

cis-1,2-Diphenylcyclopropan: Molekülstruktur und Versuche zur Chelat-Koordination von Gallium(I)

Hubert Schmidbaur*, Wolfgang Bublak, Annette Schier, Gabriele Reber und Gerhard Müller

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 28. Januar 1988

Im Zuge von Bemühungen um einen Bis(aren)-Liganden, der in der Lage ist, s^2 -konfigurierte Metalle zu chelatisieren, wurde die Synthese von *cis*-1,2-Diphenylcyclopropan (**1**) aus ω -Benzylidenacetophenon und Hydrazin mit nachfolgender Pyrolyse optimiert und die Kristallstruktur dieses Kohlenwasserstoffs bestimmt [orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 5.823(1)$, $b = 11.962(2)$, $c = 15.727(3)$ Å, $Z = 4$]. Die Moleküle besitzen die erwartete Geometrie mit den im voraus abgeschätzten Dimensionen und sollten speziell für die Chelatisierung von Ga(I) geeignet sein. ^{71}Ga -NMR-Daten von Lösungen äquimolarer Mengen **1** und $\text{Ga}[\text{GaX}_4]$, $\text{X} = \text{Cl, Br}$, in Benzol zeigen in der Tat die erwartete Komplexbildung an monoalkylierte Aromaten an, es konnten aber keine kristallinen Produkte isoliert werden.

In systematischen Arbeiten über die Wechselwirkung von ungeladenen Arenen mit den niederwertigen Metallen aus dem p-Block des Periodensystems („Post-Transition Elements“) wurde gezeigt, daß die Kationen Ga, In, Tl(I), Ge, Sn, Pb(II) und As, Sb, Bi(III) mit Benzol und seinen Homologen eine neue Klasse metallorganischer Verbindungen bilden, die größtenteils durch zentrische Anordnung des Metalls über dem aromatischen Ring (η^6) gekennzeichnet sind¹⁻⁴). Die Bindungskräfte zwischen den Komponenten sind in allen Fällen verhältnismäßig gering und verweisen die Adduktbildung in den Bereich sogenannter schwacher Wechselwirkungen¹.

Eine Stabilisierung der Bindungsbeziehung kann einerseits durch gezielte Veränderung der Substituenteneinflüsse erreicht werden (Steigerung der Enthalpie ΔH der Komplexbildungsreaktion¹⁻⁵), sollte andererseits aber auch über den Chelateffekt und damit über die Entropie möglich sein²). In Verfolgung des zuletzt genannten Konzepts wurden zunächst Experimente mit *Cyclophanen* unternommen, bei denen eine Metallkomplexierung sowohl im Molekülzentrum⁶), als auch an der Peripherie eintreten kann⁷⁻¹⁰). Parallel zu diesen Studien wurden auch weniger starre Kohlenwasserstoffe erprobt, bei denen aber nach Maßgabe der Molekülstruktur ebenfalls eine Umklammerung des Metalls mit aromatischen π -Systemen besonders begünstigt sein sollte. Geometrische Überlegungen unter Zugrundelegung der Abmessungen von Bis(benzol)gallium(I)-Komplexen^{11,12}) zeigten, daß u.a. auch die Titelverbindung die geforderten

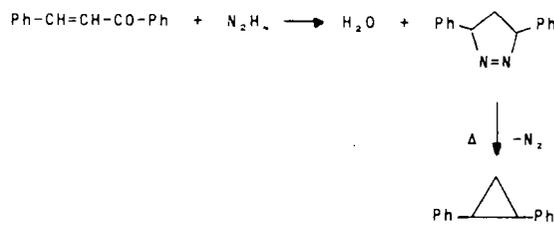
cis-1,2-Diphenylcyclopropane: Molecular Structure and Attempted Chelate Complexation of Gallium(I)

In an attempt to design a chelating bis(arene) ligand for metals in an s^2 electron configuration, the synthesis of *cis*-1,2-diphenylcyclopropane (**1**) from ω -benzylideneacetophenone and hydrazine hydrate (followed by pyrolysis) has been optimized. The crystal structure of **1** has been determined by X-ray diffraction [orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, $a = 5.823(1)$, $b = 11.962(2)$, $c = 15.727(3)$ Å, $Z = 4$]. The molecules have the expected geometry and dimensions and appear to be ideally suited for complexation of cations like Ga^+ , as judged from the geometries encountered with non-chelating bis(arene) complexes. ^{71}Ga -NMR spectra of solutions of equimolar quantities of **1** and $\text{Ga}[\text{GaX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) in benzene indeed indicate the presence of complexes with monoalkylated arenes, but no crystalline products could be isolated.

Voraussetzungen erfüllen sollte. Um diese Vorstellung zu überprüfen, wurde die Verbindung nach einem verbesserten Verfahren hergestellt¹³) und an einkristallinem Material die Molekülstruktur durch Röntgenbeugung bestimmt. Die Bemühungen um kristalline Gallium(I)-Komplexe waren nicht erfolgreich, doch konnte in spektroskopischen Untersuchungen die Metallkoordination indirekt nachgewiesen werden, worüber hier berichtet wird. Die Ergebnisse sind vorher in einem Übersichtsartikel kurz referiert worden¹¹).

Synthese und Struktur von *cis*-1,2-Diphenylcyclopropan (**1**)

Die Titelverbindung kann durch Cyclisierungsreaktion aus Benzylidenacetophenon und Hydrazin und nachfolgende Pyrolyse des zunächst gebildeten Diphenylpyrazolins unter Stickstoffabspaltung im Gemisch mit seinem *trans*-Isomeren und anderen Nebenprodukten erhalten werden¹³). Durch einige Verbesserungen im Verfahren (vgl. Exp. Teil) gelang eine Ausbeuteverbesserung auf ca. 40%. Eine ab-





schließende Destillation lieferte das Produkt in hoher Reinheit, so daß auch trotz des relativ tiefen Schmelzpunkts von 36,7°C leicht Einkristalle erhalten werden konnten.

Die Strukturbestimmung von **1** bestätigte die erwartete *cis*-Anordnung der Phenylringe am Cyclopropangerüst (Abb. 1). Die Moleküle besitzen im Kristall durch die gleichsinnige Verdrehung der Phenylringe um die jeweiligen C(Dreiring)–C_{ipso}(Phenyl)-Bindungen C1–C11/C2–C21 lediglich C₁-Symmetrie und sind damit chiral. Für den Lösungszustand ergibt sich jedoch z. B. aus den NMR-Spektren wegen der freien Drehbarkeit um die genannten Bindungen die maximal denkbare C_s-Symmetrie (Vgl. Exp. Teil).

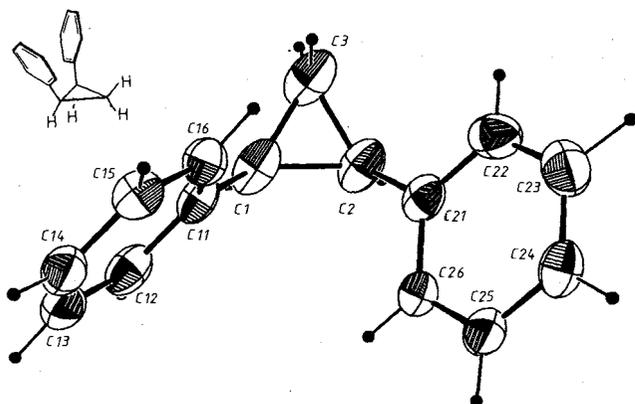


Abb. 1. Struktur von *cis*-1,2-Diphenylcyclopropan (**1**) im Kristall (ORTEP, die thermischen Ellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichen Radien)

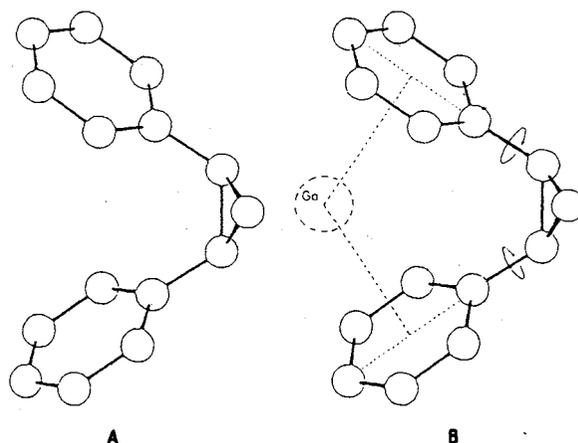
Einige ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **1** sind in Tab. 1 zusammengestellt. Sie entsprechen den Erwartungen. Für die gegebene Problematik bedeutsam ist der Winkel zwischen den bis zum Schnittpunkt verlängerten Bindungen C1–C11/C2–C21. Dieser 65,8° betragende Winkel wäre nämlich bei Drehung der Phenylreste in eine Lage, in der ihre Ringebenen auf der Ebene C11–C1–C2–C21 senkrecht stehen, gleichbedeutend mit dem Winkel zwischen den Ebenen der beiden Phenylringe (Torsionswinkel C11–C1–C2–C21 = 0,0°). Er entspricht damit recht gut den Winkeln zwischen den Benzolringen in den bisher strukturell untersuchten Bis(aren)-Komplexen des Galliums mit von einander unabhängigen (nicht chelatisierenden) Liganden: In diesen Fällen werden z. B. 55,7⁽¹¹⁾ bzw. 57,6⁽¹²⁾ gefunden.

Die Ga(I)-Kationen sind in Bis(aren)-Komplexen etwa 2,9 Å von den Ringzentren entfernt^(11,12). Der Schnittpunkt

Tab. 1. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in der Struktur von **1** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern)

C1–C2	1.525(4)		
C1–C3	1.504(3)	C2–C3	1.489(4)
C1–C11	1.486(4)	C2–C21	1.490(4)
C2–C1–C3	58.9(2)	C1–C2–C3	59.8(2)
C1–C3–C2	61.3(2)		
C2–C1–C11	123.1(2)	C3–C1–C11	122.7(3)
C1–C2–C21	122.6(2)	C3–C2–C21	122.5(3)

der auf den Mittelpunkten der Phenylringe in **1** errichteten Normalen ist jeweils 2,78 Å von diesen Ebenen entfernt, wenn wieder von der Phenylkonformation ausgegangen wird, in der die Benzolringe auf der Ebene C11–C1–C2–C21 senkrecht stehen (A, B). Diese Abstände erscheinen damit wie der Winkel zwischen den Ebenen für die Metallkoordination fast optimal.



Versuche zur Komplexbildung mit Ga[GaCl₄] und Ga[GaBr₄]

Die beiden Galliumsubhalogenide lösen sich in *Benzol* unter Bildung dimerer Bis(aren)-Komplexe bekannter Struktur^(11,12). Die Ga(I)-Zentren sind dabei an zwei Benzolmoleküle koordiniert, die, wie erwähnt, 55,7° bzw. 57,6° gegeneinander geneigt sind. In den ⁷¹Ga-NMR-Spektren werden für den Lösungszustand jeweils charakteristisch schmale Linien mit chemischen Verschiebungen von –687 bzw. –635 ppm beobachtet. [Die δ-Werte sind jeweils auf wäßriges Ga(NO₃)₃ bezogen.]

In *Toluol* entstehen mit den beiden Subhalogeniden Lösungen, aus denen bisher noch keine kristallinen Phasen erhalten werden konnten. Obwohl deshalb die genaue Struktur der gelösten Komplexe mit monoalkylierten Aromaten noch unbekannt ist, läßt sich die veränderte Umgebung des Metalls doch auch durch die Differenzen in den NMR-Parametern gut sichtbar machen. δ(⁷¹Ga) beträgt hier nämlich –673 und –610 ppm für Ga[GaCl₄] bzw. Ga[GaBr₄].

Wird nun zu den *benzolischen* Lösungen der beiden Subhalogenide jeweils ein Äquivalent **1** gegeben, so verändern sich die chemischen Verschiebungen fast um den gleichen Betrag wie beim Wechsel des Solvens von Benzol nach Toluol: δ(⁷¹Ga) beträgt –672 und –610 ppm für das Chlorid bzw. Bromid. Daraus kann man schließen, daß die Umgebung des Galliums nunmehr aus monoalkylierten Aromaten besteht und nicht mehr aus unsubstituiertem Benzol. Dieser Befund ist in Einklang mit der Regel, daß alkylierte Aromaten die besseren Donoren für s²-konfigurierte Metalle sind als Benzol selbst⁽¹⁾: Hexamethylbenzol bildet dementsprechend unter den Methylbenzolen die stabilsten Ga⁺-Komplexe. [Signale für Ga(III) werden in den Spektren unter den gewählten Bedingungen nicht beobachtet⁽³⁾.]

Eine Kristallisation der Ga[GaX₄]-Komplexe mit **1** ist nicht gelungen. Die Aussagen über die Struktur sind deshalb als vorläufig zu werten. Überdies könnten die Koordinationsmodalitäten in Lösung und Kristall verschieden sein.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Leibniz-Programm) und vom *Fonds der Chemischen Industrie*. Herrn *J. Riede* danken wir für die Erstellung des kristallographischen Datensatzes.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter trockenem Reinstickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. — NMR-Gerät: Bruker CXP 200.

cis-1,2-Diphenylcyclopropan (**1**): 100 g Benzylidenacetophenon (480 mmol) und 29.8 g Hydrazinhydrat (595 mmol) werden zusammen mit 300 ml Ethanol 20 min unter Rückfluß erhitzt. Dann werden Ethanol und überschüssiges Hydrazin i. Vak. entfernt, und der wachsartige Rückstand (3,5-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin) wird bei 250°C pyrolysiert. Dabei destilliert das Rohprodukt, bestehend vorwiegend aus *cis*- und *trans*-1,2-Diphenylcyclopropan, ab. Durch Vakuumrektifikation (Vigreux-Kolonnen 40 cm, Rücklaufverhältnis 10:1, Kühlwassertemperatur 40°C) kann daraus bei 120–122°C (0.8 mbar) das *cis*-Isomere **1** rein erhalten werden. Ausb. 35.4 g (38%), Schmp. 36.7°C. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.40, dt, 2H, CH₂; 2.46, dd, 2H, CH; 7.00, m, 10H, C₆H₅. — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 11.07, CH₂; 24.09, CH; 125.52, C(*p*), 127.61, C(*m*); 128.91, C(*o*), 138.28, C(*i*).

Röntgenstrukturanalyse von 1: Syntex-P2₁-Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung, λ = 0.71069 Å, Graphit-Monochromator, *T* = –40°C.

Tab. 2. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für **1**. $U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U(eq/iso)
C1	0.4620(6)	0.0989(2)	0.3552(2)	0.045
C2	0.5035(6)	-0.0052(2)	0.3013(2)	0.045
C3	0.6849(6)	0.0821(3)	0.3086(2)	0.052
C11	0.4451(4)	0.0961(2)	0.4494(2)	0.036
C12	0.2538(5)	0.1434(2)	0.4880(2)	0.042
C13	0.2303(5)	0.1467(2)	0.5753(2)	0.045
C14	0.4014(5)	0.1041(2)	0.6263(2)	0.042
C15	0.5930(5)	0.0558(2)	0.5899(2)	0.040
C16	0.6136(5)	0.0517(2)	0.5020(2)	0.039
C21	0.5292(5)	-0.1188(2)	0.3390(1)	0.038
C22	0.7255(6)	-0.1819(3)	0.3245(2)	0.048
C23	0.7460(6)	-0.2900(3)	0.3563(2)	0.052
C24	0.5712(5)	-0.3353(2)	0.4033(2)	0.043
C25	0.3752(5)	-0.2742(2)	0.4188(2)	0.043
C26	0.3549(5)	-0.1663(2)	0.3866(2)	0.040

Kristallstrukturdaten: C₁₅H₁₄, *M_r* = 194.28, Raumgruppe P2₁2₁2₁ (Nr. 19), *a* = 5.823(1), *b* = 11.962(2), *c* = 15.727(3) Å, *V* = 1095.5 Å³, *Z* = 4, *D_{ber}* = 1.178 g/cm³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ = 0.6 cm⁻¹, *F*(000) = 416. Von 1620 Reflexen bis ($\sin \Theta/\lambda$)_{max} = 0.594 wurden die integrierten Intensitäten gemessen ($\pm h, +k, +l$, ω -Scan, $\Delta\omega$ = 0.8°, Scan-Geschwindigkeit 0.8–29.3° min⁻¹). Nach Lp-Korrektur und Mitteln äquivalenter Daten verblieben 1519 unabhängige Strukturparameter, von denen 1378 mit $F_o \geq 2.0 \sigma(F_o)$ als „beobachtet“ eingestuft und für alle weiteren Rechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (SHELX-76)¹⁴. Sämtliche H-Atome konnten in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden und wurden isotrop verfeinert (C-Atome anisotrop). Die Verfeinerung von 192 Parametern konvergierte bei *R* (*R_w*) = 0.044 (0.058), $w = 1/(\sigma^2 F_o + 0.0017 F^2)$ (SHELX-76)¹⁴. Die Verfeinerung der inversen Struktur ergab übereinstimmende *R*-Werte und Strukturparameter. Die Restelektronendichte zeigte keine Besonderheiten. $\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{max/min}) = 0.18/-0.24 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten. Weitere Kristallstrukturdaten wurden hinterlegt¹⁵.

CAS-Registry-Nummern

1: 1138-48-3 / N₂H₄: 302-01-2 / PhCH=CHCOPh: 94-41-7 / Ga-[GaCl₄]: 24597-12-4 / Ga[GaBr₄]: 18897-61-5 / 3,5-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin: 53422-72-3

- H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **97** (1985) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1985) 893.
- H. Schmidbaur, R. Nowak, J. M. Wallis, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1837; H. Schmidbaur, R. Nowak, A. Schier, J. M. Wallis, B. Huber, G. Müller, *ibid.* **120** (1987) 1829; H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **99** (1987) 248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 234; H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* **6** (1987) 2266.
- H. Schmidbaur, R. Hager, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **99** (1987) 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 338; H. Schmidbaur, T. Zafirooulos, W. Bublak, P. Burkert, F. H. Köhler, *Z. Naturforsch., Teil A*, **41** (1986) 315; U. Thewalt, T. Zafirooulos, H. Schmidbaur, *ibid., Teil B*, **39** (1984) 1642; H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafirooulos, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3381.
- H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 147; *ibid.*, im Druck.
- H. Schmidbaur, R. Nowak, W. Bublak, P. Burkert, B. Huber, G. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 546.
- C. Eischenbroich, R. Möckel, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **90** (1978) 560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 531; R. Benn, N. E. Blank, M. W. Haenel, J. Klein, A. R. Koray, K. Weidenhammer, M. L. Ziegler, *ibid.* **92** (1980) 45; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 44.
- Y. Kai, N. Yosouka, N. Kasai, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **34** (1978) 2840.
- E. Langer, H. Lehn, *Tetrahedron* **29** (1973) 375.
- E. D. Laganis, R. H. Voegeli, R. T. Swann, R. G. Finke, H. Hopf, V. Bockelheide, *Organometallics* **1** (1982) 1415.
- E. D. Laganis, R. G. Finke, V. Bockelheide, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **78** (1981) 2657.
- H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafirooulos, *Organometallics* **2** (1983) 1550.
- M. Uson-Finkenzeller, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 346.
- S. G. Beech, J. H. Turnbull, W. Wilson, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4686.
- G. M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, Cambridge, England 1976.
- Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52897, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.

[19/88]