

Metall- π -Komplexe von Benzolderivaten, XXX¹⁾ η^6 -, μ_2 -(η^6 : η^6)- und μ_3 -(η^6 : η^6 : η^6)-[2₃]Paracyclophan-Komplexe des Chroms. Darstellung, kernmagnetische Resonanz und RedoxverhaltenChristoph Elschenbroich^{a*}, Jörg Schneider^a, Martin Wunsch^a, Jean-Louis Pierre^b, Paul Baret^b und Pierre Chautemps^bFachbereich Chemie der Universität Marburg^a,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 MarburgLaboratoire d'Etudes Dynamiques et Structurales de la Selectivité II,
Université Scientifique et Médicale de Grenoble^b,
B.P. 53, F-38041 Grenoble Cédex, Frankreich

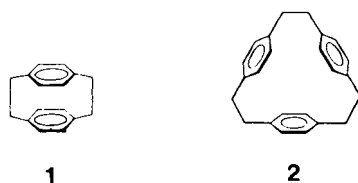
Eingegangen am 13. Juli 1987

Durch Cokondensation von Cr-Atomen mit [2₃]Paracyclophan (2) wurde der Bis(*exo*)-Komplex Bis(η^6 -[2₃]paracyclophan)chrom(0) (9) dargestellt, eine *endo*-Koordination des Typs (η^{12} -2)Cr konnte nicht beobachtet werden. Carbonylsubstitution an Cr(CO)₆ liefert die Cr(CO)₃-Addukte 2[Cr(CO)₃] (12), 2[Cr(CO)₃]₂ (13) und 2[Cr(CO)₃]₃ (14). Vorzeichen und Beträge der ¹H-NMR-Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta$ in der Peripherie von 9 werden auf unterschiedliche Lagen der Protonen relativ zum Ringstromzentrum zurückgeführt. ¹H-NMR-, IR- und UV-spektroskopische Untersuchungen an 12–14 lassen schwache interanulare Wechselwirkungen erkennen. – Die Redoxprozesse $12 \rightleftharpoons 12^+$, $13 \rightleftharpoons 13^+ \rightleftharpoons 13^{2+}$ und $14 \rightleftharpoons 14^+ \rightleftharpoons 14^{2+} \rightleftharpoons 14^{3+}$ sind gemäß cyclovoltammetrischer Messungen bei –40°C reversibel. Das Elektronentransferverhalten von 13 und 14 liegt nahe des Grenzfalls äquivalenter, wechselwirkungsfreier Redoxzentren (Savéant-Bard-Anson-Modell).

Metal π Complexes of Benzene Derivatives, XXX¹⁾. – η^6 -, μ_2 -(η^6 : η^6)-, and μ_3 -(η^6 : η^6 : η^6)-[2₃]Paracyclophane Complexes of Chromium. Preparation, Nuclear Magnetic Resonance, and Redox Behavior

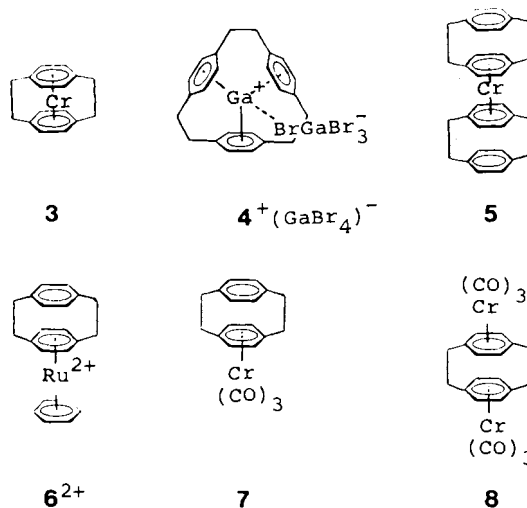
Cocondensation of chromium atoms with [2₃]paracyclophane (2) afforded the bis(*exo*) complex bis(η^6 -[2₃]paracyclophane)chromium(0) (9), *endo* coordination of the type (η^{12} -2)Cr not being detected. By means of carbonyl substitution at Cr(CO)₆, the Cr(CO)₃ adducts 2[Cr(CO)₃] (12), 2[Cr(CO)₃]₂ (13), and 2[Cr(CO)₃]₃ (14) were obtained. The signs and the magnitudes of the ¹H NMR coordination shifts $\Delta\delta$ of protons in the periphery of 9 are traced back to their positions relative to the center of the diamagnetic ring current. ¹H NMR, IR, and UV spectroscopic results for 12–14 suggest weak interanular interactions. – According to cyclic voltammetry, the redox processes $12 \rightleftharpoons 12^+$, $13 \rightleftharpoons 13^+ \rightleftharpoons 13^{2+}$, and $14 \rightleftharpoons 14^+ \rightleftharpoons 14^{2+} \rightleftharpoons 14^{3+}$ are reversible at –40°C. The behavior of 13 and 14 approaches the limiting case of multiple electron transfer from molecules containing equivalent, non-interacting centers (Savéant-Bard-Anson model).

[2_n]Paracyclophane²⁾, Cyclooligomere des *p*-Xylylens, werfen als potentielle Liganden in Aromaten-Übergangsmetall-Komplexen reizvolle Fragestellungen auf.



Die Gegenwart von Hohlräumen verleitet zu Versuchen, diese durch Metallatome zu füllen, was in der Klasse der [2_n]Paracyclophane bisher nur in Form der *endo*-koordinierten Komplexe (η^{12} -[2₃]Paracyclophan)chrom (3)^{3a)} und [(η^{18} -[2₃]Paracyclophan)Ga]⁺ (4⁺)⁴⁾ gelang. In der Verbindung [(2₃]Paracyclophan)Ag]ClO₄⁵⁾ befindet sich das Ion Ag⁺ nicht im Zentrum des Liganden, sondern in peripherer Position, vergleichbar mit der Mitte einer Radkappe^{6,7)}.

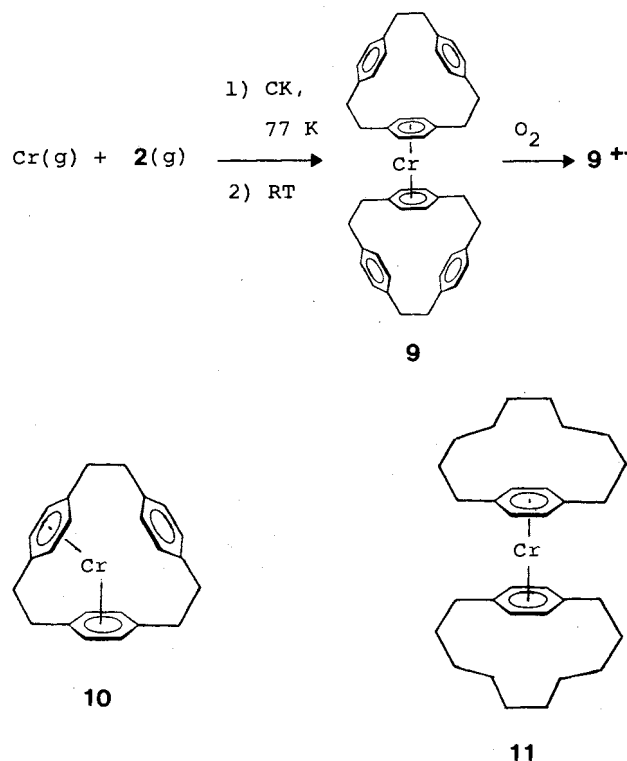
Wesentlich bereitwilliger erfolgt statt dessen *exo*-Koordination (Beispiele: 5^{3a)}, 6⁸⁾, 7⁹⁾, 8¹⁰⁾, [(η^6 -[2₂]Paracyclophan)Ga]GaBr₄¹¹⁾). Im Falle des [2₂]Paracyclophans (1) ist dies wohl auf den kleinen inter-Arenabstand zurückzuführen, dessen Mittelwert (293 pm) den entsprechenden Abstand in Bis(η^6 -benzol)chrom (322 pm) um 10%



unterschreitet. Wir berichten im folgenden über Versuche zur *endo*-sowie zu einfacher und mehrfacher *exo*-Koordination von Chromatomen an [2₃]Paracyclophan. In letzterem Falle sind die Abstufung der Potentiale für die Erst-, Zweit- und Drittoxidation sowie Fragen des intramolekularen Elektronentransfers von besonderem Interesse.

Ergebnisse und Diskussion

Von den beiden Synthesemethoden, Aufbau des Liganden in der Metallperipherie und Einsatz des vorgebildeten Liganden, ist aus Gründen der Nichtverfügbarkeit erforderlicher Ausgangsmaterialien – Bis[1,4-bis(chlormethyl)- η^6 -benzol]chrom ist bislang unbekannt – derzeit nur letztere Variante gangbar. Wir haben daher den gasförmigen Liganden **2** mit Cr-Atomen kokondensiert.



Aus dem gelben Kondensat kann durch verlustreiche fraktionierende Sublimation Bis(η^6 -[2₃]paracyclophan)chrom(0) (**9**) gewonnen werden. **9** bildet durch Luftoxidation das Radikalkation $9^{+\cdot}$, welches aber, bedingt durch die großen organischen Liganden, wasserunlöslich ist, so daß eine schonendere Komplex/Ligand-Trennung über das Redoxpaar $9/9^{+\cdot}$ nicht praktikabel ist. Die ESR-Daten des Radikalkations $9^{+\cdot}$ [$a(8^1\text{H}) = 3.73 \text{ G}$, $a(^{53}\text{Cr}) = 17.58 \text{ G}$, $\langle g \rangle = 1.9898$, in DMF/ CHCl_3 bei 25°C], die denen von Bis(η^6 -*p*-xylol)chrom $^{+\cdot 12)}$ weitgehend entsprechen, zeigen Bis(*exo*)-Koordinations an. Hinweise auf die Bildung des *endo*-Komplexes (η^{12} -[2₃]Paracyclophan)chrom (**10**) existieren nicht. **10** sollte sich auch in geringer Konzentration in Form des Radikalkations $10^{+\cdot}$ ESR-spektroskopisch zweifelsfrei erkennen lassen, denn die Abwinkelung der Struktur von Bis(η^6 -aren)metall(d^5)-Komplexen führt zu einem charakteristischen ^1H -Hyperfeinmuster [$a_1(^4\text{H}) \neq a_2(^4\text{H})$]¹³. Auch im Falle auf der ESR-Zeitskala rascher, haptotroper Metallverschiebung im Innenraum des Liganden wäre die ^1H -Hyperfeinstruktur für $10^{+\cdot}$ eindeutig [12 äquivalente Arenprotonen, reduzierte Kopplungskonstante a (12 ^1H)].

^1H -NMR-Spektroskopische Daten des Komplexes **9** sind in Tab. 1 enthalten, sein ^1H -NMR-Spektrum ist in Abb. 1

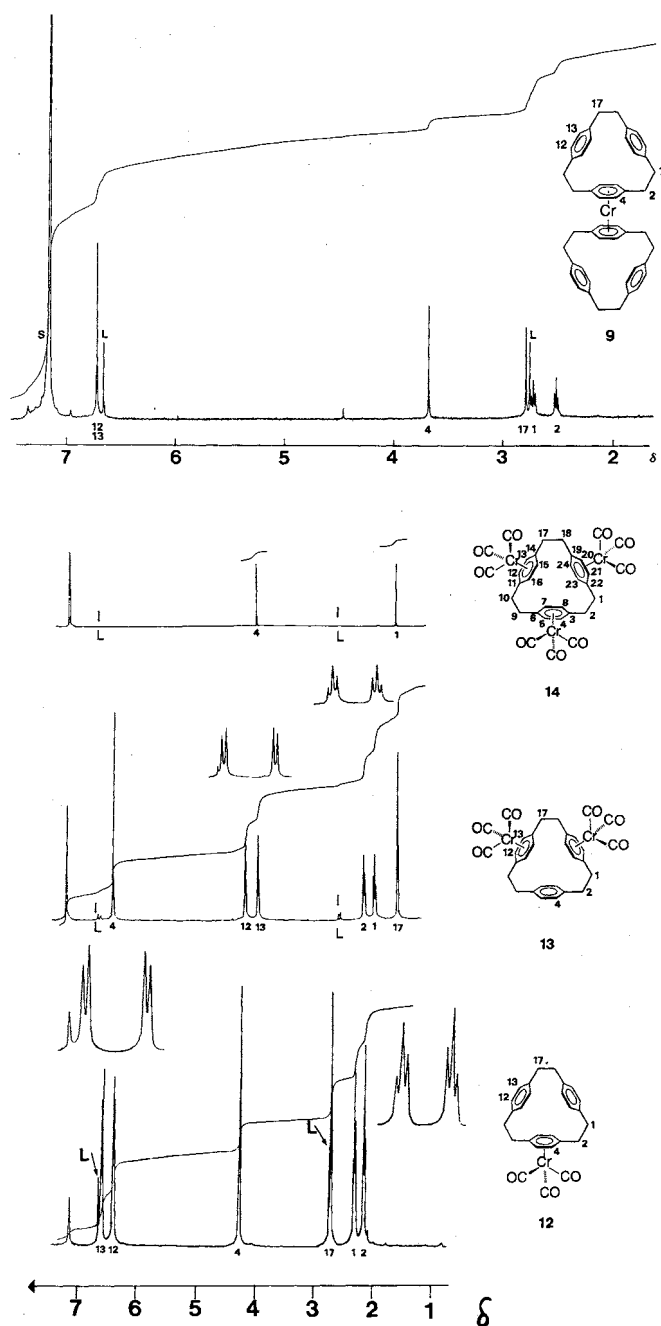


Abb. 1. 400-MHz- ^1H -NMR-Spektren von **9**, **12**, **13** und **14** in C_6D_6 bei $T = 320 \text{ K}$, **9** nach 3 d Kontakt der Probe mit einem K-Spiegel. L = freier Ligand **2**, Spreizungen: $\times 4$

gezeigt. Die Zuordnung erfolgte durch Entkopplungsexperimente sowie durch die spezifischen Linienverbreiterungen von ^1H -NMR-Signalen in Proben, die neben dem Neutralkomplex **9** Spuren des Radikalkations $9^{+\cdot}$ enthalten. In derartigen Proben bewirkt der Selbstaustausch $9 + 9^{+\cdot} \rightleftharpoons 9^{+\cdot} + 9$ Beiträge zur Linienbreite, die von der Distanz des betreffenden Protons vom Zentralmetall, dem Träger des ungepaarten Elektrons, abhängen. Auf diese Weise kann z. B. zwischen 1,10-H und 2,9-H unterschieden werden. Der Komplex **9** besitzt wie Bis(η^6 -[10]paracyclophan)chrom (**11**)¹⁵ auf der vom Zentralmetall abgewandten Seite des η^6 -Arens Protonen in wohldefinierter räumlicher Lage, die

dazu dienen können, die Karte der Anisotropie der ^1H -NMR-Koordinationsverschiebung $\Delta\delta^{1,13}$ zu ergänzen. Unter der Annahme, daß der Ligand **2** in **9**, wie auch im freien Zustand^{2b)}, ekliptisch konformierte Ethanobrücken aufweist bzw. auf der ^1H -NMR-Zeitskala rascher konformativer Umwandlung unterliegt, ergeben sich die im zweidimensionalen Polarkoordinatendiagramm (Abb. 2) eingetragenen Protonenpositionen.

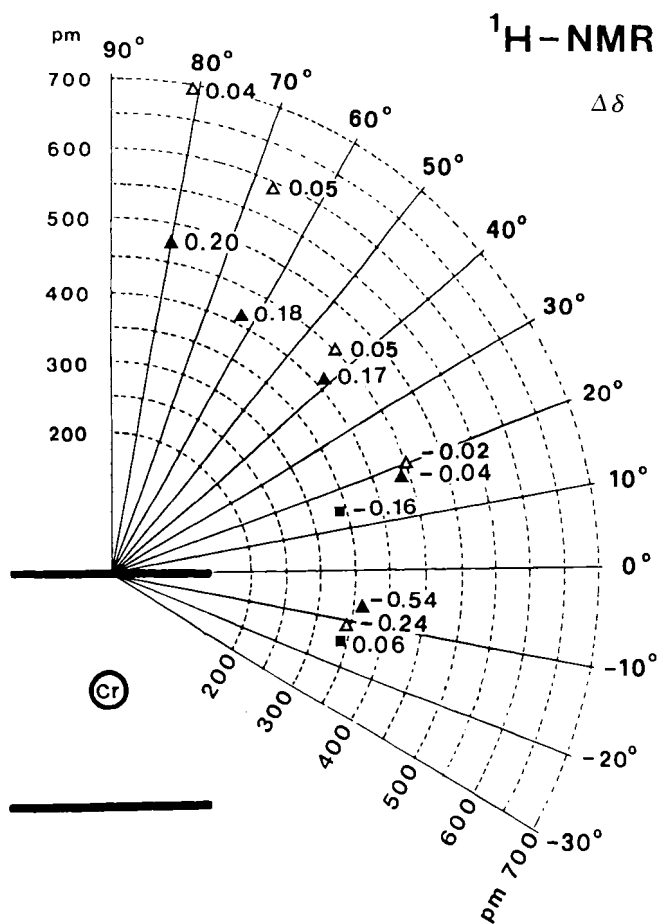
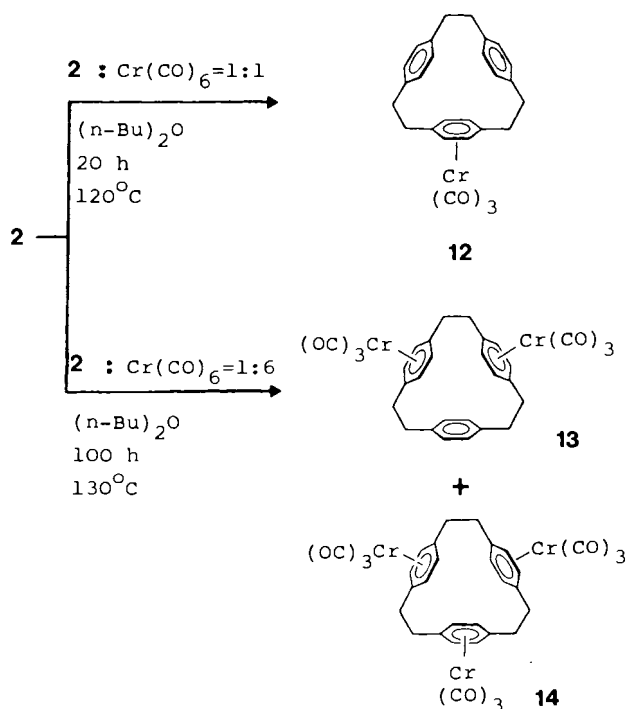


Abb. 2. ^1H -NMR-Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta$ für Protonen in der Peripherie von Bis(benzol)chrom. Die Positionen der Protonen wurden mittels Dreidring-Modellen festgelegt. Ursprung des Polarkoordinatensystems: Zentrum des η^6 -Arens. Δ = **9**, \blacktriangle = Bis(η^6 -[10]paracyclophan)chrom¹⁵⁾, \blacksquare = Bis(cyclobuta- η^6 -benzol)chrom³³⁾

Das Diagramm dient dazu, die Lage eines peripheren Protons, bezogen auf das Zentrum des η^6 -Arens, durch Angabe zweier Zahlen [Winkel (Grad)/Abstand (pm), z. B. 20/450 für 1,10-H] zu definieren. Es enthält zum Vergleich auch die $\Delta\delta$ -Werte für Bis(η^6 -[10]paracyclophan)chrom (**11**). η^6 -Arenprotonen sind im Diagramm nicht berücksichtigt, denn deren $\Delta\delta$ -Werte dürften in beträchtlichem Maße durch lokale Effekte, z. B. Ladungsübertragung Metall \rightarrow Ligand, geprägt sein. Eindeutige Auskünfte über die Änderung der magnetischen Anisotropie eines Arens bei Bindung an ein Übergangsmetall sind hingegen der Betrachtung nichtlokaler Effekte zu entnehmen, welche die $\Delta\delta$ -Werte der Protonen H- β , γ , δ ... prägen. Wie auch für **11** zeigen die Daten für **9** Bereiche negativer sowie positiver Koordinationsver-

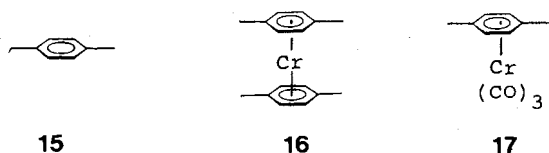
schiebung $\Delta\delta$ an. Die Protonen 12,13,17,18,20,21-H fallen praktisch auf die Isokoordinationsverschiebungslinie $\Delta\delta = 0.05$, die Protonen 1,10-H liegen nahe der Ebene, die den Vorzeichenwechsel von $\Delta\delta$ beschreibt, und die Kerne 2,9-H erfahren koordinationsbedingt eine beträchtliche Abschirmung. Bemerkenswert ist die starke Winkelabhängigkeit im Bereich des Torus negativer Koordinationsverschiebung um das η^6 -Aren [$\Delta\delta = -0.54$ (H-7/360, **11**) und $\Delta\delta = -0.24$ (H-12/340, **9**)] und die ausgeprägte Distanzabhängigkeit im Gebiet über dem η^6 -Aren [$\Delta\delta = 0.20$ (H-80/475, **11**) und $\Delta\delta = 0.04$ (H-81/690, **9**)]. Eine qualitative Deutung dieser räumlichen Variation der Koordinationsverschiebung gelingt unter der Annahme einer Schwächung des diamagnetischen Ringstromes beim Übergang Aren \rightarrow η^6 -Aren und/oder der Verschiebung des Zentrums der magnetischen Anisotropie von den Ringmitten (freie Arene) in den Bereich zwischen Ring und Zentralmetall (η^6 -Aren)^{1,13,15)}.

Während im binären Komplex **9** $\Delta\delta$ nur durch die Koordination eines neutralen Metallatoms erzeugt wird, treten bei ternären Komplexen des Typs ($[\text{2}_3\text{]Paracyclophan}$)- $[\text{Cr}(\text{CO})_3]_n$, $n = 1-3$, als weitere Beiträge zur Koordinationsverschiebung der induktive Effekt und die Bindungsanisotropie der CO-Liganden hinzu. Die besondere Symmetrie des Cyclophans **2** induziert die Frage nach der gegenseitigen Beeinflussung peripher koordinierter $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen in Komplexen des genannten Typs. Die Synthese von (η^6 - $[\text{2}_3\text{]Paracyclophan}$)- $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**12**)⁹⁾, μ_2 -(η^6 : η^6 - $[\text{2}_3\text{]Paracyclophan}$)- $[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ (**13**) und μ_3 -(η^6 : η^6 : η^6 - $[\text{2}_3\text{]Paracyclophan}$)- $[\text{Cr}(\text{CO})_3]_3$ (**14**) gelingt unter Variation von Eduktstöchiometrie und Reaktionsdauer.



14 fällt schon während der Reaktion aus, **13** kann aus der heiß filtrierten Reaktionslösung gewonnen werden. Alle drei $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Addukte stellen gelbe, luftstabile Verbindungen dar, die unzersetzt schmelzen. ^1H -NMR-Daten finden sich

in Tab. 1, die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Liganden **2** und der Komplexe **12**, **13** und **14** sind in Abb. 1 gegenübergestellt.



Die Zuordnung der Signale für 2-H und 1-H in **12** erfolgt durch Vergleich mit $\delta(\text{H}_{\text{CH}_3})$ in Tricarbonyl(*p*-xylyl)chrom (**17**), die Unterscheidung zwischen 12-H und 13-H beruht auf unterschiedlicher Distanz dieser Protonen von der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe. Entsprechende Erwägungen dienen der Zuordnung in **13**. Die sukzessive Einführung von 1, 2 oder 3 $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen wirkt sich annähernd additiv auf die Koordinationsverschiebungen der Protonen an nicht-Cr-koodinierten C-Atomen aus. Man vergleiche hierzu $\Delta\delta(2\text{-H, 12})$ bzw. $\Delta\delta(1\text{-H, 13})$ und $\Delta\delta(1\text{-H, 12})$ bzw. $\Delta\delta(2\text{-H, 13})$ mit $\Delta\delta(17\text{-H, 13})$ und $\Delta\delta(17\text{-H, 14})$ sowie $\Delta\delta(12\text{-H, 12})$ und $\Delta\delta(13\text{-H, 12})$ mit $\Delta\delta(4\text{-H, 13})$. Die Koordinationsverschiebung $\Delta\delta(\text{H}_{\eta\text{-Ar}})$ fällt für die (Aren)tricarbonylchrom-Komplexe **12**, **13**, **14** und **17** kleiner aus, als für die Bis(aren)chrom-Komplexe **9** und **16**. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der Stapel-effekt zweier Arene, der schon in Abwesenheit eines Zentralmetalls zu einer Hochfeldverschiebung der Protonenresonanzen führt – vgl. $^1\text{H-NMR}$ von freien $[\text{2}_n]$ Cyclophanen¹⁶⁾ – im Falle von (Aren)tricarbonylchrom-Verbindungen fehlt. Der induktive Effekt ($-\text{I}$) der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe, der dem eines (η^6 -Aren)Cr-Fragmentes entgegengerichtet ist, dürfte ebenfalls zu der verminderten Hochfeldverschiebung beitragen. Die Koordinationsverschiebung zum Cr-koodinierten Aren α - und β -ständiger Alkylpro-

tonen ist hingegen in Komplexen des Typs $(\text{ArH})(\text{CO})_3\text{Cr}$ größer als in Sandwichkomplexen $(\text{ArH})_2\text{Cr}$ ¹⁷⁾.

Die Verfügbarkeit der Mono-, Bis- und Tris(tricarbonylchrom)-Addukte des Cyclophans **2** eröffnet die Möglichkeit, auch mit anderen Methoden nach interanularen Wechselwirkungen zu suchen. Den *IR-Spektren* ist eine mit zunehmender Zahl von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen schwache hypochrome Verschiebung der Carbonylbanden ν_{CO} zu entnehmen (Tab. 2). Sie spiegelt die zunehmende elektronische Verarmung der Zentralmetalle wider. Hinweise auf eine Schwingungskopplung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen sind nicht zu entdecken, denn die ν_{CO} -Banden von **12**–**14** sind weder aufgespalten noch in ihrer Breite unterschiedlich.

Indizien auf interanulare Wechselwirkungen sind auch aus den *UV-Spektren* der Mono-, Bis- und Tris(tricarbonylchrom)-Addukte des $[\text{2}_3]$ Paracyclophans, **12**–**14**, zu gewinnen (Tab. 2). Charakteristisch für Komplexe des Typs (η^6 -Aren)tricarbonylchrom sind die Banden in den Bereichen $\lambda \approx 220, 250, 320$ nm. Die beiden Banden bei kürzeren Wellenlängen sind als intra-Ligandanregung (IL), die längerwellige Absorption ist als Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Bande gedeutet worden¹⁸⁾. Tab. 2 ist zu entnehmen, daß sukzessive Addition von 1–3 $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmenten die beiden kurzwelligen Banden praktisch nicht beeinflußt, die langwellige Bande jedoch bathochrom verschiebt und den Absorptionskoeffizienten ϵ kräftig erhöht. Dieser Gang ist in Einklang mit obiger Bandenzuordnung, indem durch die elektronenanziehende Natur der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmente die Energie der Ligandorbitale, die das Ziel des MLCT-Elektronentransfers darstellen, abgesenkt wird. Diese interanulare Vermittlung sollte stark vom Abstand und von der geometrischen Anordnung der wechselwirkenden (Aren)tricarbonylmetall-Einheiten abhängen: bezeichnenderweise fällt die bathochrome Verschiebung der

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten^{a)} von $[\text{2}_3]$ Paracyclophan (**2**), seiner Cr-Komplexe **9**, **12**, **13**, **14** sowie, zum Vergleich, der Verbindungen *p*-Xylyl (**15**), Bis(η^6 -*p*-xylyl)chrom (**16**) und Tricarbonyl(*p*-xylyl)chrom (**17**). Verschiebungen gegen internes TMS

Ligand bzw. Komplex	$\delta(^1\text{H}_{\text{Ar}})$ (Position) ^{b)} koordiniert	frei	$\Delta\delta(^1\text{H}_{\text{Ar}})$ ^{c)}	$\delta(^1\text{H}_{\text{CH}_2\text{CH}_3})$ (Position) ^{b)}	$\Delta\delta(^1\text{H}_{\text{CH}_2\text{CH}_3})$ ^{c)}	Kopplungskonstanten $^3J(\text{H,H})$ [Hz]
2		6.66(4)		2.75(1)		
9	3.67(4)	6.71(12, 13)	−2.99	2.51(2)	−0.24	6.9(1,2) _{cis} , (1,2) _{gauche}
			0.05	2.73(1)	−0.02	n.a. ($\text{H}_{\text{Ar}}, \text{H}_{\text{Ar}}$) ^{d)}
				2.79(17)	0.04	
12	4.26(4)	6.39(12)	−2.40	2.17(2)	−0.58	6.9(1,2) _{cis} , (1,2) _{gauche}
		6.62(13)	−0.27	2.32(1)	−0.43	7.9(12,13)
			−0.04	2.72(17)	−0.03	
13	4.04(13) 4.25(12)	6.39(4)	−2.62	1.81(17)	−0.94	6.6(12,13)
			−2.41	2.18(1)	−0.57	6.9(1,2) _{cis} , (1,2) _{gauche}
			−0.27	2.35(2)	−0.40	
14	4.06(4)		−2.60	1.81(17)	−0.94	
				2.14		
15		6.96		2.14		
16	4.10		−2.86	1.98	−0.16	
17	4.43		−2.53			
				1.52	−0.62	

^{a)} In C_6D_6 bei 320 K. — ^{b)} und symmetrieäquivalente Positionen. — ^{c)} Koordinationsverschiebung $\Delta\delta = \delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{Ligand})$. — ^{d)} Nicht aufgelöst.

Tab. 2. IR(ν_{CO})- und UV-spektroskopische Daten der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Addukte des $[\text{2}_3]$ Paracyclophans, **12–14**, und des $[\text{2}_2]$ Paracyclophans, **7** und **8**

Komplex	ν_{CO} [cm^{-1}]		UV λ_{max} [nm] (ϵ)
	A_1	E	
12	1959	1878 ^{a)}	220 (23 500) ^{b)} 248 sh 313 (9300)
13	1960	1883 ^{a)}	221 (27 700) ^{b)} 248 sh 319 (12 500)
14	1961	1890 ^{a)}	219 (57 500) ^{b)} 250 sh 322 (30 700)
7	1959	1978 ^{c)}	341 (10 900) ^{c)}
8	1952	1884 ^{c)}	358 (22 800) ^{c)}

^{a)} In CH_2Cl_2 , diese Arbeit. — ^{b)} In CH_3CN , diese Arbeit. — ^{c)} In THF, Ref.¹⁰⁾

MLCT-Bande beim Übergang von **7** auf **8**¹⁰⁾ wesentlich stärker aus, als im Falle der Komplexe **12–14**.

Reicht die interanulare Wechselwirkung im Liganden $[\text{2}_3]$ Paracyclophan aus, um die Redox Eigenschaften der Komplexe **12–14** zu prägen? Zur Klärung dieser Frage haben wir nach einer etwaigen Abstufung der Potentiale für Erst-, Zweit- und Drittoxidation gesucht. Die elektrochemische Oxidation von (Aren)tricarbonylchrom-Komplexen war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, die durch die Labilität des (Aren)tricarbonylchrom⁺-Radikalkations gefordert wurden. Generell wird für $(\text{ArH})(\text{CO})_3\text{Cr}$ irreversible Oxidation über drei Redoxstufen beobachtet, zurückzuführen auf den raschen Zerfall des intermediär gebildeten $\text{Cr}(\text{I})$ -Komplexes und weitere Oxidation zu solvatisiertem $\text{Cr}(\text{III})$ ^{19,20)}. Höhere Stabilität besitzen die Species $(\text{ArH})(\text{CO})_3\text{Cr}^{+\cdot}$ im Lösungsmittel Trifluoressigsäure²¹⁾ sowie in Dichlormethan/Tetrabutylammonium-perchlorat bei -90°C bzw. in Dichlormethan/Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat bei $+15^\circ\text{C}$ ²²⁾.

Die elektrochemischen Daten für **12**, **13** und **14** sind in Tab. 3 aufgeführt, Cyclovoltammogramme im Lösungsmittel Propylencarbonat (PC) zeigt Abb. 3. Sowohl in Dichlormethan als auch in Propylencarbonat werden für **12–14** zwei, bei Raumtemperatur irreversible Oxidationswellen beobachtet. Bei Senkung der Meßtemperatur auf -40°C wird

in PC die Erstoxidation reversibel [i_a/i_c (**12**, **13**, **14**) ≈ 1]. Bedingt durch die geringe Löslichkeit von **12–14** in PC bei tiefer Temperatur ist der Grundstrom allerdings relativ hoch. Ein Vergleich der drei Cyclovoltammogramme zeigt, daß die Potentiale $E_{1/2}$ sich mit zunehmender Zahl an $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen im Molekül nur geringfügig ändern, die Peakstromstärken i_a sich aber, normiert auf gleiche Konzentration an Komplex, annähernd wie 1:2:3 verhalten. Dieses Verhalten entspricht dem Savéant-Bard-Anson-Modell^{23–26)}, welches für den Fall n identischer, wechselwirkungsfreier Zentren im selben Molekül CV-Kurven vorsieht, die in ihrer Form reversiblen Eielektronentransfer entsprechen, in ihren Peakstromhöhen aber Proportionalität zu n aufweisen.

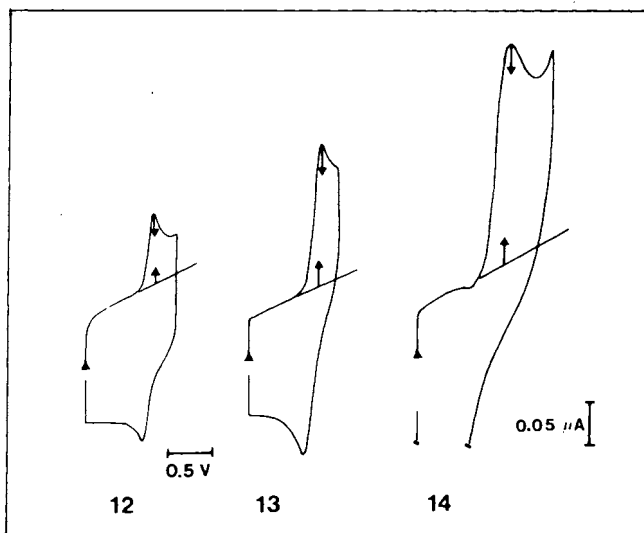


Abb. 3. Cyclovoltammogramme für die Erstoxidation der Komplexe **12**, **13** und **14** in Propylencarbonat/ $(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$ bei -40°C , gemessen gegen GKE. Potentialbereich $0,00 < E < 1,00$ V, Spannungsvorschub 100 mVs^{-1} (vgl. Tab. 3)

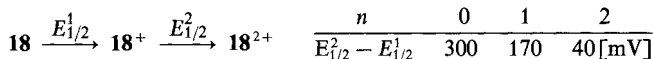
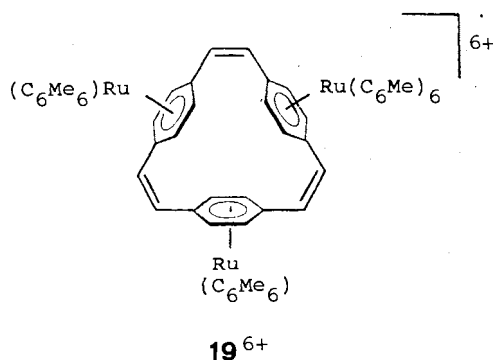
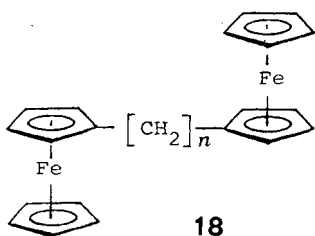
Das Reversibilitätskriterium $\Delta E_{\text{pa,pc}} = 58 \text{ mV}$ ist auch für den Einkernkomplex **12** nicht erfüllt, die größere Peakseparation dürfte auf Schwierigkeiten der Widerstandskompensation in hochverdünnten Lösungen organischer Solvenzien zurückzuführen sein. Die Peakseparation $\Delta E_{\text{pa,pc}}$ nimmt aber bei Übergang von **12** über **13** nach **14** deutlich zu,

Tab. 3. Cyclovoltametrische Daten für die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Addukte **12–14** des $[\text{2}_3]$ Paracyclophans

Komplex	Konz. [10^{-4} M]	Lösungsmittel	Meßtemp. [$^\circ\text{C}$]	$E_{1/2}$ [V]	ΔE_p [mV]	i_a [μA]	i_a/i_c
12	5.13	PC ^{a)}	-40	0.69	106	0.078	1.0
			-50	1.30 ^{b)}			
13	5.48	PC	-40	0.70	137	0.154	0.94
			-50	0.82			
14	5.42	PC	-40	1.23 ^{b)}	200	0.238	0.97
			-40	0.73			
			-50	0.83			
				1.20 ^{b)}			

^{a)} Propylencarbonat, Leitsalz Tetra- n -butylammonium-perchlorat, Vorschubrate bei allen Messungen $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. — ^{b)} Anodisches Peakpotential der irreversiblen Zweitoxidation.

gleichzeitig verschiebt sich $E_{p/2}$ merklich in anodischer Richtung (Tab. 3). Wir betrachten dies als Auswirkung schwacher intramolekularer Wechselwirkung der Redoxzentren in **13** und **14**, die dazu führen, daß sukzessive Redoxprozesse bei geringfügig unterschiedlichen Potentialen ablaufen. Die CV-Kurven stellen sich dann als Überlagerungen von Teilkurven mit unterschiedlichen individuellen $E_{1/2}$ -Werten dar²⁷). Die kleinen Beträge der anodischen Verschiebungen der Halbstufenpotentiale [$E_{p/2}(\mathbf{12} \rightarrow \mathbf{13}) = 10$ mV, $E_{p/2}(\mathbf{13} \rightarrow \mathbf{14}) = 30$ mV] zeigen jedoch an, daß die intramolekulare Wechselwirkung schwach ist. Dies verwundert nicht angesichts der Elektronenstruktur von (Benzol)tricarbylchrom, die den beiden höchsten Molekülorbitalen, aus denen Ionisierung erfolgen kann, hohe Cr(3d)-, beträchtliche C(2p)_{CO}- und O(2p)_{CO}-, aber geringe C(2p)_{Aren}-Anteile zuschreibt^{28,29}). Die große räumliche Trennung der Cr(CO)₃-Einheiten in **13** und **14** sowie die als Konjugationsperren wirkenden Ethanobrücken machen den geringen Grad der Wechselwirkung dann plausibel³⁰. Zum Vergleich sei die Abhängigkeit des Redoxverhaltens zweikerniger Ferrocenderivate **18** von der Natur der trennenden Gruppe angeführt³¹.



Das Ion $\mathbf{19}^{6+}$ hingegen, welches strukturelle Verwandtschaft zu **14**, aber π -konjugationsfähige Ethenbrücken besitzt, weist einen Grad intramolekularer Wechselwirkung der Redoxzentren auf, der im Cyclovoltammogramm zu deutlicher Separation der einzelnen Redoxstufen führt³².

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

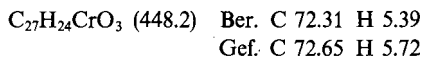
Alle Untersuchungen wurden, wenn nicht anders vermerkt, unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt, die Lösungsmittel waren getrocknet

und mit N_2 gesättigt. Spektroskopische Messungen erfolgten an den Geräten WH 400, Fa. Bruker (1H -NMR, ^{13}C -NMR), EE12, Fa. Varian (ESR), CH7, Fa. Varian (EIMS), Acta III, Fa. Beckman (UV), PE 457, Fa. Perkin-Elmer (IR). Für cyclovoltammetrische Untersuchungen (CV) stand ein Meßplatz Electrochemolab, Fa. Amel, zur Verfügung, bestehend aus dem Potentiostaten Mod. 552, dem Funktionsgenerator Mod. 556, der Mehrzweckeinheit Mod. 563 und einem Speicherosilloskop Mod. 2090-1 der Fa. Nicolet. CV-Kurven wurden an einer Glaskohlenstoffelektrode in 1,2-Dimethoxyethan, Dichlormethan oder Propylencarbonat aufgenommen gegen eine gesättigte Kalomelektrode. Als Leitsalz diente 0.1 M (*n*-Bu)₄NClO₄. Propylencarbonat wurde zur Reinigung während 8 d über aktivem Al₂O₃ belassen, bei 55°C/10⁻³ mbar destilliert und im Inertgasstrom kondensiert. Ein Vorlauf von 10% der Gesamtmenge wurde hierbei verworfen.

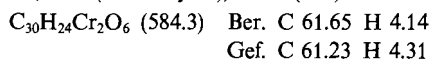
[2₃]Paracyclophan (**2**) wurde dargestellt wie in der Literatur beschrieben²⁰). Die Abtrennung von **2** von begleitenden [2_n]Paracyclophanen ($n \neq 3$) sowie vom Hilfsreagens Tetraphenylethylen erfolgte durch fraktionierende Kristallisation und Feinreinigung mittels HPLC. — ^{13}C -NMR (gated, in C₆D₆): $\delta = 136.7$ (s; C-3), 128.7 (d, $^1J_{C,H} = 154$ Hz; C-4), 33.9 (t, $^1J_{C,H} = 127$ Hz; C-1).

Bis(η^6 -[2₃]paracyclophan)chrom(0) (**9**): 2.0 g **2** (6.4 mmol) und ca. 400 mg Cr (8.0 mmol) werden in einem mit flüss. N₂ gekühlten Reaktor (4 l) bei 10⁻³ mbar im Verlauf von 2 h kokondensiert. Die Verdampfung erfolgt im Inneren des Reaktors aus einer widerstandsbeheizten konischen Wolfram-Spirale (Cr) bzw. einem beheizbaren Verdampfertopf (**2**), der über der Spirale angebracht ist. Nach Druckausgleich mit Inertgas und Aufwärmen auf Raumtemp. wird das Kokondensat in 150 ml Tetrahydrofuran suspendiert und über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingedunstet, und aus dem Rückstand wird bei 130°C/10⁻³ mbar überschüssiger Ligand absublimiert. Anschließende Sublimation bei 220°C/10⁻³ mbar, die von teilweiser Zersetzung begleitet ist, liefert 30 mg **9** als gelbbraunes, amorphes Material. Ausb. ca. 5%, bezogen auf verdampftes Chrom. — ^{13}C -NMR (C₆D₆): $\delta = 78.0$ (C-4), 127.5 (C-12,13), 33.3, 35.5 (C-Methylen), nicht beobachtbar (C-3,11,14).

Tricarbyl(η^6 -[2₃]paracyclophan)chrom (**12**): 400 mg **2** (1.28 mmol) werden mit 200 mg Cr(CO)₆ (1.30 mmol) während 20 h bei 120°C in Di-*n*-butylether umgesetzt. Die gelbe Reaktionslösung wird über eine Schicht Kieselgel (3 cm) filtriert, das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Toluol/Petrolether (1:1) umkristallisiert. Es werden 330 mg (60%) **12** als gelbe Kristalle erhalten. Zers.-P. 168°C. — ^{13}C -NMR (C₆D₆): $\delta = 109.2$ (C-3), 93.8 (C-4), 129.1, 135.3, 137.4 (C-Aren, frei), 32.8, 33.6, 33.8 (C-Methylen), 234.6 (CO).



μ_2 -(η^6 : η^6 -[2₃]Paracyclophan)-bis(tricarbylchrom) (**13**) und μ_3 -(η^6 : η^6 : η^6 -[2₃]Paracyclophan)-tris(tricarbylchrom) (**14**): 500 mg **2** (1.6 mmol) werden mit 2.15 g Cr(CO)₆ (10.0 mmol) während 100 h bei 130°C in Di-*n*-butylether umgesetzt. Zu diesem Zeitpunkt tritt beginnender Farbumschlag der Lösung von intensiv Gelb nach Grün gelb ein. Das Reaktionsgemisch wird heiß (80°C) filtriert. Aus dem Filtrat werden nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisation aus Toluol/Petrolether (2:1) 150 mg (18%) **13** in Form eines gelben Pulvers erhalten. Zers.-P. 174°C. — ^{13}C -NMR (C₆D₆): $\delta = 93.1, 93.6, 107.3, 109.2$ (C- η -Aren), 128.9, 136.0 (C-Aren, frei), 32.6, 32.8, 33.8 (C-Methylen), 233.8 (CO).



Der Rückstand der Filtration wird in 250 ml Dichlormethan gelöst. Nach Zusatz von 10 ml Petrolether (40–60°C) und Kühlen

auf 0°C fallen 230 mg (20%) **14** in sternförmigen Kristallaggregaten aus. **14** ist schwer löslich in Toluol, THF, CH₂Cl₂ und unlöslich in Hexan. Zers.-P. 193°C. — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 92,8, 107,4 (C- η -Aren), 32,6 (C-Methylen).

C₃₃H₂₄Cr₃O₉ (720.3) Ber. C 55.00 H 3.36
Gef. C 54.51 H 3.97

CAS-Registry-Nummern

2: 283-80-7 / 9: 110529-41-4 / 12: 110486-37-8 / 13: 110486-38-9 /
14: 110486-39-0 / 15: 106-42-3 / 16: 12092-22-7 / 17: 12129-27-0 /
Cr: 7440-47-3 / Cr(CO)₆: 13007-92-6

- ¹⁾ XXIX. Mitteilung: Ch. Elschenbroich, J. Schneider, H. Mellinghoff, *J. Organomet. Chem.* **333** (1987) 25.
- ²⁾ ^{2a)} I. Tabushi, K. Yamamura, *Top. Curr. Chem.* **113** (1983) 145. — ^{2b)} I. Tabushi, H. Yamada, Y. Kuroda, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 1946. — ^{2c)} I. Tabushi, H. Yamada, Z. Yoshida, R. Oda, *Tetrahedron* **27** (1971) 4845.
- ³⁾ ^{3a)} Ch. Elschenbroich, R. Möckel, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **90** (1978) 560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 531. — ^{3b)} Auch der entsprechende Komplex des [3₂]Paracyclophans wurde beschrieben: A. R. Koray, M. L. Ziegler, N. E. Blank, M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2465; R. Benn, N. E. Blank, M. W. Haenel, J. Klein, A. R. Koray, K. Weidhammer, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **92** (1980) 45; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 44.
- ⁴⁾ H. Schmidbaur, R. Hager, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **99** (1987) 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 338.
- ⁵⁾ J.-L. Pierre, P. Baret, P. Chautemps, M. Armand, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2986.
- ⁶⁾ C. Cohen-Addad, P. Baret, P. Chautemps, J.-L. Pierre, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **39** (1983) 1346.
- ⁷⁾ H. C. Kang, A. W. Hanson, B. Eaton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1979.
- ⁸⁾ F. D. Langanis, R. H. Voegeli, R. T. Swann, R. G. Finke, H. Hopf, V. Boekelheide, *Organometallics* **1** (1982) 1415.
- ⁹⁾ D. J. Cram, D. I. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 5721.
- ¹⁰⁾ H. Ohno, H. Horita, T. Otsubo, Y. Sakate, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 265.
- ¹¹⁾ H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **97** (1985) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 893; H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* **5** (1986) 1647; *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 1742.
- ¹²⁾ Ch. Elschenbroich, R. Möckel, U. Zenneck, D. W. Clack, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83** (1979) 1008.
- ¹³⁾ Ch. Elschenbroich, J. Schneider, H., Prinzbach, W.-D. Fessner, *Organometallics* **5** (1986) 2091.
- ¹⁴⁾ Ch. Elschenbroich, U. Zenneck, *J. Organomet. Chem.* **160** (1978) 125.
- ¹⁵⁾ Ch. Elschenbroich, B. Spangenberg, H. Mellinghoff, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3165.
- ¹⁶⁾ V. Boekelheide, *Top. Curr. Chem.* **113** (1983) 1.
- ¹⁷⁾ Eine ausführliche Diskussion der ¹H-NMR-Koordinationsverschiebungen in der Peripherie von (ArH)(CO)₃M (M = Cr, Mo, W) bietet die Arbeit von M. J. McGlinchey, R. C. Burns, R. Hofer, S. Top, G. Jaouen, *Organometallics* **5** (1986) 104.
- ¹⁸⁾ G. A. Razuvaev, V. A. Kutznetsov, A. N. Egorochkin, A. A. Klimov, A. N. Artemov, N. I. Sirotkin, *J. Organomet. Chem.* **128** (1977) 213.
- ¹⁹⁾ Ch. Degrand, A. Radecki-Sudre, J. Besancon, *Organometallics* **1** (1982) 1311.
- ²⁰⁾ K. M. Doxsee, R. H. Grubbs, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7819.
- ²¹⁾ S. N. Milligan, I. Tucker, R. D. Rieke, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 987.
- ²²⁾ N. J. Stone, D. A. Sweigart, A. M. Bond, *Organometallics* **5** (1986) 2553.
- ²³⁾ F. Ammar, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **47** (1973) 215.
- ²⁴⁾ J. B. Flannagen, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4248.
- ²⁵⁾ A. J. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods*, S. 232, Wiley, New York 1980.
- ²⁶⁾ W. E. Geiger, in *Inorganic Reactions and Methods* (J. J. Zuckerman, Ed.) **15** (1986) 123 ff.
- ²⁷⁾ Methoden zur Ermittlung der individuellen Halbstufenpotentiale mehrstufiger Ladungsübertragungen aus der Kurvenform nichtaufgelöster CV-Signale wurden entwickelt. Sie setzen jedoch — im Gegensatz zum vorliegenden Fall — voraus, daß die Signalbreite frei von Beiträgen durch unkompensierten inneren Widerstands des Mediums ist. D. E. Richardson, H. Taube, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1278.
- ²⁸⁾ M. F. Guest, I. H. Hillier, B. R. Higginson, D. R. Lloyd, *Mol. Phys.* **29** (1975) 113.
- ²⁹⁾ E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, E. J. Wucherer, T. A. Albright, *Chem. Rev.* **82** (1982) 499.
- ³⁰⁾ R. D. Rieke et. al. betrachten auch die Cr(CO)₃-Gruppen in Bis- und Tris(tricarbonylchrom)-Komplexen, wie Cr(CO)₃C₆H₅—C₆H₅Cr(CO)₃, CH₃Sn[C₆H₅Cr(CO)₃]₃, u. a. als „im wesentlichen wechselwirkungsfrei“. R. D. Rieke, I. Tucker, S. N. Milligan, D. R. Wright, B. R. Willeford, L. J. Radonovich, M. W. Eyring, *Organometallics* **1** (1982) 938.
- ³¹⁾ W. H. Morrison, S. Krogsrud, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 1998.
- ³²⁾ V. Boekelheide, *Pure Appl. Chem.* **58** (1986) 1.
- ³³⁾ Ch. Elschenbroich, J. Koch, J. Schneider, B. Spangenberg, P. Schiess, *J. Organomet. Chem.* **317** (1986) 41.

[199/87]