

Synthese eines 2*H*-Inden-2-on-Dianion-Komplexes durch Reduktion eines metallgebundenen Dicarbens[☆]

Karl Öfele*, Florian Dyckhoff und Herbert G. Krist

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-85748 Garching bei München

Eingegangen am 24. Februar 1993

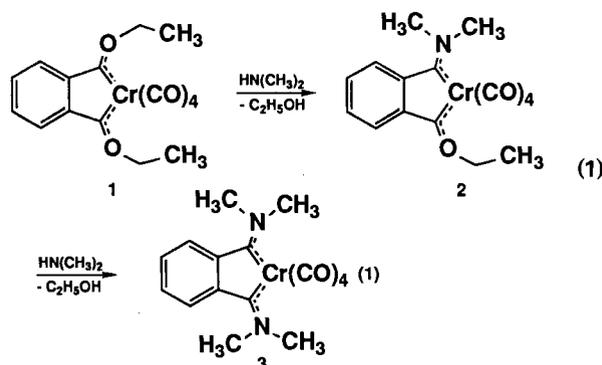
Key Words: Chelate dicarbene / Indenone / Cyclovoltammetry

Synthesis of a 2*H*-Inden-2-one Complex by Reduction of a Metal-Bound Dicarbene[☆]

Tetracarbonylchromium complexes with chelating *o*-phenylene-biscarbene ligands are reduced in two steps as shown by cyclic voltammetry. The first step corresponds to a reversible one-electron transfer, the second to an irreversible one-electron reduction followed by a rapid rearrangement of the biscarbene ligand into an η^5 -bound 2*H*-inden-2-one system by a

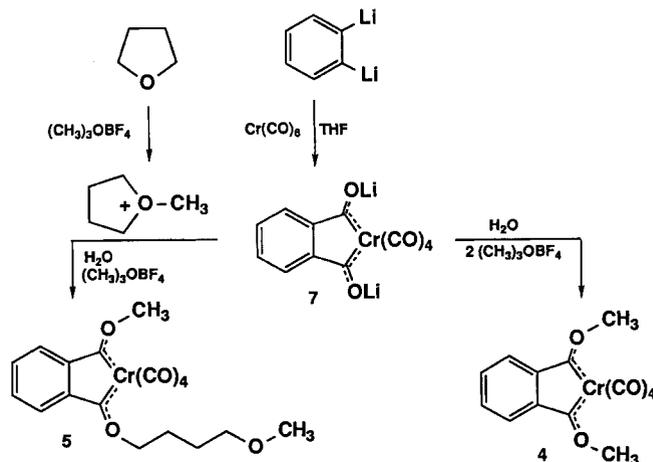
twofold C–C coupling with one CO ligand. By reaction of tetracarbonyl[*o*-phenylenebis(methoxymethylene)]chromium (4) with sodium amalgam in acetonitrile the diamagnetic tricarbonyl(η^5 -1,3-dimethoxy-2-indenone)chromium dianion [6]²⁻ is formed as the final reduction product. Its structure was determined by NMR and IR spectroscopy.

Seit 1981 sind einkernige Chelatdicarbenkomplexe der sechsten Nebengruppe wie z. B. *cis*-Tetracarbonyl[*o*-phenylenbis(ethoxymethylen)]chrom(0) (1) bekannt. Durch Umsetzung von 1 mit überschüssigem Dimethylamin kann auch *cis*-Tetracarbonyl{*o*-phenylenbis[(dimethylamino)methylen]}chrom(0) (3) erhalten werden^[1]. Im Zusammenhang mit der Untersuchung des Redoxverhaltens von Dicarbenkomplexen mit heterocyclischen Carbenliganden^[1a,b] konnten wir durch cyclovoltammetrische Messungen und chemische Reduktion mit Amalgamen stark reduzierender Metalle zeigen, daß solche Chelatdicarbenkomplexe des „Fischer-Typs“ sich in zwei Stufen reduzieren lassen. Bei der ersten Stufe handelt es sich um eine reversible Einelektronen-Reduktion, in der zweiten, irreversiblen Stufe lagert sich der Dicarbenligand über eine doppelte CC-Kopplungsreaktion zu einem 2*H*-Inden-2-on-System um. Es wurden die zu 1 analogen neuen *o*-Phenyldicarben-Komplexe 2, 4 und 5 synthetisiert und das Redoxverhalten von 2 und 4 studiert. In die Untersuchungen einbezogen wurden auch die Chelatdicarbenkomplexe 8 und 9 mit einer gesättigten Brücke zwischen den Carbenkohlenstoffatomen.



OBF₄ auf das THF-Molekül ein cyclisches Oxonium-Ion, welches mit dem Acylat 7 am Sauerstoff unter Ringöffnung zum neuen Dicarbenkomplex 5 mit einer (4-Methoxybutoxy)carben-Funktion reagiert (Schema 1). Dieses Nebenprodukt kann mit 1% Ausbeute chromatographisch isoliert werden.

Schema 1



Darstellung von 2, 4 und 5

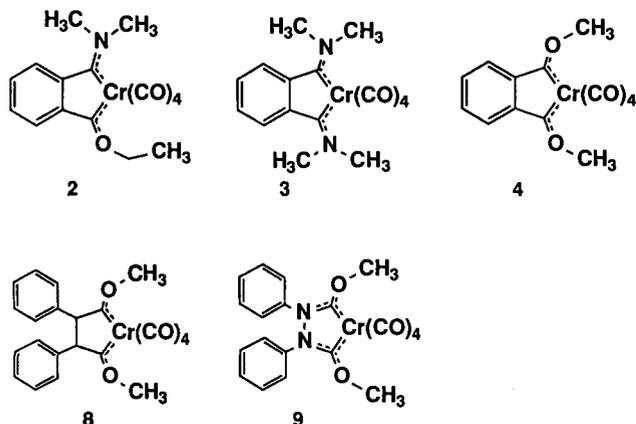
4 ist durch Carbenkomplexsynthese nach Fischer aus *o*-Dilithiobenzol und Cr(CO)₆ nach anschließender Alkylierung mit (CH₃)₃OBF₄ und Chromatographie mit 29% Ausbeute analysenrein zugänglich. Der [(Dimethylamino)carben](ethoxycarben)-Komplex 2 konnte bei der Wiederholung der Darstellungsvorschrift für den Bis(dimethylamino)carben-Komplex 3^[1] als Zwischenprodukt nach chromatographischer Aufarbeitung mit 33% Ausbeute erstmals erhalten werden (Gl. 1).

Entfernt man bei der Darstellung von 4 das THF vor der Zugabe des Methyloxoniumsalzes nicht vollständig, so entsteht vermutlich durch elektrophilen Angriff von (CH₃)₃O-

Cyclovoltammetrische Untersuchungen

2, 3, 4, 8 und 9 wurden von uns eingehend cyclovoltammetrisch untersucht (Schema 2).

Schema 2



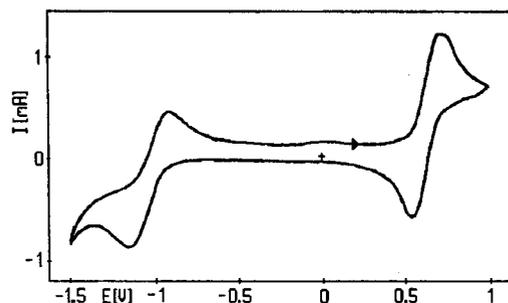
Wir stellten dabei fest, daß diese Verbindungen quasireversibel oxidierbar sind (Abb. 1), wobei die Peakstromverhältnisse I_{pc}/I_{pa} bei 2 und 3 vermutlich aufgrund der Bildung von Folgeprodukten relativ stark vom Idealwert 1 abwichen (Tab. 1). Sowohl die Halbstufenpotentiale der reversiblen Oxidation von 2, 3, 4, 8 und 9 als auch die CO-Streckschwingungsfrequenzen dieser Verbindungen sinken erwar-

Tab. 1. Cyclovoltammetrische Daten der Komplexe 2–4, 8 und 9 sowie Streckschwingungsfrequenzen von 2–4

Verb.	3	2	4	8	9
Oxidation					
$E_{p/2}$ [mV]	729	823	828	798	783
ΔE_p [mV]	105	115	185	145	185
I_{pc}/I_{pa}	0.86	0.67	0.93	0.98	0.97
1. Reduktion					
$E_{p/2}$ [mV]	-1671 [a]	-1139	-845	-1830 [a]	-
ΔE_p [mV]	-	146	250	-	-
I_{pa}/I_{pc}	-	0.55	0.73	-	-
2. Reduktion					
E_{pc} [mV]	-	-1461	-1485	-	-
Folgeprodukt					
$E_{p/2}$ [mV]	-490	-442	-259	-	-
ΔE_p [mV]	104	184	337	-	-
I_{pc}/I_{pa}	0.56	0.80	0.30	-	-
$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]					
	1983 m [b]	2001 m [c]	2017 m [d]	[e]	[e]
	1890 vs	1925 vs	1962 vs		
	1856 s	1906 s	1954 s		
	1821 m	1871m	1906 m		

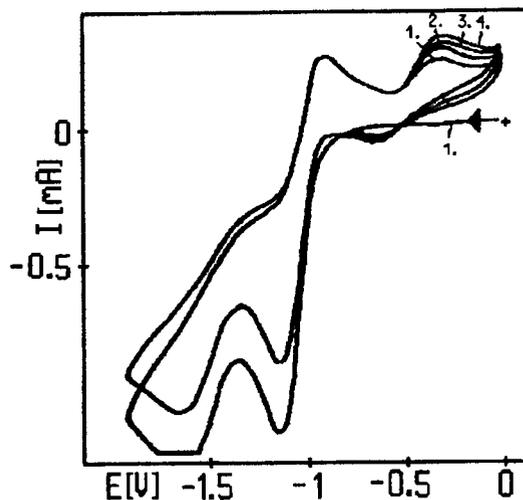
[a] Angegeben ist E_{pc} , da es sich um eine irreversible Reduktionswelle handelt. — [b] In KBr. — [c] In Diethylether. — [d] In Hexan. — [e] Siehe Lit.^[1].

tungsgemäß mit dem steigenden σ -Donor- π -Akzeptorverhältnis der Liganden.

Abb. 1. Cyclovoltammogramm von 4 zwischen -1500 und +1000 mV in CH_2Cl_2 (0.2 M TBAT) bei 200 mVs^{-1} . Potential vs Ag/AgCl (+190 mV vs NHE)

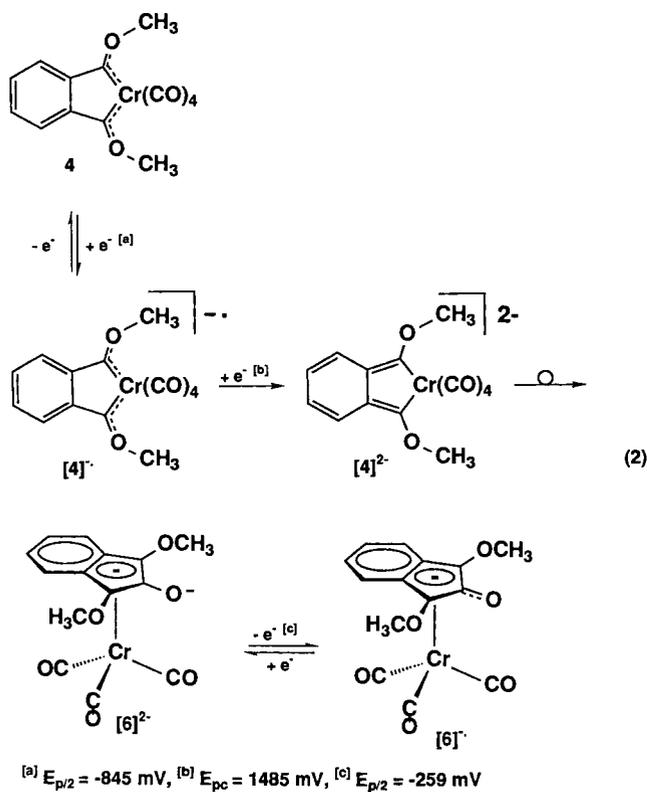
Versuche, 4 chemisch zum kationischen Komplex zu oxidieren, was bei Dicarbenkomplexen mit Ferroceniumsalzen o. ä. leicht möglich ist, führten bisher stets zu vollständiger Zersetzung^[1b].

4 ist in einem ersten reversiblen Einelektronenschritt (Abb. 1) zu einem Monoanion $[4]^{-\bullet}$ und einem zweiten irreversiblen Schritt zu einem Dianion $[4]^{2-}$ reduzierbar (Abb. 2, Tab. 1).

Abb. 2. Die ersten vier Cyclen des Cyclovoltammogramms von 4 zwischen -1937 und -17 mV in CH_2Cl_2 (0.2 M TBAT) bei 200 mVs^{-1} . Potential vs Ag/AgCl (+190 mV vs NHE)

Dieses Verhalten kann formal durch die intermediäre Ausbildung einer *o*-Xylylenstruktur $[4]^{2-}$ erklärt werden. An den zweiten Reduktionsschritt schließt sich jedoch noch eine Folgereaktion an, die, wie das Auftreten der neuen quasireversiblen Redoxwelle bei $E_{p/2} = -259 \text{ mV}$ vs NWE zeigt, zu einem wieder reversibel oxidierbaren Produkt $[6]^{2-}$ führt (ECE-Prozeß, Gl. 2).

Die Struktur des durch Umlagerung von $[4]^{2-}$ entstandenen diamagnetischen Dianions $[6]^{2-}$ wird, wie unten gezeigt, aus spektroskopischen Daten abgeleitet.



Ein derartiges Redoxverhalten ist uns bisher nicht bekannt. Vorher konnte man nur die ESR-spektroskopisch gesicherte Einelektronreduktion von Carbenkomplexen des Typs $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)^[2]. Ganz ähnlich wie **4** verhält sich der Komplex **2** bei elektrochemischer Reduktion (Tab. 1). Komplex **3** zeigt im Gegensatz zu **2** und **4** nur eine irreversible Reduktionswelle. Man erkennt jedoch wie bei **2** und **4** die Redoxwelle eines Folgeproduktes (Tab. 1); ob es ein unmittelbares Folgeprodukt des Monoanions ist oder aber erst nach dessen Disproportionierung entsteht, kann nach dem derzeitigen Kenntnisstand noch nicht entschieden werden. Aus der Tab. 1 geht hervor, daß die Potentiale für den ersten Reduktionsschritt mit zunehmendem Donorcharakter des Dicarbenliganden erwartungsgemäß deutlich negativer werden.

Bei den Chelatdicarbenverbindungen **8** und **9**, welche eine gesättigte C_2 - oder N_2 -Brücke zwischen den Carbenkohlenstoffatomen tragen, ist keine oder nur eine irreversible Reduktionswelle bei stark negativem Potential ohne nachfolgende Redoxreaktion zu beobachten (Tab. 1). Dies zeigt, daß zur Aufnahme der negativen Ladung die Carbenkohlenstoffatome mit einem aromatischen Ringsystem in Konjugation stehen müssen (vgl. auch Lit.^[2]). Der Chelatdicarbenkomplex **5** wurde nur in geringen Mengen erhalten und cyclovoltammetrisch noch nicht untersucht.

Chemische Reduktion von **4** zu $[\mathbf{6}]^{2-}$

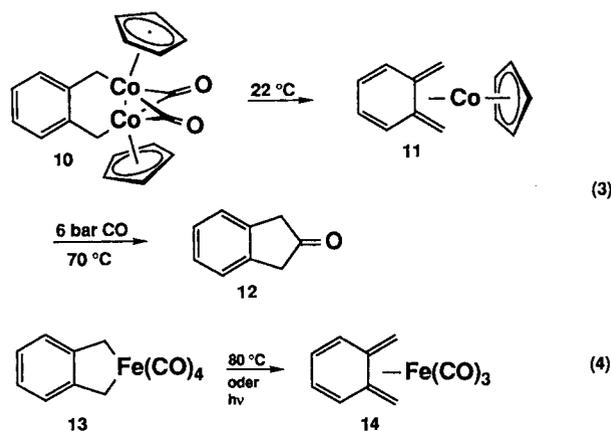
Die Zweielektronenreduktion von **4** zu $[\mathbf{6}]^{2-}$ gelingt auch chemisch mit Amalgamen ausreichend unedler Metalle wie z. B. Natrium, Barium oder Caesium in THF oder Acetonitril. $[\text{Cs}^+]_2[\mathbf{6}]^{2-}$ und $\text{Ba}^{2+}[\mathbf{6}]^{2-}$ konnten ohne Solvens

isoliert werden. Das Natriumsalz $[\text{Na}^+]_2[\mathbf{6}]^{2-}$ ist nur als Acetonitril-Addukt erhältlich, kann jedoch durch Umsalzen mit NBu_4Br als $\text{Na}^+[\text{NBu}_4^+][\mathbf{6}]^{2-}$ solvatfrei dargestellt werden.

Bei der Zweielektronenreduktion findet eine 1,2-Wandlung eines vermutlich *cis*-ständigen CO-Liganden des Chroms zwischen die ursprünglichen Carbenkohlenstoffatome statt. Gleichzeitig lagert das verbleibende $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment zum π -Komplex um, so daß das diamagnetische Tricarbonyl(η^5 -1,3-dimethoxy-2-indenon)chrom-Dianion $[\mathbf{6}]^{2-}$ erhalten wird (Gl. 2).

Dies ist das erste Beispiel eines an ein Übergangsmetall π -gebundenen Indenon-Dianions. Das metallfreie Indenon-Dianion ist seit den Arbeiten von Lambert und Wharry^[3] bekannt und spektroskopisch gesichert. Müllen et al. untersuchten dessen Umsetzungen mit α,ω -Dihalogeniden unterschiedlicher Kettenlängen und oxidative Kupplungen^[4,5].

Die Erzeugung von *o*-Xylylenkomplexen und anschließende Insertion von CO zu Indanonderivaten ist nur an einem Beispiel bekannt, nämlich der bei Raumtemperatur ablaufenden Thermolyse des 1,2-Dicobalt-cyclohexan-Derivates **10** zu dem *o*-Xylylen-cobalt-cyclopentadienyl-komplex **11**^[6]. Anschließend kann bei 70 °C unter CO-Druck ein Äquivalent CO zwischen die beiden Methylengruppen unter Bildung von Indanon **12** inseriert werden, wobei ein Cobaltrest eliminiert wird (Gl. 3).



Ein weiteres Beispiel für die Bildung eines *o*-Xylylenkomplexes **14** ist seine thermische oder photochemische Erzeugung aus Tetracarbonyl[*o*-phenylenbis(methyl)]eisen (**13**)^[7] (Gl. 4). Ob **14** auch mit CO zu Indanon reagiert, ist unbekannt.

Spektroskopische Eigenschaften von $[\text{Na}^+]_2[\mathbf{6}]^{2-}$ und Strukturdiskussion

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (270 MHz, CD_3CN) der Verbindung $[\text{Na}^+]_2[\mathbf{6}]^{2-}$ findet man ein Singulett bei $\delta = 3.97$ und zwei Multipletts bei 6.50 und 7.30 im Intensitätsverhältnis von 6:2:2 (Tab. 2). Das Singulett befindet sich im üblichen Verschiebungsbereich der α -Alkylether^[8] und ist der Methoxy-Gruppe zuzuordnen. Die beiden Multipletts im Aromatenbereich stellen ein AA'XX'-System dar und gehören zu den aromatischen Protonen.

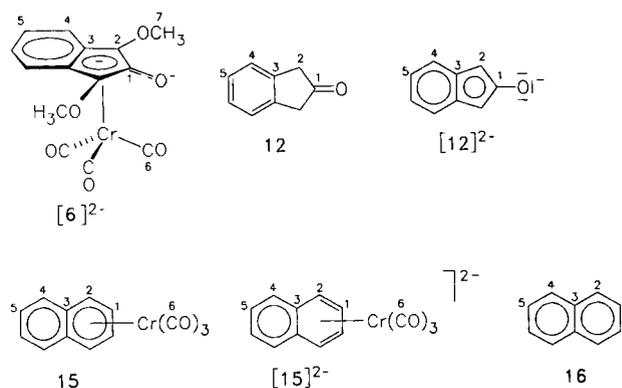
Tab. 2. $^1\text{H-NMR}^{[a]}$ und $\text{IR-Daten}^{[b]}$ der Verbindung $[\text{Na}^+]_2[\mathbf{6}]^{2-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

	δ	Multipl.	Zuordnung
^1H	7.30 (2H)	m	H_{ar}
	6.50 (2H)	m	H_{ar}
	3.97 (6H)	s	OCH_3
IR [cm^{-1}]	1884 vs, 1771 vs, 1736 vs		ν_{CO}

^[a] 270 MHz, in CD_3CN . – ^[b] CD_3CN , CaF_2 -Fenster.

Im ^1H -gekoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Na}^+]_2[\mathbf{6}]^{2-}$ werden ein Quartett, zwei Dubletts und vier Singulets gefunden. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten finden sich zusammen mit jenen ausgewählter Vergleichsverbindungen^[3,10] in Tab. 3. Das Quartett befindet sich im üblichen $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebungsbereich der α -Alkylether und ist der Methoxy-Gruppe zuzuordnen. Die Kopplungskonstante $^1J(\text{CH})$ von 144 Hz ist für diese Gruppe typisch^[8]. Die Resonanzen von C-2 und C-3 gehören zu den Signalen bei $\delta = 87.1$ und 112.7 und können nicht aufgrund ihrer Lage explizit zugeordnet werden, weil einerseits für die Resonanz des quartären, aromatischen Kohlenstoffatoms C-3 im Sechsring wegen seiner α -Stellung zu $1\text{-CH}_3\text{O}$ und wegen seiner η^5 -Bindung eine starke Hochfeldverschiebung erwartet werden sollte und andererseits bei Substitution eines Protons gegen eine Methoxygruppe an C-2 nach dem Inkrementsystem^[9] starke Tieffeldverschiebung zu erwarten ist. Die aromatischen Methingruppen C-4 und C-5 (Dubletts bei $\delta = 118.1$ und 122.2) sind gegenüber jenen in ungeladenen Aromaten wie beispielsweise in **12** aufgrund der negativen Ladungen deutlich entschirmt. Ihre Verschiebungen sind gegenüber denen von C-4 und C-5 des nichtkomplexierten Dianions $[\mathbf{12}]^{2-}$ kaum verändert. Hieraus schließen wir, daß der Sechsring *nicht* η^6 -gebunden an Chrom vorliegen kann. Die Signale der η^6 -gebundenen Kohlenstoffatome im System $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**15**) (Tab. 3) beispielsweise erfahren gegenüber jenen von ungebundenem Naphthalin (**16**) eine Verschiebung um ca. 30 bis 50 ppm zu hohem Feld, wohingegen die Signale des nicht π -gebundenen Teils des Naphthalins in **15** bei π -Koordinatso gut wie unverändert bleiben; erst wenn **15** zum Dianion $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3]^{2-}$ [**15**] $^{2-}$ reduziert wird^[10], verschieben sich die Resonanzlinien auch dieses Teils schwach zu hohem Feld und sind nun fast identisch mit den C-4 und C-5-Signalen von $[\mathbf{6}]^{2-}$. Die Kopplungskonstanten $^1J(\text{CH})$ von $[\mathbf{6}]^{2-}$ befinden sich mit 159 und 156 Hz in der für Aromaten üblichen Größenordnung^[8]. Das Singulett bei $\delta = 142.8$ gehört zur Ketogruppe. Diese hat im nicht komplexierten 2-Indenon-Dianion $[\mathbf{12}]^{2-}$ eine Verschiebung von $\delta = 163.1$, ist also im π -Komplex $[\mathbf{6}]^{2-}$ zu hohem Feld verschoben worden; das kann sowohl durch die π -Komplexierung als auch durch die Einführung der Methoxygruppe in α -Stellung verursacht worden sein. Für die drei Carbonylgruppen am Chrom wird nur ein Singulett bei $\delta = 248.7$ gefunden. Die freie Drehbarkeit um die Aromat-Chrom-Achse verursacht für sie identische chemische Umgebungen.

Das IR-Spektrum von $[\mathbf{6}]^{2-}$ zeigt in CD_3CN im ν_{CO} -Bereich drei intensive, etwa intensitätsgleiche Banden bei

Tab. 3. $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten^[a] von $[\mathbf{6}]^{2-}$, **12**, $[\mathbf{12}]^{2-}$, **15**, $[\mathbf{15}]^{2-}$ und **16**

Verbindung	C-1 C-2 C-3 C-4 C-5 C-6 C-7						
	12 ^[b]	214.3 s	43.6 t (138)	138.1 s	126.9 d (160)	124.8 d (160)	–
$[\mathbf{12}]^{2-}$ ^[c]	163.1 s	79.1 d (179)	127.2 s	114.7 d (149)	111.1 d (155)	–	–
$[\mathbf{6}]^{2-}$ ^[d]	142.8 s	87.1 oder s	112.7 s	118.1 oder d (156)	122.2 d (159)	248.7 s	65.1 q (144)
16 ^[e]	125.0 s	127.1 s	132.9 s	127.1 s	125.0 s	–	–
15 ^[f]	90.4 s	88.7 s	103.7 s	126.8 oder s	126.7 s	228.3 s	–
$[\mathbf{15}]^{2-}$ ^[g]	84.0 d (160)	56.2 d (149)	151.3 s	114.5 oder d (154)	117.6 d (159)	247.0 s	–

^[a] $^1J(\text{C,H})$ -Werte [Hz] in Klammern, die Numerierung der Kohlenstoffe in den Verbindungen ist entsprechend ihrer Symmetrie und nicht nach IUPAC vorgenommen worden. – ^[b] In $[\text{D}_8]\text{THF}$ ^[3]. – ^[c] Li_2 -Salz, in $[\text{D}_8]\text{THF}$ ^[3]. – ^[d] Na_2 -Salz, in CD_3CN , 100.5 MHz. – ^[e] In $[\text{D}_8]\text{THF}$, $\{^1\text{H}\}^{[10]}$. – ^[f] In CDCl_3 , $\{^1\text{H}\}^{[10]}$. – ^[g] Na_2 -Salz, in $[\text{D}_8]\text{THF}$ ^[10].

1884, 1771 und 1736 cm^{-1} . Für ein Molekül mit lokaler C_{3v} -Symmetrie sollte eine mittelstarke a_1 - und eine intensive e-Bande erwartet werden. Da die C_{3v} -Symmetrie jedoch durch den Indenon-Liganden gestört wird, spaltet die e-Bande in zwei der a_1 -Bande etwa intensitätsgleiche Banden auf ($\Delta\nu = 35\text{ cm}^{-1}$). Eine ähnliche Separierung von $\Delta\nu = 22\text{ cm}^{-1}$ finden Rieke et al. für die e-Bande von $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3]^{2-}$ [**15**] $^{2-}$ ^[10]. Die Bandenlagen von $[\mathbf{6}]^{2-}$ sind gegenüber ungeladenen π -Aromat- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen erwartungsgemäß stark bathochrom verschoben, da die zweifache negative Ladung im Molekül das σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis vergrößert, d.h. die Cr-CO -Rückbindung wird verstärkt (Tab. 2). Die C-O -Streckschwingung der Ketogruppe von $[\mathbf{6}]^{2-}$ ist vermutlich durch die beiden negativen Ladungen stark zu niedrigen Wellenzahlen verschoben und kann nicht mit Sicherheit von anderen Liganden- oder den Lösungsmittelschwingungen unterschieden werden.

Röntgenstrukturanalysen an Salzen von $[\mathbf{6}]^{2-}$ gelangen bislang nicht. Die vom Caesiumsalz $[\text{Cs}^+]_2[\mathbf{6}]^{2-}$ erhaltenen wohlausgebildeten solvathfreien Einkristalle erwiesen sich als fehlgeordnet. Das Doppelsalz $\text{Na}^+[\text{NBU}^+][\mathbf{6}]^{2-}$ bildet nur

stark verwachsene Kristallaggregate. Von $[\text{Na}^+]_2[\mathbf{6}]^{2-}$ wurden nur solvathaltige Kristalle erhalten, deren verwitterungsfreie Präparation für die Kristallstrukturanalyse bisher an der extremen Oxidationsempfindlichkeit scheiterte.

Massenspektren von $[\mathbf{6}]^{2-}$ konnten unabhängig von der Ionisierungsmethode bisher aufgrund seiner Oxidationsempfindlichkeit und seinem Salzcharakter nicht erhalten werden. Interessanterweise kann im Massenspektrum des ungeladenen Komplexes **4** bei negativer chemischer Ionisation mit Isobuten das Monoanion $[\mathbf{4}]^{-\bullet}$ nachgewiesen werden ($m/z = 326 [\text{M}]^{-\bullet}$), was bei anderen, nicht reduzierbaren Dicarbenkomplexen nicht gelingt^[11].

Das Natriumsalz von $[\mathbf{6}]^{2-}$ reagiert bei -20°C in THF mit Methyljodid oder Trimethyloxonium-tetrafluorborat zu jeweils unterschiedlichen Produktgemischen. Die präparative Realisierung der cyclovoltammetrisch nachgewiesenen reversiblen Oxidation von $[\mathbf{6}]^{2-}$ (Gl. 2), insbesondere Isolierung und Reaktionen des Oxidationsproduktes $[\mathbf{6}]^{-\bullet}$, sind Gegenstand laufender Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft unter Ar durchgeführt. Alle Lösungsmittel waren argongesättigt und mit Na/K-Legierung oder Na/Pb-Legierung getrocknet, Hexan für HPLC wurde durch Rühren über $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$ (1:1) von Aromaten befreit und mit 10proz. NaOH neutralisiert. Das zur Säulenchromatographie verwendete Kieselgel der Korngröße 0.063–0.2 mm (Merck, Darmstadt) wurde 4 h i. Hochvak. bei 110°C getrocknet. *o*-Dibrombenzol (Merck) für die Synthese von *o*-Dilithiobenzol^[12], Lithium-Granalen (Chemetall), Dimethylamin (Fluka) waren handelsüblich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Me_3OBF_4 wurde nach Lit.^[13], **1** nach Lit.^[1] hergestellt; die Verbindungen **8** und **9**^[1] waren eine Spende von *N. Hoa Tran Huy*, Laboratoire de Synthèse Organique, Ecole Polytechnique, Palaiseaux Cedex (France).

IR: Hexan- und CD_3CN -Lösungen zwischen CaF_2 -Fenstern oder KBr-Preßlinge zwischen CsBr-Fenstern, FT-Infrarot-Spektrometer Nicolet 5-DX. — NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton oder CD_3CN): CW-NMR-Spektrometer Jeol-PMX 60, FT-NMR-Spektrometer Jeol-JNM-GX 270 und Jeol-JNM-GX 400. — MS: Finnigan MAT 90, chemische Ionisation mit Isobuten; Varian MAT Bremen Typ 311 A, 70 eV, im Falle von **5** mit geringerer Spannung. — Präparative HPLC: Fa. Millipore® Waters 3000 System Controller, Fa. Millipore® Waters Delta Prep 3000, Fa. Millipore® Waters Lambda-Max Model 481 LC Spektrometer, $\lambda = 260 \text{ nm}$, $\dot{V} = 18 \text{ ml/min}$, Säulenlänge = 40 cm, -durchmesser = 1.8 cm, gepackt mit Lichrosorb SI 60 (7 μm). — Cyclovoltammetrie: $c_{\text{Leitsalz}} = 0.2 \text{ mol/l}$ $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$, $T = -28^\circ\text{C}$; Pt/Ir-Bleche (ca. 9:1) als Arbeits- und Gegenelektroden; Vorschubgeschwindigkeit: 200 mVs^{-1} ; Methode 1 (Verb. **8**, **9**): Potentiostat 173/276 der Fa. EG & G, Apple-IIe-Computer, Epson-RX-80-Drucker^[14], $c_{\text{Probe}} \approx 0.3\text{--}0.5 \text{ mmol/l}$ in THF, K_2SO_4 -gesättigte Hg/Hg₂SO₄-Bezugselektrode (+652 mV vs NWE); Methode 2 (Verb. **2**, **3**, **4**): Wenking-Potentiostan POS 73, x,y-Schreiber Philips PM 8131, $c_{\text{Probe}} = \approx 0.1\text{--}1 \text{ mmol/l}$ in CH_2Cl_2 , KCl-gesättigte Ag/AgCl-Bezugselektrode (+190 mV vs NWE); Meßzelle s. Lit.^[1b] — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Institutes.

cis-Tetracarboxyl[*o*-phenylen-1-[(dimethylamino)methylen]-2-(ethoxymethylen)]chrom(0) (**2**) und *cis*-Tetracarboxyl[*o*-phenylenbis[(dimethylamino)methylen]]chrom(0) (**3**): In einem 100-ml-

Zweihalskolben mit Quecksilberventil werden 400 mg (1.13 mmol) *cis*-Tetracarboxyl[*o*-phenylenbis(ethoxymethylen)]chrom(0) (**1**) in 50 ml Ether gelöst und bei -40°C 1.5 ml (23 mmol) Dimethylamin hinzugegeben. Man erwärmt nun auf -20°C und rührt 18 h. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Chromatographie (Säulenlänge 20 cm, Durchmesser 1.5 cm) mit Hexan an Kieselgel von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ befreit. Nach Elution mit CH_2Cl_2 wird das Eluat der dunklen Zone i. Vak. eingedampft und durch Zugabe von Ether und Filtrieren das gut lösliche **2** vom schwerer löslichen Diaminkomplex **3** getrennt. Der in Ether schwerlösliche Feststoff **3** wird aus CH_2Cl_2 bei -78°C umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 21.6 mg **3** (5%), karminrote Kristalle, Schmp. 204°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_3CN , 20°C): $\delta = 7.2$ (4H, m, H_{ar}); 4.0 (6H, s, NCH_3); 3.6 (6H, s, NCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 20°C , $\{^1\text{H}\}$): $\delta = 274.2$ (C_{Carben}), 232.8 (CO), 150.8 (C_q), 127.1 (CH), 117.6 (CH), 51.5 (NCH_3), 45.2 (NCH_3). — MS (EI), m/z : 324 $[\text{M} - \text{CO}]^+$. — $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{CrN}_2\text{O}_4$ (352.3): ber. C 54.55, H 4.58, Cr 14.76, N 7.95, O 18.16; gef. C 53.93, H 4.45, Cr 15.07, N 7.76, O 18.79.

Nach Einengen des Filtrats zur Trockne, Umkristallisation des Rückstands aus Ether bei -78°C wird **2** nach Trocknen i. Hochvak. analysenrein erhalten. Ausb. 129.8 mg **2** (32%), schwarze Kristalle, Schmp. 138°C . — $^1\text{H-NMR}$: (60 MHz, CD_3CN , 20°C) $\delta = 7.2$ (4H, m, H_{ar}), 5.2 [2H, q, $^1J(\text{H,H}) = 7 \text{ Hz}$, OCH_2], 3.8 (3H, s, NCH_3), 3.5 (3H, s, NCH_3), 1.6 [3H, t, $^1J(\text{H,H}) = 7 \text{ Hz}$, CH_3]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, CD_3CN , 20°C , $\{^1\text{H}\}$): $\delta = 342.7$ ($\text{O}-\text{C}_{\text{Carben}}$), 277.0 ($\text{N}-\text{C}_{\text{Carben}}$), 239.2, 233.6 (CO_{trans}), 225 (CO_{cis}), 155.3 (C_q), 153.9 (C_q), 131.7 (CH), 130.0 (CH), 121.0 (CH), 115.1 (CH), 78.0 (OCH_2), 53.4 (NCH_3), 47.3 (NCH_3), 15.4 (CH_3). — MS (EI), m/z : 353 $[\text{M}]^{+\bullet}$. — $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{CrNO}_5$ (353.3): ber. C 54.40, H 4.28, Cr 14.72, N 3.97, O 22.64; gef. C 54.85, H 4.41, Cr 15.06, N 4.03, O 22.20.

cis-Tetracarboxyl[*o*-phenylenbis(methoxymethylen)]chrom(0) (**4**) und *cis*-Tetracarboxyl[*o*-phenylen-1-[(4-methoxybutoxy)methylen]-2-(methoxymethylen)]chrom(0) (**5**): Eine Suspension von 2.5 g $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (11.36 mmol) in 150 ml THF wird in einem Eis/Wasser-Bad auf 0°C gekühlt. 72 ml einer 0.16 M etherischen *o*-Dilithiobenzollösung (11.34 mmol) werden innerhalb von 30 min zugetropft, und unter weiterer Eiskühlung wird noch 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wird bei 0°C i. Hochvak. entfernt und 150 ml Wasser und anschließend schnell bis zur sauren Reaktion ca. 6 g Trimethyloxonium-tetrafluorborat werden zugegeben. Nach Neutralisieren mit Na_2CO_3 wird viermal mit je 100 ml Ether extrahiert, und die gesammelten Extrakte werden mit Na_2SO_4 getrocknet. Das verwendete Natriumsulfat wird sechsmal mit je ca. 20 ml trockenem Ether extrahiert. Anschließend wird i. Hochvak. bis zur Trockne eingedampft und bei -25°C an Kieselgel mit Hexan, Hexan/ CH_2Cl_2 (10:1), Hexan/ CH_2Cl_2 (5:1) und Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1) chromatographiert (Säulenlänge 32 cm, Durchmesser 1.5 cm). Das Eluat der dunklen Zone wird i. Vak. eingedampft und zweimal aus Pentan bei -78°C umkristallisiert. Ausb. 1.07 g **4** (29%), dunkelviolette Kristalle, Schmp. 135°C . — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, 20°C): $\delta = 7.47$ (m, 4H, H_{ar}), 4.81 (s, 6H, OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, 20°C , $\{^1\text{H}\}$): $\delta = 340.0$ (C_{Carben}), 240.6 (CO_{trans}), 224.7 (CO_{cis}), 155.7 (C_q), 134.4, 117.0 (C_{ar}), 68.5 (OCH_3). — MS (EI), m/z : 326 $[\text{M}]^{+\bullet}$. — $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{CrO}_6$ (326.2): ber. C 51.54, H 3.10, Cr 15.94, O 29.43; gef. C 51.69, H 3.04, Cr 16.05, O 29.37.

Am Säulenkopf verbleibt eine dunkelviolette Zone. Sie wird mit reinem CH_2Cl_2 eluiert, die Lösung bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand in ca. 1 ml Hexan gelöst. Es erfolgt eine weitere Reinigung mittels präparativer HPLC (Elution mit Hexan/Ether 75:25, 18 ml/min., $R_t = 14.4 \text{ min}$). Die in einem Schlenkrohr mit

Teflonhahn gesammelten Eluate werden eingedampft und der Rückstand wird i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 45 mg **5** (1%), schwarzes, hochviskoses Öl, in allen gängigen Lösungsmitteln außer H₂O löslich, schwach lichtempfindlich. — IR ([cm⁻¹], ν_{co}, Hexan, CaF₂-Fenster): 2016 (m), 1955 (vs), 1948 (sh), 1898 (m). — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Aceton, 20°C): δ = 7.52 (m, 4H, H_{ar}), 5.08 [t, ¹J(H,H) = 6 Hz, 2H, C_{Carben}-OCH₂], 4.84 (s, 3H, C_{Carben}-OCH₃), 3.48 [t, ¹J(H,H) = 6 Hz, 2H, CH₂OCH₃], 3.29 (s, 3H, CH₂OCH₃), 2.22 [quint, ¹J(H,H) = 6 Hz, 2H, C_{Carben}-OCH₂CH₂], 1.87 [quint, ¹J(H,H) = 6 Hz, 2H, CH₂CH₂OCH₃]. — ¹³C-NMR (67.9 MHz, C₆D₆, 20°C {¹H}): δ = 339.3, 339.3 (C_{Carben}), 240.20, 240.18 (CO_{cis}), 224.7 (CO_{trans}), 155.1 (C_q), 133.1, 132.9, 116.3, 116.2 (C_{ar}), 81.5 (C_{Carben}-OCH₂), 67.2 (C_{Carben}-OCH₃), 65.5 (CH₂OCH₃), 52.0 (CH₂-O-CH₃), 26.6 (C_{Carben}-OCH₂CH₂), 25.8 (CH₂CH₂OCH₃). — MS (EI), m/z: 398 [M]⁺. — C₁₈H₁₈CrO₇ (398.3): ber. C 54.28, H 4.55, Cr 13.06, O 28.12; gef. C 54.43, H 4.67, Cr 13.11, O 27.79.

[Na⁺]₂[6]²⁻ · CH₃CN: Zur Lösung von 63.6 mg (0.195 mmol) **4** in 10 ml Acetonitril gibt man bei Raumtemp. 45.87 g 0.14proz. Na-Amalgam (2.79 mmol Na) und schüttelt wenige min. Dann ist die dunkelviolette Reaktionslösung orange geworden. Die Lösung wird vom Amalgam abgetrennt, auf die Hälfte eingengt und in 70 ml Ether eingetragen. Die zitronengelbe Suspension wird zu einem dunkelgelben Öl eingedampft, das durch dreimaliges Waschen mit je 5 ml Ether kristallisiert. Die Kristalle werden i. Vak. getrocknet. Ausb. 80 mg [Na⁺]₂[6]²⁻ · CH₃CN (99%), sehr luftempfindliche, orangefarbene Kristalle. — C₁₆H₁₃CrNNa₂O₆ (413.3): ber. C 46.50, H 3.17, Cr 12.58, N 3.39, O 23.23; gef. C 46.34, H 3.45, Cr 12.20, N 2.95, O 24.85.

Umsalzen von [Na⁺]₂[6]²⁻ mit NBu₄Br zu Na⁺[NBu₄]⁺[6]²⁻: 0.37 g (0.90 mmol) [Na⁺]₂[6]²⁻ werden bei -10°C in 10 ml THF gelöst. Die Lösung wird mit 0.58 g (0.90 mmol) NBu₄Br in 83 ml THF versetzt. Nach Zugabe von 5 ml Ether (schwache Trübung der gelben Lösung) läßt man noch weitere 4 h rühren. Die Lösung wird filtriert, zur Trockene eingedampft und der Rückstand in 10 ml THF gelöst. Nach Übersichten mit 3 ml Ether und Abkühlen auf Trockeneis-Temperatur kristallisiert nach 4 d unumgesetztes NBu₄Br aus, das abfiltriert wird. Nach erneutem Eindampfen und Wiederauflösen des Rückstands in THF werden orangerote, sehr luftempfindliche Kristalle erhalten, wenn die gelbe Lösung stark eingengt und 3–4 d zur Kristallisation in den Kühlschrank bei +6°C gegeben wird. Ausb. 220 mg Na⁺[NBu₄]⁺[6]²⁻ (41%). — C₃₀H₄₆CrNNaO₆ (591.7): ber. C 60.90, H 7.84, Cr 8.79, N 2.37, O 16.22; gef. C 60.22, H 8.07, Cr 8.65, N 2.25, O 16.08.

[Cs⁺]₂[6]²⁻: Eine Lösung von 0.61 g (1.87 mmol) **4** in 60 ml Diethylether wird mit 0.5 g (3.76 mmol) Cs in ca. 5 ml Hg vereinigt und bei -10°C 19 h gerührt. Nach Abtrennen der Etherphase wird

viermal mit je 75 ml warmem (48°C) Acetonitril extrahiert, und das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Ausb. 0.85 g [Cs⁺]₂[6]²⁻ (77%), tiefgelbe Kristalle. — C₁₄H₁₀CrCs₂O₆ (592.0): ber. C 28.40, H 1.70, Cr 8.78, O 16.22; ber. C 28.06, H 1.91, Cr 8.44, O 16.50.

Ba²⁺[6]²⁻: 2.17 g Ba (15.80 mmol) werden kleingeschnitten und in einem 250-ml-Kolben eingewogen. Es werden 98.16 g Hg hinzugefügt und mit einem in Glas eingeschmolzenen Rührmagneten gerührt, bis sich das Ba zum Amalgam umgesetzt hat. Nach ca. 3 h werden 205.4 mg (0.63 mmol) **4**, in 100 ml THF oder Acetonitril gelöst, zum Amalgam gegeben. Nach 18 h hat die Lösung eine goldgelbe Farbe angenommen; sie wird mit einer Tauchfritte vom restlichen Amalgam und einem unlöslichen gelben Nebenprodukt abgehebert, auf 5 ml eingengt und das Produkt mit 30 ml Ether gefällt. Nach Filtrieren wird es i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 67.6 mg Ba²⁺[6]²⁻ (23%), gelbes, pyrophores Kristallpulver. — C₁₄H₁₀BaCrO₆ (463.6): ber. C 36.27, H 2.17, Cr 11.22, O 20.71; gef. C 36.49, H 3.06, Cr 9.57, O 20.92.

* Herrn Professor Dr. Dr. h. c. mult. E. O. Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.

[1] E. O. Fischer, W. Röhl, N. Hoa Tran Huy, K. Ackermann, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2951–2964. — [1a] K. Ackermann, P. Hofmann, F. H. Köhler, H. Kratzer, H. Krist, K. Öfele, H. R. Schmidt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1983**, *38*, 1313–1324. — [1b] H. Krist, Dissertation, Techn. Univ. München, **1986**.

[2] P. J. Krusic, U. Klabunde, C. P. Casey, T. F. Block, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *98*, 2015–2018.

[3] J. B. Lambert, S. M. Wharry, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5857–5862.

[4] P. Baierweck, D. Hoell, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 959–960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 972–973.

[5] P. Baierweck, U. Simmross, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2195–2200.

[6] W. H. Hersh, R. G. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6992–6994.

[7] S. S. Ullah, S. E. Kabir, A. K. F. Rahman, M. Karim, *Ind. J. Chem., Sect. B*, **1984**, *23*, 103–105.

[8] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1984**.

[9] E. Pretsch, J. Seibl, T. Clerc, W. Simon in *Tabellen zu Strukturklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden* (Hrsg.: F. L. Boschke, W. Fresenius, J. F. K. Huber, E. Pungor, W. Simon, Th. S. West), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1981**.

[10] R. D. Rieke, W. P. Henry, J. S. Arney, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 420–427.

[11] Messungen von Prof. Dr. F. Kreißl, Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München.

[12] G. Wittig, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 883–894.

[13] H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kronig, E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.* **1937**, *147*, 254–282.

[14] W. Amslinger, Diplomarbeit, Techn. Univ. München, **1987**.

[64/93]