

Metall- $\pi$ -Komplexe von Benzolderivaten, XXIV<sup>1)</sup>**<sup>1</sup>H-NMR-Koordinationsverschiebung und Ringstromschwächung bei Sandwichkomplexen, studiert am Beispiel Bis( $\eta^6$ -[10]paracyclophan)chrom(0)**

Christoph Elschenbroich\*, Bernd Spangenberg und Heike Mellinghoff

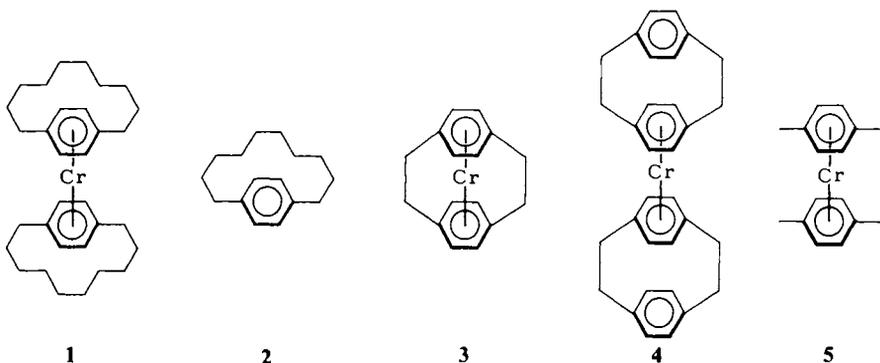
Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 28. Januar 1984

**Metal  $\pi$ -Complexes of Benzene Derivatives, XXIV<sup>1)</sup>****<sup>1</sup>H NMR Coordination Shift and Ring Current Quenching in Sandwich Complexes as Studied for Bis( $\eta^6$ -[10]paracyclophane)chromium(0)**

The title compound was prepared by means of metal atom-ligand vapor cocondensation. Its most conspicuous feature, the well defined disposition of 20 methylene groups in the periphery of the title complex is employed to gauge via <sup>1</sup>H NMR the coordination induced quenching of the aromatic ring current in arenes.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Hochfeldverschiebung der Protonensignale, die bei Koordination eines Arens an ein Übergangsmetall auftritt, stellt ein wichtiges diagnostisches Kriterium dar. Als Ursache dieses Phänomens werden zur Zeit mehrere Effekte diskutiert<sup>2)</sup>, zu denen auch die koordinationsbedingte Schwächung des aromatischen Ringstromes zählt. Um die Quelle der Hochfeldverschiebung einzukreisen, haben wir mittels Metallatom-Ligand-Cokondensation Bis( $\eta^6$ -[10]paracyclophan)chrom(0) (**1**) dargestellt. Hierbei sollen die Protonen der Decamethylenbrücken – ungestört durch induktive Effekte weiterer Substituenten oder Liganden und unbeeinflusst von einer Formalladung auf dem Zentralmetall – als Sonden für die Änderung dienen, die die magnetische Anisotropie des Benzolringes bei dessen Koordination an Chrom erfährt<sup>3)</sup>.



In seinen chemischen Eigenschaften schließt sich **1** an andere alkylsubstituierte Derivate des Bis(benzol)chroms an. Die dem ESR-Spektrum entnommenen Hyperfeinparameter des Radikalkations  $1^{+\cdot}$  zeugen von einer, im Vergleich zu  $5^{+\cdot}$  geringfügig in Richtung des Zentralmetalls verlagerten Spindichteverteilung [ $5^{+\cdot}$ :  $a(8\ ^1H_{Ar}) = 3.70$ ,  $a(^{53}Cr) = 17.8$  G;  $1^{+\cdot}$ :  $a(8\ ^1H_{Ar}) = 3.58$ ,  $a(^{53}Cr) = 18.7$  G]. Dieser Befund ist, wie im Falle von  $4^{+\cdot}$ , als Hinweis auf ein Abweichen des Arens von der Planarität zu werten<sup>5)</sup>.

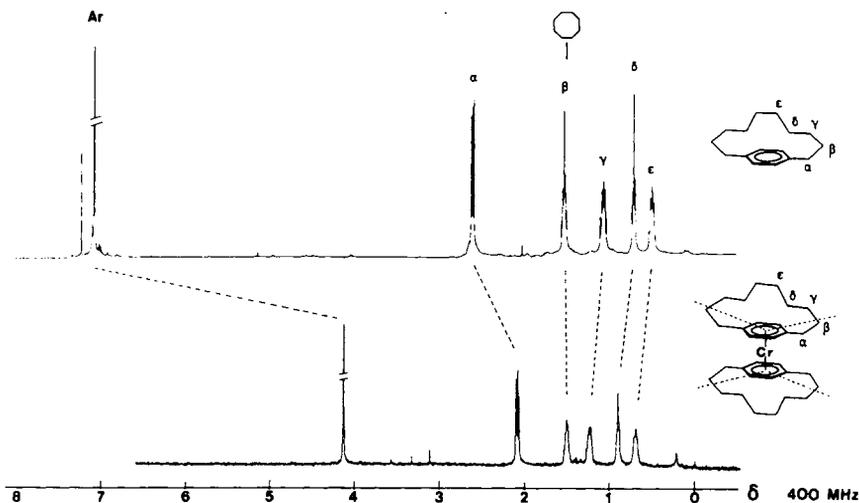


Abb. 1. 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von [10]Paracyclophan (**2**) und Bis(η<sup>6</sup>-[10]paracyclophan)chrom(0) (**1**) (jeweils in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS als innerer Standard). Vgl.: Cyclooctan δ = 1.52. ----- Lage des Anisotropiekegels

Abb. 1 zeigt eine Gegenüberstellung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Komplexes **1** und des freien Liganden [10]Paracyclophan (**2**) nebst durch Entkopplungsexperimente getroffener Zuordnung. Wie im Falle des freien Liganden **2**<sup>6)</sup> ist auch für den Komplex **1** von rascher konformativer Umwandlung der Decamethylenkette auszugehen. Bereits eine qualitative Betrachtung der Lagen der <sup>1</sup>H-NMR-Signale (Abb. 1) für die Decamethylenkette zeigt, daß die Bildung des π-Komplexes **1** zu Koordinationsverschiebungen führt, wie sie für eine Verminderung des Ringstromes zu erwarten wären; denn, gemäß ihrer unterschiedlichen geometrischen Lage über der Ebene des Benzolrings, werden für die Methylengruppen *sowohl* Hochfeld (CH<sub>2</sub>-α,β)- *als auch* Tieffeld (CH<sub>2</sub>-γ,δ,ε)-Verschiebungen beobachtet. Hierbei fällt der Bereich des Vorzeichenwechsels der Koordinationsverschiebung in etwa mit der Lage des Anisotropiekegels, der für freie Aromaten Gebiete dia- und paramagnetischer Verschiebung trennt, zusammen. Wie auch im freien Liganden **2** erscheint im Komplex **1** das Signal der β-Protonen praktisch an gleicher Stelle wie das Signal der Protonen von Cyclooctan (Tab. 1), in dem Ringstromeffekte naturgemäß abwesend sind. Wir schließen hieraus, daß die Anisotropiekegel freien und koordinierten Benzols, zumindest auf der dem Zentralmetall abgewandten Seite (*exo*), eine ähnliche Gestalt besitzen. Für eine Anwendung des Ringstrommodells bedeutet dies, daß die Verlagerung von π-Elektronendichte von einer zur Ringebene symmetrischen Anordnung (freier Ligand) in den Bereich zwischen Ring und Zentralmetall (Komplex) durch die Bindungspolarität Metall<sup>δ+</sup>-Aren<sup>δ-</sup><sup>7)</sup> weitgehend kompensiert wird.

Insgesamt bewirkt die Koordination, daß die Signale der Methylenprotonen auf der Feldskala zusammenrücken, das die Verschiebungsdifferenzen in **2** verursachende Prinzip beim Übergang **2** → η<sup>6</sup>-**2** also eingeschränkt wird. Soll nun die beobachtete Koordinationsverschiebung als Krite-

rium für eine Verminderung des Ringstromes herangezogen werden, so ist zunächst zu klären, in welchem Maße der Ringstrom im freien Liganden für die unterschiedlichen Abschirmungen der Methylenprotonen verantwortlich ist. Von *McGlinchey* et al.<sup>6)</sup> wurden Beiträge der lokalen Anisotropie der Ring-C-Atome zur Abschirmung der Methylenprotonen berechnet und vom experimentellen Wert  $\Delta\delta_{\text{Stand.}} = \delta(\mathbf{2}) - \delta(\text{CH}_2, \text{Cycloalkan})$  abgezogen. Das verbleibende Inkrement  $\Delta_{\text{RC}}$  stellt dann den Ringstromanteil an der gemessenen Verschiebung  $\Delta\delta_{\text{Stand.}}$  dar. Ein Vergleich der Daten in Tab. 1 (Spalten 4 und 6) erweist, daß für entsprechende Positionen in der  $[\text{CH}_2]_{10}$ -Kette  $\Delta\delta_{\text{Coord.}}$  nur etwa die Hälfte des Betrages von  $\Delta_{\text{RC}}$  aufweist. Somit wirkt die Koordination wie eine Schwächung, nicht aber wie eine vollständige Eliminierung des aromatischen Ringstromes.

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **1**, **2**, **3**, **5**<sup>a)</sup>

Verb.	Pos.	$\delta(\text{ppm})$	$\Delta\delta_{\text{Coord.}}$ <sup>b)</sup>	$\Delta\delta_{\text{Stand.}}$ <sup>c)</sup>	$\Delta_{\text{RC}}$ <sup>d)</sup>
<b>2</b> <sup>c)</sup>	1,2,4,5	7.09		—	
	$\alpha$	2.62		1.32	0.91
	$\beta$	1.54		0.24	0.15
	$\gamma$	1.08		-0.22	-0.10
	$\delta$	0.72		-0.58	-0.34
	$\epsilon$	0.50		-0.80	-0.55
<b>1</b>	1,2,4,5	4.13	-2.96		
	$\alpha$	2.08	-0.54		
	$\beta$	1.50	-0.04		
	$\gamma$	1.25	0.17		
	$\delta$	0.90	0.18		
	$\epsilon$	0.70	0.20		
<b>3</b> <sup>f)</sup>	1,2,4,5	4.63	-1.70		
	$\alpha$	2.64	-0.19		
<b>5</b> <sup>e)</sup>	1,2,4,5	4.12	-2.82		
	$\alpha$	2.01	-0.19		
Cyclooctan		1.52			

<sup>a)</sup> PFT-Hochfeldspektrometer WH-400 der Firma Bruker Analytische Meßtechnik, Karlsruhe. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf TMS in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur. — <sup>b)</sup> Koordinationsverschiebung. — <sup>c)</sup>  $\Delta\delta_{\text{Stand.}} = \delta(\mathbf{2}) - \delta(\text{CH}_2, \text{Cycloalkan}) = \delta(\mathbf{2}) - 1.30$ , vgl. Lit.<sup>6)</sup>. — <sup>d)</sup>  $\Delta_{\text{RC}} = \text{Ringstromanteil an } \Delta\delta_{\text{Stand.}}$ , siehe Text. — <sup>e)</sup> vgl. Lit.<sup>6)</sup>. — <sup>f)</sup> vgl. Lit.<sup>4)</sup>. — <sup>g)</sup> vgl. Lit.<sup>2)</sup>.

Scheinbar im Gegensatz hierzu ist für die Arenprotonen  $\Delta\delta_{\text{Coord.}}$  etwa doppelt so groß wie der Wert von 1.5 ppm, der für den Ringstrombeitrag zur Tieffeldverschiebung der Protonensignale von freiem Benzol vorgeschlagen wird<sup>6)</sup>. Offenbar ist die Abschirmung der Ringprotonen für  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$  in starkem Maße durch die magnetische Anisotropie des direkt gebundenen Metallatoms sowie die Ladungsübertragung Metall  $\rightarrow$  Ligand geprägt<sup>7)</sup>. Ein weiterer Beitrag zur  $^1\text{H-NMR}$ -Koordinationsverschiebung für  $(\eta^6\text{-Aren})_2\text{Cr}$  könnte in der gegenseitigen Abschirmung der beiden gestapelten Benzolringe bestehen, wie sie auch für [2.2]- und [3.3]Paracyclophan beobachtet wird. Die Arenprotonen der freien Cyclophane erscheinen, verglichen mit *p*-Xylol, um 0.6<sup>9)</sup> bzw. 0.4 ppm<sup>10)</sup> nach hohem Feld verschoben; bezeichnenderweise beträgt die Koordinationsverschiebung für den Komplex **3** nur: -1.70<sup>6)</sup> ppm. Wenn auch eine Aufteilung der Brutto-Koordinationsverschiebung in einzelne Verursacher derzeit noch nicht möglich ist, so besitzt die  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse von Bis(aren)metall-Komplexen wie **1**, die Protonen in definierter peripherer Position tragen, doch heuristischen Wert. Wir bemühen uns daher weiterhin um die Synthese von Modellverbindungen, um auf empirischem Wege eine Karte der magnetischen Anisotropie der Umge-

bung von Sandwichkomplexen zu erstellen, die den bekannten *Johnson-Bovey*-<sup>11)</sup> bzw. *Haigh-Mallion*-Graphen<sup>8)</sup> entspricht.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: WH 400 der Fa. Bruker. – ESR-Spektren: EE 12 der Fa. Varian. – Massenspektren: CH 7 der Fa. Varian. Der Neutralkomplex **1** ist in getrockneten, N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln zu handhaben. Die Synthese des Liganden **2** erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von *Cram*<sup>12)</sup>.

*Bis*(η<sup>6</sup>-[10]paracyclophan)chrom(0) (**1**): Auf die Wand eines auf 10<sup>-4</sup> Torr evakuierten Cokondensationsreaktors (IL) wird bei -190°C zunächst eine Schicht von THF, anschließend aus einer W-Spirale 0.5 g Cr und aus einem internen, beheizbaren Gefäß 3 g [10]Paracyclophan aufgedampft. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wird über Kieselgel filtriert und das gelbe Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird an Luft in Methanol/H<sub>2</sub>O (1/1) aufgenommen und das entstandene Kation 1<sup>+</sup> durch Extraktion mit Pentan (5 × 100 ml) von überschüssigem Liganden befreit. Reduktion mit 10 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und 20 g KOH liefert **1**, welches, mit 30 ml Toluol extrahiert und nach Abziehen des Lösungsmittels bei 130–140°C/10<sup>-4</sup> Torr sublimiert, analysenrein erhalten wird. Ausb. ca. 30 mg orangebraune Kristalle, Schmp. 152–154°C. – MS (70 eV): *m/e* = 484 (67%, C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>Cr<sup>+</sup> = M<sup>+</sup>), 268 (7, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>Cr<sup>+</sup>), 266 (21, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>Cr<sup>+</sup>), 242 (17, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>Cr<sup>+</sup>), 216 (45, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub><sup>+</sup>), 145 (14, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>), 131 (19, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>), 118 (19, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup>), 117 (21, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 105 (36, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 104 (100, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>), 91 (45, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 52 (19, Cr<sup>+</sup>), 41 (31, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>). C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>Cr (484.7) Ber. C 79.29 H 9.98 Gef. C 79.75 H 10.13

- <sup>1)</sup> XXIII. Mittel.: *Ch. Elschenbroich, E. Bilger und J. Koch*, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984), im Druck.
- <sup>2)</sup> *V. Graves und J. J. Lagowsky*, *J. Organomet. Chem.* **120**, 397 (1976).
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> Diese Idee wurde schon früher für Ferrocen vorgeschlagen, ihre Realisierung scheiterte jedoch an der Synthese der erforderlichen Materialien, *T. D. Turbitt und W. E. Watts*, *Tetrahedron* **28**, 1227 (1972). – <sup>3b)</sup> Im Falle des unsymmetrischen, geladenen Bis(aren)metall-Komplexes [(η<sup>3,4,5,6,7,8</sup>-anti-[2.2]metacyclophan)(η<sup>6</sup>-hexamethylbenzol)ruthenium]<sup>2+</sup> wurde bereits aus <sup>1</sup>H-NMR-Daten auf eine die Koordination begleitende Schwächung des Ringstromes geschlossen: *E. D. Laganis, R. H. Voegeli, R. T. Swann, R. G. Finke, H. Hopf und V. Boekelheide*, *Organometallics* **1**, 1415 (1982). Vgl. auch: *R. T. Swann und V. Boekelheide*, *J. Organomet. Chem.* **231**, 143 (1982).
- <sup>4)</sup> *Ch. Elschenbroich, R. Möckel und U. Zenneck*, *Angew. Chem.* **90**, 560 (1978); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **17**, 531 (1978).
- <sup>5)</sup> Für [10]Paracyclophan (**2**) liegt bislang keine röntgenographische Strukturbestimmung vor. Mittels Kraftfeldrechnungen wurden jedoch die bevorzugte Konformation der Decamethylenkette sowie die Deformation des Arens in Richtung auf eine Wannenform vorausgesagt: *N. L. Allinger, J. T. Sprague und T. Liljefors*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5100 (1974).
- <sup>6)</sup> *A. Agarwal, J. A. Barnes, J. L. Fletcher, M. J. McGlinchey und B. G. Sayer*, *Can. J. Chem.* **55**, 2575 (1977).
- <sup>7)</sup> Aus ESCA-Messungen wurde gefolgert, daß in (η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Cr die Ring-C-Atome eine negative Partialladung tragen: *H. Binder und Ch. Elschenbroich*, *Angew. Chem.* **85**, 665 (1973); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **12**, 659 (1973).
- <sup>8)</sup> *C. W. Haigh und R. B. Mallion*, *Progr. NMR Spectroscopy* **13**, 303 (1980).
- <sup>9)</sup> *D. J. Cram, C. K. Dalton und G. R. Knox*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1088 (1963).
- <sup>10)</sup> *F. A. L. Anet und M. A. Brown*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2389 (1969).
- <sup>11)</sup> *C. E. Johnson und F. A. Bovey*, *J. Chem. Phys.* **29**, 1012 (1958); *F. A. Bovey*, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, London 1969.
- <sup>12)</sup> *D. J. Cram und H. U. Däniker*, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2743 (1954).

[24/84]