

Metall- π -Komplexe von Benzolderivaten

XXIX *. Bis(η^6 -anti-[2₂]Metacyclophan)chrom, Monitorprotonen im magnetischen Anisotropiekegel des Bis(η^6 -benzol)chroms

Christoph Elschenbroich*, Jörg Schneider und Heike Mellinghoff

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 18. März 1987)

Abstract

Bis(η^6 -anti-[2₂]metacyclophane)chromium(0) (**2**) has been prepared by means of metal-ligand cocondensation techniques and characterized by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy (**2**), ESR (**2**[†]) and cyclic voltammetry (**2**^{0/†}). **2** features protons at well-defined positions in the sandwich periphery, most notably in the central region above the coordinated arene hitherto unexplored for bis(η^6 -benzene)chromium. As judged from the Johnson–Bovey tables, sign and magnitude of the ¹H NMR coordination shift for these “inner” protons ($\Delta\delta$ +0.76 ppm) concord with a 25% reduction of the diamagnetic ring current.

Zusammenfassung

Bis(η^6 -anti-[2₂]metacyclophan)chrom(0) (**2**) wurde durch Metallatom-Ligand-Cokondensation dargestellt und mittels ¹H- und ¹³C-NMR (**2**), ESR (**2**[†]) und Cyclovoltammetrie (**2**^{0/†}) charakterisiert. **2** besitzt Protonen in wohl definierten Positionen in der Sandwich-Peripherie, insbesondere im ringnahen axialen, bisher noch nicht untersuchten Bereich des Bis(η^6 -benzol)chroms. Die Verwendung der Johnson–Bovey Tabellen lässt Betrag und Richtung der Koordinationsverschiebung dieser “inneren” Protonen ($\Delta\delta$ +0.76 ppm) als Ausdruck einer 25% Reduktion des diamagnetischen Ringstromes erscheinen.

Einleitung

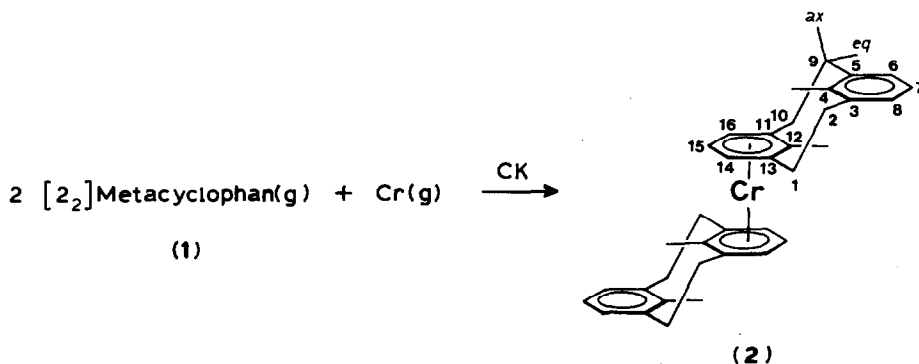
Cyclophane [2,3] sind als Liganden in Bis(aren)metall-Komplexen von hohem Interesse, denn ihre strukturellen Eigenarten lassen die Beantwortung einer Reihe

* Teil XXVIII siehe Ref. 1.

grundsätzlicher Fragen erwarten, die sich aus der Stapelung mehrerer Benzolringe in paralleler, gekippter oder versetzter Anordnung, der unterschiedlichen Dimensionierung der Hohlräume und der in einigen Fällen starren Struktur der $(\text{CH}_2)_n$ -Brücken ergeben. Letzterer Aspekt ist von uns bereits zum Studium der Anisotropie der ^1H -NMR Koordinationsverschiebung eingesetzt worden [1,4,5]. Um Störungen durch eine Zentralmetall-Formalladung oder durch die Gegenwart weiterer, andersartiger Liganden auszuweichen, ist hierbei eine Beschränkung auf binäre Neutralkomplexe des Typs $\text{Bis}(\eta^6\text{-aren})\text{metall}$ vorteilhaft. Zum Studium der magnetischen Konsequenzen einer Metallkoordination besonders geeignet ist der Ligand $[2_2]\text{Metacyclophan}$ (**1**) [6,7].

Ergebnisse und Diskussion

Die Titelverbindung $\text{Bis}\{\eta^6\text{-anti-}[2_2]\text{metacyclophan}\}\text{chrom}(0)$ (**2**), die wir jetzt durch Metallatom-Ligand-Cokondensation und anschließende Sublimation als luftempfindliches, in allen gängigen organischen Solventien überaus gut lösliches, kristallisationsunfreudiges braunes Material analysenrein darstellen konnten, besitzt Monitorprotonen H(4) im zentralen, ringnahen, noch nicht untersuchten Bereich der Anisotropiekegel von $\text{Bis}(\eta^6\text{-benzol})\text{chrom}(0)$ (**3**).



Hinweise auf die Bildung eines *endo*-Metall-Komplexes $(\eta^{12}\text{-1})\text{Cr}$, in welchem 1 als sein in freier Form nur bei $T < -45^\circ\text{C}$ stabiles *syn*-Isomeres [8] vorläge, fanden wir bislang nicht. In seinem Redoxverhalten und in den ESR Eigenschaften seines Radikalkations ähnelt **2** weitgehend dem $\text{Bis}(m\text{-xylyl})\text{chrom}$ **3**: $E_{1/2}(2^{0/+}) = -0.82$ V, $E_{1/2}(3^{0/+}) = -0.77$ V (cyclovoltammetrisch in DME/0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ an Glaskohlenstoff-Elektrode gegen GKE); 2^\ddagger : $a(8\ ^1\text{H}_{\text{Aren}}) = 3.48$ G, $a(^{53}\text{Cr}) = 18.47$ G, $\langle g \rangle = 1.9898$; 3^\ddagger : 3.60 G, 17.6 G, 1.9867. Die kleinen aber signifikanten Unterschiede dürften auf die Abweichung der Arenringe in **2** von der Planarität zurückzuführen sein.

Figur 1 zeigt eine Gegenüberstellung der ^1H -NMR Spektren des Liganden **1** und des Komplexes **2**. In Tabelle 1 sind die ^1H -NMR Daten für **2** mit denen einiger Vergleichssubstanzen aufgeführt, Zuordnungen wurden mittels Entkopplungsexperimenten getroffen. Eine Aufstellung der entsprechenden ^{13}C -NMR Daten ist in

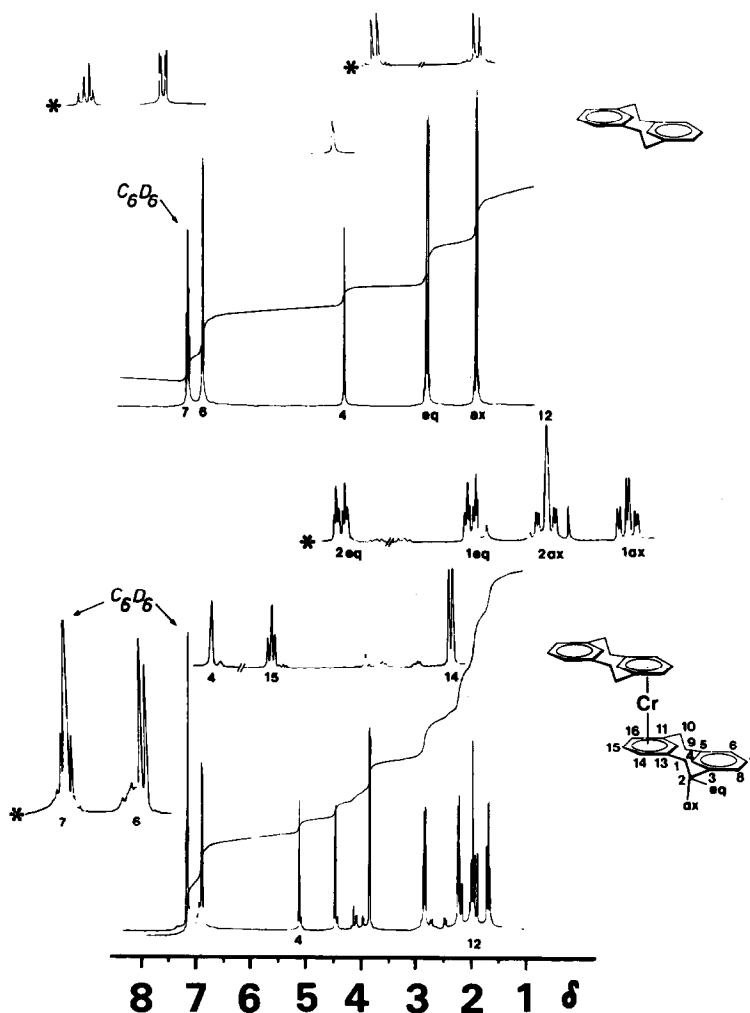


Fig. 1. ^1H -NMR Spektren (400 MHz) des Liganden **1** und des Komplexes **2** (in C_6D_6 bei 37°C). * fünffache Spreizung.

Tab. 2 gegeben. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR Signale erfolgte unter Berücksichtigung relativer Intensitäten im ^1H -Breitband-entkoppelten Spektrum, der Van der Waals-Wechselwirkung zwischen den Atomen C(4) und C(12) und der Multipllettstruktur im gated-entkoppelten Spektrum. In letzterem Falle ist die Beziehung $^1J(\text{C}, \text{H}) \gg ^3J(\text{C}, \text{H}) > ^2J(\text{C}, \text{H})$ hilfreich, welche die effektiven Linienbreiten unvollständig aufgelöster Multiplletts prägt. Die Daten in Tabelle 2 bestätigen die bekannten Trends $\Delta\delta^{13}\text{C}[(\eta^6\text{-ArH})_2\text{Cr}] > \Delta\delta^{13}\text{C}[(\eta^6\text{-ArH})(\text{CO})_3\text{Cr}]$ und $\Delta^1J(\text{C}, \text{H})[(\eta^6\text{-ArH})_2\text{Cr}] < \Delta^1J(\text{C}, \text{H})[(\eta^6\text{-ArH})(\text{CO})_3\text{Cr}]$. Eine weitergehende Diskussion soll hier nicht erfolgen, da die Deutung von ^{13}C -NMR Verschiebungen auf der Grundlage nichtlokaler Effekte problematisch ist [9].

Figur 2 zeigt die Positionen verschiedener Protonensorten des Komplexes **2** nebst zugehöriger $\Delta\delta(^1\text{H})$ -Werte in einem zweidimensionalen Polarkoordinatensystem,

(Fortsetzung siehe S. 42)

Tabelle 1

¹H-NMR Daten für (η⁶-Aren)chrom-Komplexe des anti-[2₂]metacyclophans sowie für einige Referenzverbindungen^a

Ligand, Komplex	δ(¹ H _{Ar}) (Position)	Δδ(¹ H _{Ar}) ^b	δ(¹ H _{CH₃}) CH ₃	Δδ(¹ H _{CH₃}) CH ₃	Kopplungskonstanten 2,3J(H,H) (Hz)
[2 ₂]Metacyclophan (1)	6.90(6,8)		2.84(1 _{eq})		7.5(6,7); 1.8(6,4);
	7.19(7)		1.95(1 _{ax})		12.0(1 _{ax} ,1 _{eq}); 12.3(1 _{ax} ,2 _{ax});
	4.34(4)				4.0(1 _{ax} ,2 _{eq}); 3.2(1 _{eq} ,2 _{eq});
Bis(η ⁶ -[2 ₂]metacyclophan)chrom (2)	3.82(14,16)	-3.08	2.23(1 _{eq})	-0.61	7.0(6,7); n.a.(6,4); ^c
	4.45(15)	-2.74	1.69(1 _{ax})	-0.26	5.1(14,15); n.a.(14,12); ^c
	1.96(12)	-2.38	2.85(2 _{eq})	+0.01	12.3(1 _{ax} ,1 _{eq}), (1 _{ax} ,2 _{ax}), (2 _{ax} ,2 _{eq});
	6.88(6,8)	-0.02	1.96(2 _{ax})	+0.01	3.8(1 _{ax} ,2 _{eq});
	7.15(7)	-0.04			3.5(1 _{eq} ,2 _{ax});
	5.10(4)	+0.76			3.2(1 _{eq} ,2 _{eq});
(η ⁶ -[2 ₂]Metacyclophan)(tricarboxyl)chrom (6)	4.32(14,16)	-2.58	2.10(1 _{eq})	-0.74	7.5(6,7); 1.5(6,4);
	4.71(15)	-2.48	1.39(1 _{ax})	-0.56	6.4(14,15); 1.3(14,12);
	2.04(12)	-2.30	2.65(2 _{eq})	-0.19	12.5(1 _{ax} ,1 _{eq}), (1 _{ax} ,2 _{ax}), (2 _{ax} ,2 _{eq});
	6.67(6,8)	-0.23	1.75(2 _{ax})	-0.20	4.0(1 _{ax} ,2 _{eq});
	7.05(7)	-0.14			3.8(1 _{eq} ,2 _{ax});
	4.98(4)	+0.64			3.5(1 _{eq} ,2 _{eq});
Metaxylol ^d	6.85(6,8)		2.17(CH ₃)		
Bis(η ⁶ -metaxylol)chrom	7.08(7)				
	6.91(4)				
	4.05-4.08 (m, 14-16)	-2.9	1.94(CH ₃)	-0.23	
(η ⁶ -Metaxylol)(tricarboxyl)chrom	4.17(12)	-2.74			
	4.14(14,16)	-2.71	1.60	-0.57	
	4.64(15)	-2.44			
	4.16(12)	-2.75			

^a In C₆D₆ bei +37 ° C gegen Me₄Si (intern). ^b Koordinationsverschiebung, δ(Komplex) - δ(Ligand). ^c n. a. = nicht aufgelöst. ^d Nummerierung entsprechender Positionen wie für 1.

Tabelle 2

¹³C-NMR Daten für (η⁶-Aren)chrom-Komplexe des *anti*-[2₂]Metacyclophans ^a

Ligand, Komplex	δ(¹³ C _{Ar})	Δδ(¹³ C _{Ar}) ^b	δ(¹³ C _{CH₂}) CH ₃ CO	Δδ(¹³ C _{CH₂}) ^b CH ₃	Kopplungskonstanten ¹ J(C,H) (Hz)
	Position				
[2 ₂]Metacyclophan (1) ^c	125.7(6,8)		41.2(1,2)		158.0(6); 130.9(1)
	129.1(7)				156.7(7)
	137.0(4)				159.1(4)
	139.1(3,5)				
Bis(η ⁶ -[2 ₂]metacyclophan)chrom (2)	73.8(14,16)	-51.9	38.1(1,10)	-3.1	164.0(14); 129.8(1)
	71.2(15)	-57.9	41.0(2,9)	-0.2	169.6(15); 129.0(2)
	80.0(12)	-57.0			169.9(12)
	92.1(11,13)	-47.0			
	125.9(6,8)	0.2			155.7(6)
	129.0(7)	-0.1			158.1(7)
	138.7(4)	1.7			159.3(4)
	139.0(3,5)	-0.1			
(η ⁶ -Metacyclophan)(tricarbonyl)chrom (6)	91.2(14,16)	-34.5	38.5(1,10)	-2.7	173.0(14); 133.8(1)
	90.2(15)	-38.9	40.2(2,9)	-0.8	171.0(15); 130.8(2)
	94.4(12)	-42.6			177.3(12)
	113.8(11,13)	-25.3			
	126.4(6,8)	0.5			158.3(6)
	130.7(7)	1.7			160.0(7)
	138.7(4)	0.0			≈ 156(4)
	138.1(3,5)	-0.9	234.6(CO)		

^a In C₆D₆ bei +37 °C gegen Me₄Si (intern). ^b Koordinationsverschiebung, δ(Komplex) - δ(Ligand). ^c Bezüglich Zuordnung vergl. Ref. 14.

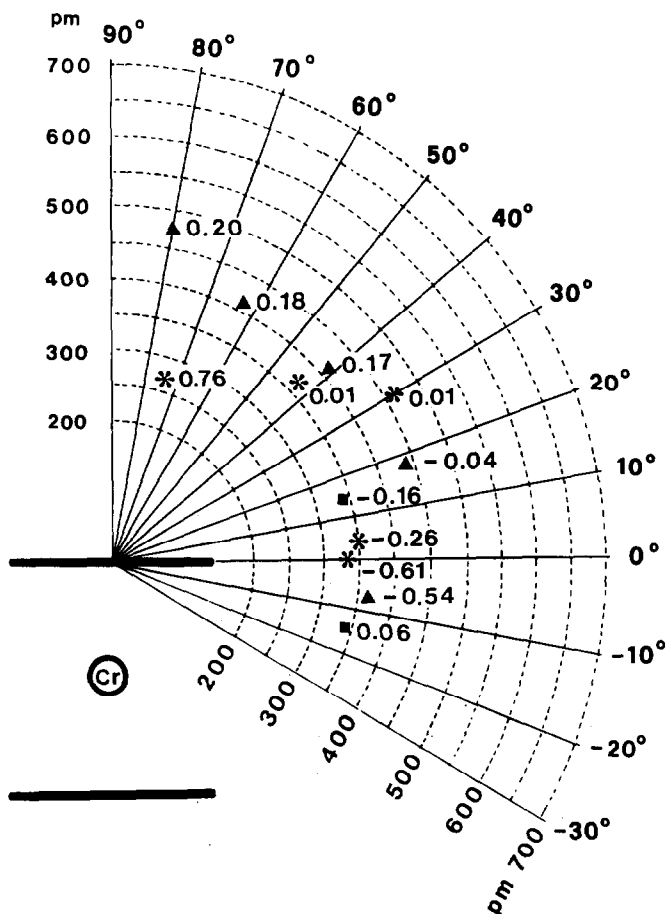
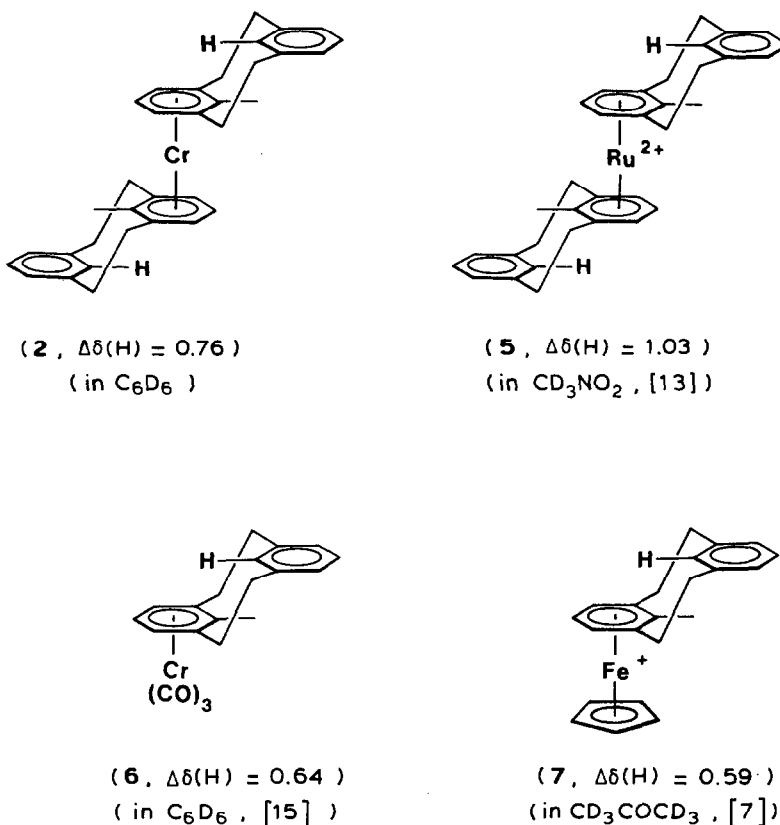


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta$ für Protonen in der Peripherie von Bis(benzol)chrom. Die Positionen der Protonen wurden Dreiding-Modellen entnommen oder aus Röntgenstrukturdaten berechnet. Ursprung des Polarkoordinatensystems: Zentrum des η^6 -Arens. * = 2, \blacktriangle = Bis(η^6 -[10]paracyclophan)chrom [4], \blacksquare = Bis(cyclobuta- η^6 -benzol)chrom [1].

dessen Ursprung im Zentrum des η^6 -Arens liegt. Die Abstände und Winkel wurden aus den entsprechenden Atomkoordinaten der Röntgenstrukturbestimmung von **1** [10] berechnet. Die aus der Temperaturunabhängigkeit der Methylenresonanzen für $-80^\circ\text{C} < T < +190^\circ\text{C}$ [11] folgende starre Natur von *anti-1* lässt es zulässig erscheinen, die Strukturparameter für *anti-1* im Kristall [10] auch für den η^6 -koordinierten Zustand in **2** zu übernehmen [12*].

Figur 2 lässt für **2** Gebiete positiver ($\Delta\delta > 0$), verschwindender ($\Delta\delta = 0$) und negativer ($\Delta\delta < 0$) Koordinationsverschiebungen erkennen. Diese geometrische Abhängigkeit entspricht der, für die Methylenprotonen H_α - H_ϵ von Bis(η^6 -[10]paracyclophan)chrom(0) (**3**) gefundenen [4]. Sie bestätigt u.a. die Zuordnung für $\text{H}(2_{eq})$ in **2**, denn diese Protonen ($30^\circ/457$ pm) liegen nahe der Fläche, die den

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

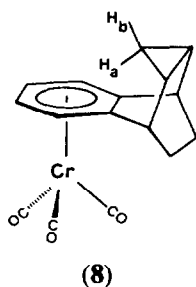


Schema 1. Vergleich der Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta(^1\text{H})$ "innerer", über einem η^6 -Aren gelegener Protonen.

Vorzeichenwechsel von $\Delta\delta$ definiert [5]. Koordinationsverschiebungen unterschiedlicher Richtung erfahren auch die "inneren" Arenprotonen H(4) und H(12). Für H(12) tritt zur Abschirmung durch das Feld des freien Ringes die η^6 -Aren-Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta = -2.38$) des koordinierten Ringes hinzu, sodass H(12) mit δ 1.98 bei, für Arenprotonen bislang nicht dokumentiertem, ungewöhnlich hohem Feld absorbiert. Das entsprechende "innere" Proton H(4) des freien Ringes hingegen erfährt eine Tieffeldverschiebung ($\Delta\delta = +0.76$). Seine besondere Position ($74^\circ/266$ pm) und die Tatsache, dass H(4) nicht an ein metallgebundenes C-Atom fixiert ist, machen es zum idealen Monitorproton zur Bewertung koordinationsbedingter, nichtlokaler Effekte.

Die starke Abschirmung von H(4,12) im freien Liganden 1 ist auf der Grundlage des Ringstrommodells unter Verwendung der Johnson-Bovey Tabellen [16] quantitativ gedeutet worden [17]. Dem auf diese Weise berechneten Wert der Verschiebungsdifferenz für den freien Liganden 1, $\delta(\text{H}(7)) - \delta(\text{H}(4)) = 2.82$ ppm, steht eine beobachtete Differenz von 2.85 ppm gegenüber. Diese Differenz sinkt im Falle des Komplexes 2 auf den Wert 2.05 ppm. Somit bewirkt die Metallkoordination in 2 am Ort von H(4) eine Abschirmungsänderung, wie sie eine Reduktion des diamagnetischen Ringstroms um etwa 25% erwarten liesse. Eine quantitative Aussage ist

allerdings problematisch, da eine koordinationsbedingte Verlagerung des Ringstromzentrums von der Ringmitte in den Bereich der Ring-Metall-Bindung ebenfalls eine Abschirmungsminderung erzeugen würde [1]. Bezeichnenderweise fällt $\Delta\delta(\text{H}(4))$ in **5**, einem Komplex mit doppelt positiv geladenem Zentralmetall, besonders gross aus. Mit **2** vergleichbare Tieffeldverschiebungen $\Delta\delta(\text{H}(4))$ werden hingegen durch die Koordination von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ in **6** und von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}^+$ in **7** bewirkt. Angesichts dieser Konsistenz überrascht zunächst die Beobachtung, dass in **8** die Protonen H_a ($\Delta\delta = 0.05$) und H_b ($\Delta\delta = 0.02$) keine nennenswerte $^1\text{H-NMR}$



Koordinationsverschiebung erfahren [18]. Die Position von H_a ($55^\circ/250$ pm, Modell) ist allerdings besonders nahe an einem Ring-C-Atom gelegen. Es ist daher denkbar, dass die kaum merkliche Koordinationsverschiebung aus der Kompensation zweier Effekte erwächst, einer Tieffeldverschiebung wie in **2**, **5-7** und einer Hochfeldverschiebung durch Abbau von Van der Waals Wechselwirkung, verursacht durch den induktiven Effekt der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit. Zur Bestätigung dieser Deutung bemühen wir uns um die Synthese eines Bis(aren)chrom-Komplexes, der den Liganden Benzo-cyclopropa-barrelen aus **8** enthält.

Experimentelles

anti-[2₂]Metacyclophan (**1**) [19] und (*anti*-[2₂]Metacyclophan)(tricarbonyl)chrom(0) (**6**) [6] wurden dargestellt wie beschrieben. Spektren wurden auf den Instrumenten Bruker WH 400 ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$), Varian EE12 (ESR) und Varian CH7 (MS/EI) registriert. Cyclovoltammetrische Messungen erfolgten am Messplatz Elektrochemolab der Firma Amel, bestehend aus dem Potentiostaten Mod. 552, dem Funktionsgenerator Mod. 556, der Mehrzweckeinheit 563 sowie einem Speicheroszilloskop Mod. 2090-1 der Firma Nicolet.

Bis{ η^6 -*anti*-[2₂]Metacyclophan}chrom(0) (**2**)

2.5 g (12 mmol) [2₂]Metacyclophan **1** und ca. 500 mg (10 mmol) Chrom werden in einem evakuierten statischen Reaktor (10^{-3} mbar, 4 l), der mit flüssigem N_2 gekühlt wird, während 2 h cokondensiert. Die Verdampfung von **1** erfolgt aus einem widerstandsbeheizten Behälter im Inneren des Reaktors, die Verdampfung des Chroms aus einer konischen Wolframspirale (12 V, 44 A). Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur und Füllen des Reaktors mit N_2 wird das Cokondensat in 100 ml Tetrahydrofuran (THF) aufgenommen und unter N_2 -Schutz über Kieselgel filtriert. Das tiefbraune Filtrat wird zur Trockne gebracht, überschüssiger Ligand bei $80^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar sublimativ entfernt und das Produkt **2** durch Sublimation bei

140 °C/10⁻³ mbar als grünbraunes Material gewonnen. Ausbeute: ca. 50 mg (0.11 mmol), 10% bezogen auf verdampftes Chrom.

(Gef.: C, 82.05; H, 7.35. C₃₂H₃₂Cr (468.4) ber.: C, 82.02; H, 6.90%). MS (EI, 70 eV) *m/e* (rel. Int.): 468(35.82)M⁺, 260(37.02) M⁺ - 1, 208(98.95)1⁺, 180(42.84), 105(100), 52(18.27)Cr⁺.

Dank

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dipl.-Chem. M. Wünsch für die Durchführung elektrochemischer Messungen.

Literatur

- 1 Ch. Elschenbroich, J. Koch, J. Schneider, B. Spangenberg und P. Schiess, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 41.
- 2 F. Vögtle und P. Neumann, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 73.
- 3 (a) Cyclophanes I, *Top. Curr. Chem.*, 113 (1983); (b) Cyclophanes II, *Top. Curr. Chem.*, 115 (1983), Herausgeber: F. Vögtle.
- 4 Ch. Elschenbroich, B. Spangenberg und H. Mellinghoff, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3165.
- 5 Ch. Elschenbroich, J. Schneider, H. Prinzbach und W.-D. Fessner, *Organometallics*, 5 (1986) 2091.
- 6 E. Langer und H. Lehner, *J. Organomet. Chem.*, 173 (1979) 47.
- 7 R.T. Swann und V. Boekelheide, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) 143.
- 8 (a) R.H. Mitchell, T.K. Vinod und G.W. Bushnell, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3340; (b) R.H. Mitchell, T.K. Vinod, G.J. Bodwell, K.S. Weerawarna, W. Anker, R.V. Williams und G.N. Bushnell, *Pure and Appl. Chem.*, 58 (1986) 15.
- 9 (a) H. Günther, H. Schmickler, H. Königshofen, K. Recker und E. Vogel, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 243; (b) R.H. Levin und J.D. Roberts, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 135; (c) H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR Spektroskopie, Stuttgart, 1984, S. 80.
- 10 Y. Kai, N. Yasuoka und N. Kasai, *Acta Cryst.*, B33 (1977) 754.
- 11 T. Sato, S. Akabori, M. Kainosho und K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39 (1966) 856; 41 (1968) 218.
- 12 Vergl. hierzu die Strukturdaten für {(11-16-η-7,15-Dimethyl-[2₂]metacyclophan)(η⁵-cyclopentadienyl)eisen}hexafluorophosphat, A.R. Koray, T. Zahn und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 291 (1985) 53.
- 13 R.T. Swann, A.W. Hanson und V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3324.
- 14 T. Takemura und T. Sato, *Can. J. Chem.*, 54 (1976) 3412.
- 15 Diese Arbeit; vergl. auch Ref. 6.
- 16 (a) C.E. Johnson, Jr. und F.A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, 29 (1958) 1012; (b) G.V.D. Tiers, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 1151.
- 17 D.J. Wilson, V. Boekelheide und R.W. Griffin, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 6302.
- 18 L.S. Keller, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 2361.
- 19 (a) N.L. Allinger, M.A. DaRooge und R.B. Hermann, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1974; (b) K. Burrie und W. Jenny, *Helv. Chim. Acta*, 50 (1967) 1978.