvalova, I. G. Makarov, D. V. Joffe und T. R. Strelets, *Zh. Strukt. Khim.* **16**, 23 (1975) [*Chem. Abstr.* **82**, 154 866s (1975)]; V. M. Kazakova, A. I. Samokhvalova, O. G. Sokol, D. V. Joffe, M. I. Mostova und T. S. Smirnova, ebenda **17**, 40 (1976) [*Chem. Abstr.* **84**, 179 152k (1976)].
- 19) S. V. Kulkarni und C. Trapp, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4809 (1970).
- 20) A. Ceccon, C. Corvaja, G. Giacometti und A. Venzo, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. 2*, **1978**, 283.
- 21) N. M. Atherton, *Electron Spin Resonance*, S. 302f., Ellis Horwood, Chichester 1973.
- 22) J. Heinzer, *J. Magn. Reson.* **13**, 124 (1974).
- 23) J. Heck, *Dissertation*, Universität Marburg 1981.
- 24) P. Ludwig und R. N. Adams, *J. Chem. Phys.* **37**, 828 (1962).
- 25) N. Hirota und S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2537 (1964).

- <sup>26)</sup> *P. Fürderer, F. Gerson, J. Heinzer, S. Mazur, H. Ohya-Nishi-Guchi und A. H. Schroeder*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2275 (1979).
- <sup>27)</sup> *Ch. Elschenbroich, F. Gerson und F. Stohler*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6956 (1973).
- <sup>28)</sup> *N. Sutin*, Acc. Chem. Res. **15**, 275 (1982).
- <sup>29)</sup> *R. D. Cannon*, Electron Transfer Reactions, Butterworths, London 1980.
- <sup>30)</sup> Mixed Valence Compounds, Proceedings of the NATO Advanced Study Institute 1979, herausgegeben von *D. B. Brown*, Reidel Publishing Company, Dordrecht 1980.
- <sup>31)</sup> *R. C. Bunker, R. S. Drago, D. N. Hendrickson, R. M. Richman und S. L. Kessell*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3805 (1978).
- <sup>32)</sup> *Ch. Elschenbroich und J. Heck*, Angew. Chem. **93**, 278 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 267 (1981).
- <sup>33)</sup> *H. Meyer und B. Graf*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 2206 (1928).

[87/83]