

Metall- π -Komplexe von Benzolderivaten, 36¹⁾Zur Kenntnis der Struktur von $\mu(\eta^6:\eta^6\text{-Biphenyl})\text{bis}[(\eta^6\text{-benzol})\text{metall}]$ -Komplexen in starrer Lösung und im Kristall

Christoph Elschenbroich*, Jürgen Heck, Werner Massa* und Matthias Birkhahn

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

Eingegangen am 27. Juni 1990

Key Words: Sandwich complex, dinuclear / Biphenyl, bridging / Chromium complexes**Metal π -Complexes of Benzene Derivatives, 36¹⁾. – The Structure of $\mu(\eta^6:\eta^6\text{-Biphenyl})\text{bis}[(\eta^6\text{-benzene})\text{metal}]$ Complexes in Rigid Solution and in the Crystalline State**

For $\mu(\eta^6:\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}]_2$ (**2**) an antiperiplanar conformation has been established by means of X-ray diffraction. Two $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}$ units coordinate to planar bridging biphenyl. This configuration differs from that of the diradical

dication $2^{\ddagger\dagger}$ in rigid solution. According to the zero-field splitting parameter D in the EPR spectrum, $2^{\ddagger\dagger}$ adopts a synclinal conformation, the half-sandwich fragments coordinating to twisted biphenyl (dihedral angle $\alpha \approx 60^\circ$).

Die Klasse der Intersandwichverbindungen enthält als Grundkörper die Komplexe Biferrocenyl **1**²⁾ und $\mu(\eta^6:\eta^6\text{-Biphenyl})\text{bis}[(\eta^6\text{-benzol})\text{chrom}]$ (**2**)³⁾.

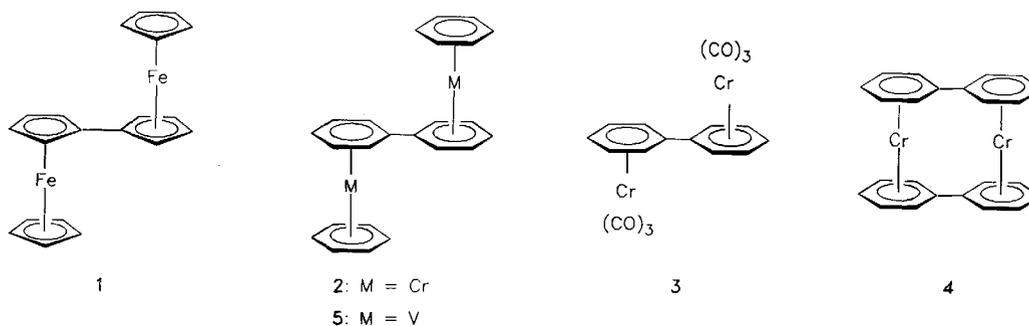
1 und zahlreiche Derivate dieses Zweikernkomplexes sind intensiv untersuchte Studienobjekte zu den Problemkreisen der gemischten/gemittelten Valenz sowie der Elektron-Elektron-Spin-Spin-Wechselwirkung⁴⁾, denn **1** läßt sich sowohl in das Monoradikal 1^{\ddagger} als auch in das Diradikal $1^{\ddagger\dagger}$ überführen. Nur wenige derartige Untersuchungen galten hingegen der Verbindung **2**^{3,5)}, von der im übrigen keine Homologen bekannt sind.

Die Frage nach den Strukturen der Verbindungen **1–3** sowie ihrer abgeleiteten Ionen ähnelt Fragen zur Struktur des Biphenyls, für das in unterschiedlichen Aggregatzuständen verschiedene Grade der Verdrillung gefunden oder vorgeschlagen wurden⁶⁾. Sowohl in Biferrocenyl (**1**)⁷⁾ als auch in $\mu(\eta^6:\eta^6\text{-biphenyl})\text{bis}[(\text{tricarbonyl})\text{chrom}]$ (**3**)⁸⁾ ist der Brückenligand planar gebaut, und die beiden Fragmente CpFe bzw. $(\text{CO})_3\text{Cr}$ koordinieren antifacial.

Unser Interesse an einer Strukturbestimmung für **2** entsprang dem früheren Befund⁹⁾, daß die Struktur von $2^{\ddagger\dagger}$ in starrer Lösung deutlich von der für **1** und **3** gezeigten antiperiplanaren Konfiguration abweichen muß. Dieser Schluß gründet sich auf den Betrag der Nullfeldaufspaltung D im EPR-Spektrum von $2^{\ddagger\dagger}$ in starrer Lösung. Das Diradikal-Dikation $2^{\ddagger\dagger}$ besteht aus zwei Einheiten im $^2A_{1g}$ -Grundzustand mit weitgehend auf dem jeweiligen Zentralmetall lokalisiertem ungepaartem Elektron. Somit kann die Null-

feldaufspaltung D mittels klassischer Dipol-Dipol-Wechselwirkung interpretiert und zur Bestimmung der Intermetalldistanz R verwendet werden⁹⁾. Gemäß $R = (0.65 \cdot 10^6 g_{\parallel}^2 / D)^{1/3}$ wird für $2^{\ddagger\dagger}$ mit $D = 0.0257 \text{ cm}^{-1}$ und $g_{\parallel} = 1.988$ der Wert $R(\text{Cr} \cdots \text{Cr}) = 468 \text{ pm}$ erhalten. Dieser Abstand deutet darauf hin, daß die Achsen der beiden Bis(benzol)chrom-Einheiten in $2^{\ddagger\dagger}$ im Winkel $\alpha \approx 60^\circ$ zueinander stehen und der Komplex somit synclinal konfiguriert ist. Die Zuverlässigkeit dieser Konformationsanalyse mittels Triplett-EPR-Spektroskopie wird durch die Auswertung der Nullfeldparameter für $\{\text{Bis}[\mu(\eta^6:\eta^6\text{-biphenyl})]\text{dichrom}\}^{2+}$ ($4^{\ddagger\dagger}$) belegt⁹⁾. Mit $D = 0.032 \text{ cm}^{-1}$ wurde für $4^{\ddagger\dagger}$ der Wert $R = 431 \text{ pm}$ erhalten, welcher die an einem Molekülmodell des notwendigerweise starren Komplexes **4** abgelesene Intermetalldistanz von $d(\text{Cr} \cdots \text{Cr}) = 429 \text{ pm}$ ¹⁰⁾ nahezu exakt reproduziert.

Um zu klären, ob der zweikernige diamagnetische Neutralkomplex **2** ebenfalls ein verdrilltes Biphenyl als Brückenliganden aufweist, wurde **2** einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen (Tab. 1–3). Danach liegt **2** im Kristall mit planarem Biphenyl und *anti*-Koordination zweier $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}$ -Einheiten vor (Abb. 1). Die Konformation der Bis(aren)metall-Einheiten in **2** ist, wie auch in Bis(benzol)chrom selbst¹¹⁾, voll ekliptisch, die π -gebundenen Sechsringe stehen parallel zueinander, und der Diederwinkel zwischen Benzol und Biphenyl ist kleiner als 1.1° . Während die Lage der Chromatome bezüglich der $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Einheiten recht genau zentrisch ist, weist sie zur Mitte der Sechsringe des Biphenylliganden eine ge-



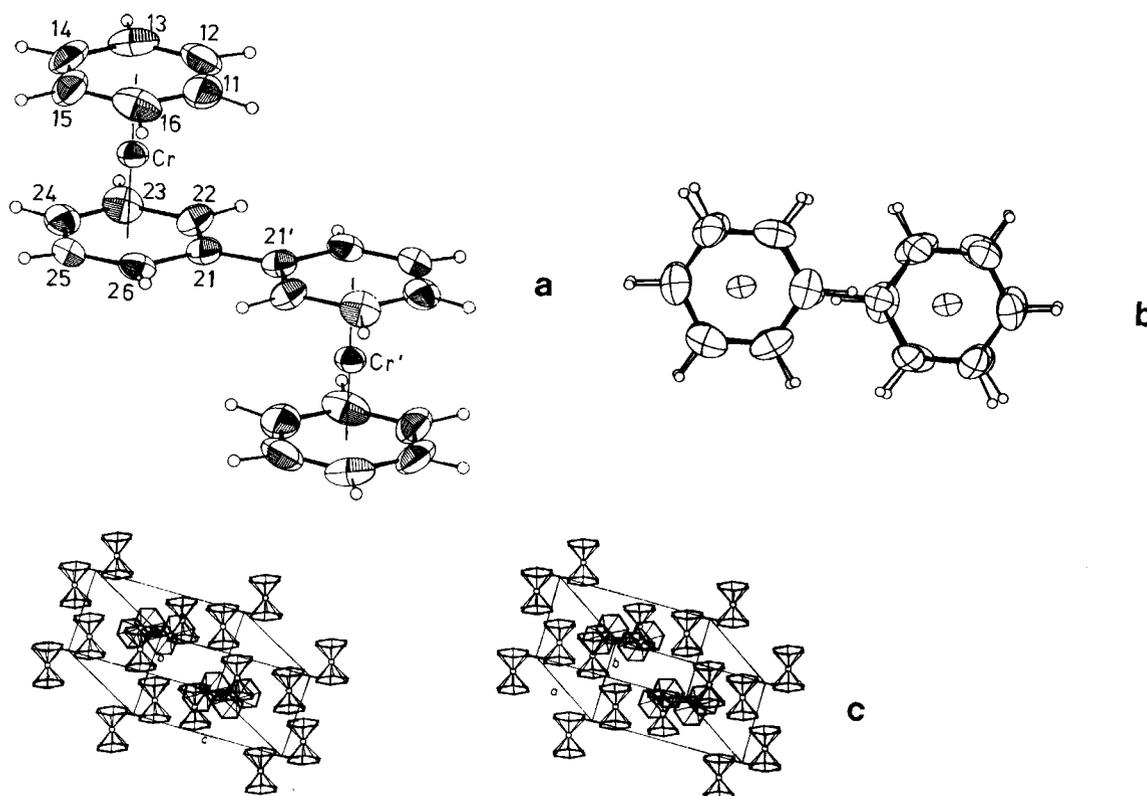


Abb. 1. a, b: Struktur von **2** im Kristall (ORTEP)¹⁵. Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Die H-Atome sind als Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt. Man beachte die unterschiedliche Form der Ellipsoide für die C-Atome des Benzol- und des Biphenylliganden. Ausgewählte Abstände und Winkel vgl. Tab. 2. c: Stereobild einer Elementarzelle von **2**

ringförmige Verschiebung nach außen auf („slipped sandwich“-Struktur). Ein Vergleich der Schwingungsellipsoide für die C-Atomlagen der Benzol- und der Biphenyl-Sechsringe zeigt eine Torsionsschwingung der $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}$ -Einheiten um die sechszählige Achse an. Entsprechend schwingungskorrigierte Abstandswerte sind in Tab. 2 mit aufgeführt. Dagegen ist eine Librationsschwingung um die C21–C21' Achse, wie sie für freies Biphenyl im Kristall gefunden wurde^{6a}, im Fall des Komplexes **2** nicht zu erkennen. Die beiden $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}$ -Reste bewirken hier eine feste Verankerung des Moleküls im Kristallgitter. Wie üblich erfahren die C–C-Abstände durch die Metallkoordination eine geringfügige Aufweitung. Unverändert bleibt allerdings die Distanz C21–C21'. Als auffälliger Effekt der Koordination ist die Abwinkelung der C_{Aren}–H Bindungen zum Zentralmetall hin zu konstatieren. Die Abweichungen der H-Atome von den besten Ebenen beider Aren-C-Gerüste liegen zwar innerhalb der 2σ -Grenze (Tab. 3); da jedoch alle in dieselbe Richtung gehen, scheint ein echter Effekt vorzuliegen. Eine ähnliche Deformation wurde bereits für $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ mittels Elektronenbeugung^{11a}) und Neutronenbeugung^{11c}) nachgewiesen sowie durch Strukturoptimierung auf der Grundlage des Extended-Hückel-Modells nahegelegt^{11d}).

Warum sind die Neutralkomplexe **2** (im Kristall) und **5** (in starrer Lösung)¹³) antiperiplanar konfiguriert ($\alpha = 180^\circ$), das zu **5** isoelektronische Dikation 2^{++} in starrer Lösung hingegen synclinal ($\alpha \approx 60^\circ$)? Die Konformation niedrigster Energie des Biphenyls stellt sich als Kompromiß zwischen Interarenkonjugation und van-der-Waals-Abstoßung der *o*-Wasserstoffatome dar^{6,12}). Offenbar überwiegt in den Neutralkomplexen **2** und **5** der erste Effekt, was auf der gegenüber dem freien Aren höheren Elektronendichte im η^6 -Aren¹⁷) beruhen könnte. Dieser die μ -Biphenylplanarität begünsti-

gende Faktor ist im Falle des Dikations 2^{++} sicher geschwächt. Daß 2^{++} nicht die anticlinale Form mit $\alpha \approx 120^\circ$ ausbildet, mag von der stabilisierenden Wirkung herrühren, die von der Bildung eines Ionenquadrupels $\text{Cr}^+\text{X}^-\text{Cr}^+\text{X}^-$ ausgeht, ermöglicht durch den kleineren Diederwinkel $\alpha \approx 60^\circ$.

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Experimenteller Teil

Die Darstellung von $\mu(\eta^6\text{-Biphenyl})\text{bis}[(\eta^6\text{-benzol})\text{chrom}]$ (**2**) erfolgte wie beschrieben³). Einkristalle wurden aus Toluol/Petroläther erhalten.

*Röntgenstrukturanalyse*¹⁸) von **2**: Ein braunroter blättchenförmiger Kristall (ca. $0.4 \times 0.25 \times 0.05$ mm) wurde mit Röntgen-Film-aufnahmen (Weissenberg-Kamera, Cu- K_α -Strahlung) und auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator) untersucht. Dabei zeigte sich, daß ein monokliner Ebenenzwilling nach (001) vorlag. Die Elementarzelle wurde aufgrund der im positiven und negativen Bereich auf dem Diffraktometer bestimmten Beugungswinkel von 18 höheren Reflexen zu $a = 1066.4(4)$, $b = 777.9(3)$, $c = 1271.0(4)$ pm, $\beta = 122.89(3)^\circ$ verfeinert. Sie ähnelt damit sehr der von Biferrocenyl⁷). Trotz des ungünstig hohen monoklinen Winkels wurde deshalb diese Aufstellung beibehalten. Die Raumgruppe ergab sich aus den Auslöschungen für $h0l$: $1 = 2n+1$ und $0k0$: $k = 2n+1$ zu $P2_1/c$. Mit $Z = 2$ Formel-Einheiten/Zelle ergibt sich eine erwartungsgemäße berechnete Dichte von 1.554 g cm^{-3} . Damit war festgelegt, daß der Komplex ein Symmetriezentrum besitzen mußte.

Für die Intensitätsmessung wurde die Orientierung eines Exemplars aufgrund der Information aus den Filmaufnahmen ermittelt und im Winkelbereich von $\Theta = 2-26^\circ$ ($+h, +k, \pm l$) im $\omega/2\Theta$ -Modus ein Datensatz von insgesamt 1730 unabhängigen Reflexen vermessen [Scan-Winkel $(1.1 + 0.35 \text{tg}\Theta)^\circ$ und jeweils 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundmessung, variable Meßzeit, max. 90 s/Reflex]. Die Verzwilligung führte dazu, daß außer der $0kl$ -Schicht, die entsprechend dem Zwillingverhältnis von 0.43 skaliert werden konnte, 697 Reflexe durch Reflexe des zweiten Exemplars gestört waren. Da dies rechnerisch wegen der Nähe zum 1:1-Verhältnis nur sehr ungenau hätte korrigiert werden können, wurden diese Daten durch ein Rechenprogramm ermittelt und eliminiert. Von den verbleibenden 1033 Reflexen wurden 761 beobachtete [$F_o > 3\sigma(F_o)$] verwendet, wegen Verdachts auf Extinktionsschädigung der Reflex 200 unterdrückt. — Die Struktur konnte nun mit Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle schwereren Atome verfeinert werden¹⁴⁾. Auch alle H-Atome wurden lokalisiert und frei verfeinert.

Tab. 1. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren^{a)} von **2**. In Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalc. Die Koordinaten sind mit 10^4 , die Temperaturfaktoren mit 10^3 multipliziert.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cr	7697 (1)	6120 (1)	2766 (1)	30,7 (5)
C11	7233 (9)	7709 (9)	3871 (7)	56 (5)
C12	7724 (9)	8744 (9)	3256 (9)	59 (5)
C13	7024 (9)	8622 (8)	1963 (9)	58 (5)
C14	5838 (9)	7478 (9)	1276 (7)	54 (5)
C15	5342 (8)	6469 (8)	1878 (7)	50 (5)
C16	6047 (9)	6597 (8)	3183 (9)	52 (5)
C21	9626 (6)	4858 (6)	4317 (5)	34 (3)
C22	10038 (7)	5783 (7)	3599 (6)	38 (4)
C23	9283 (8)	5556 (9)	2269 (7)	45 (4)
C24	8103 (9)	4426 (7)	1671 (6)	45 (4)
C25	7689 (8)	3456 (7)	2351 (7)	46 (4)
C26	8414 (8)	3678 (7)	3647 (6)	41 (4)

a) In Einheiten von 10^{-20} m^2 , definiert nach:
 $U_{eq} = 1/3 (\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j)$.

Tab. 2. Interatomare Abstände [pm] und Bindungswinkel [$^\circ$] in **2**

				korr. a)
Cr-C11	212,2 (7)	C11-C12	140,7 (11)	141,3
Cr-C12	213,1 (7)	C12-C13	139,1 (11)	139,9
Cr-C13	213,3 (6)	C13-C14	139,8 (10)	140,5
Cr-C14	213,4 (6)	C14-C15	138,6 (10)	139,2
Cr-C15	213,9 (7)	C15-C16	140,5 (10)	141,3
Cr-C16	212,9 (7)	C16-C11	138,2 (10)	138,9
gemittelt	213,1 (3)	gemittelt	139,5 (4)	140,2
Cr-C21	216,2 (5)	C21-C22	140,6 (8)	
Cr-C22	213,4 (7)	C22-C23	143,5 (9)	
Cr-C23	214,7 (7)	C23-C24	137,7 (9)	
Cr-C24	212,4 (6)	C24-C25	138,7 (10)	
Cr-C25	213,7 (5)	C25-C26	139,9 (9)	
Cr-C26	212,5 (5)	C26-C21	142,9 (8)	
gemittelt	213,3 (4)	gemittelt	140,6 (9)	
(ohne Cr-C21)		C21-C21'	148,3 (10)	
C-H(fest)	100,0	H22-H26'	192,8	
C11-C12-C13	119,6 (7)	C21-C22-C23	121,9 (6)	
C12-C13-C14	120,3 (8)	C22-C23-C24	119,4 (6)	
C13-C14-C15	120,2 (7)	C23-C24-C25	120,5 (7)	
C14-C15-C16	119,5 (6)	C24-C25-C26	120,5 (6)	
C15-C16-C11	120,7 (7)	C25-C26-C21	121,6 (6)	
C16-C11-C12	119,7 (7)	C26-C21-C22	116,3 (6)	
gemittelt	120,0 (2)	gemittelt	120,0 (8)	

a) Bezüglich thermischer Schwingung eines starren Körpers nach Schomaker und Trueblood¹⁵⁾ korrigierte Werte.

Tab. 3. Abweichung [pm] der C- und H-Atome von der besten C-Ebene des Benzols (a) und des Biphenyls (b).

Normierte Ebenengleichung für Benzol:
 $-0.6854x + 0.7178y - 0.1226z - 0.3492 = 0$
 Normierte Ebenengleichung für Biphenyl:
 $-0.6771x + 0.7227y - 0.1390z - 2.8461 = 0$

a (η -Benzol)	b (η : η -Biphenyl)		
C11	-0,6 (9)	C21	0,4 (6)
C12	0,3 (9)	C22	-0,3 (7)
C13	0,3 (9)	C23	-0,9 (9)
C14	-0,4 (9)	C24	1,7 (8)
C15	0,1 (8)	C25	-1,3 (8)
C16	0,5 (9)	C26	0,2 (8)
H11	-10 (7)	H22	4 (5)
H12	-6 (5)	H23	2 (6)
H13	-2 (7)	H24	2 (6)
H14	-5 (7)	H25	11 (5)
H15	-5 (5)	H26	11 (6)
H16	-10 (7)		

Durch Festhalten der C-H-Bindungslänge auf 100 pm wurde erreicht, daß die hier interessierenden Auslenkungen der H-Atome aus den Ringebenen untereinander besser vergleichbar werden. Pro Ring wurde ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor freigegeben. Mit diesem Modell wurden Zuverlässigkeitsfaktoren von $R = 0.047$ bzw. $wR = 0.041$ bei 153 Parametern erzielt, wobei eine Gewichtung mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$ angebracht wurde. Auf eine Absorptionskorrektur wurde bei $\mu = 11.4 \text{ cm}^{-1}$ verzichtet. Die größte Parameterverschiebung im letzten Verfeinerungszyklus betrug das 0.03fache der Standardabweichung, die Restelektronendichte max./min. $0.3/-0.5 \text{ e}/\text{Å}^3$. Die resultierenden Atomparameter sind in Tab. 3 zusammengestellt.

CAS-Registry-Nummern

2⁺: 62962-46-3 / 2: 62962-47-4

1) 35. Mitteilung: Ch. Elschenbroich, J. Schneider, H. Burdorf, *J. Organomet. Chem.* **391** (1990) 195.
 2) M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 2080.
 3) Ch. Elschenbroich, J. Heck, *Angew. Chem.* **89** (1977) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 479.
 4) a) D. O. Cowan, C. Le Vanda, J. Park, F. Kaufmann, *Acc. Chem. Res.* **6** (1973) 1. — b) T. Y. Dong, D. N. Hendrickson, C. G. Picrpoint, M. F. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 963, und dort zitierte Literatur.
 5) Ch. Elschenbroich, J. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6773.
 6) Einkristall, Verdrillungswinkel $\alpha = 0^\circ$: G.-P. Charbonneau, Y. Delugeard, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **33** (1977) 1586. — b) Lösung, $\alpha = 20-25^\circ$: H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **32** (1959) 1340. — c) Gasphase, $\alpha = 40-45^\circ$: A. Almenningen, O. Bastiansen, *K. Norske Vidensk. Selsk. Skr.* (1958) No. 4; O. Bastiansen, *Acta Chem. Scand.* **3** (1949) 408.
 7) A. C. MacDonald, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **17** (1964) 872.
 8) P. Corradini, G. Allegra, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 2075.
 9) a) N. Hirota, S. I. Weissman, *Mol. Phys.* **5** (1962) 537. — b) N. D. Chasteen, R. L. Belford, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 169.
 10) Für **4**, von dem bislang keine geeigneten Einkristalle verfügbar sind, wurde zentrische Bindung der Metalle in den jeweiligen Sandwich-Einheiten angenommen. Im Falle von 4^{++} wären geringfügige Abweichungen („slipped-sandwich“-Struktur) in beiden Richtungen denkbar, verursacht durch Kovalenzeffekte [$\text{Cr}(d_{z^2}) \cdots \text{Cr}(d_{z^2})$] oder durch elektrostatische Abstoßung ($\text{Cr}^+ \cdots \text{Cr}^+$).
 11) a) A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 41. — b) E. Keulen, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **5** (1965) 490. — c) G. Albrecht, E. Förster, D. Sippel, F. Eichhorn, E. Kurras, *Z. Chem.* **8** (1968) 311. — d) M. Elian, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 1148. Vgl. auch S. F. A. Kettle, *Inorg. Chim. Acta* **1** (1967) 303.

- ¹²⁾ G. Casalone, C. Mariani, A. Mugnoli, M. Simonetta, *Mol. Phys.* **15** (1968) 339.
- ¹³⁾ Ch. Elschenbroich, J. Heck, *Angew. Chem.* **93** (1981) 278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 267.
- ¹⁴⁾ G. M. Sheldrick, SHELX 76, *Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- ¹⁵⁾ V. Schomacker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **24** (1968) 63.
- ¹⁶⁾ C. K. Johnson, ORTEP, *A FORTRAN Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Report ORNL-3794*, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- ¹⁷⁾ H. Binder, Ch. Elschenbroich, *Angew. Chem.* **85** (1973) 665; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 659.
- ¹⁸⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54899, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[221/90]