

METALL- π -KOMPLEXE VON BENZOLDERIVATEN

XVII. * BIS(η -AREN)CHROM(d^5 , d^6 , d^7)-KOMPLEXE DES TRIMETHYLSILYLBENZOLS, 1,4-BIS(TRIMETHYLSILYL)BENZOLS UND 1,3,5-TRIS(TRIMETHYLSILYL)BENZOLS

CH. ELSCHENBROICH * und J. KOCH

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

(Eingegangen den 19. Oktober 1981)

Summary

By metal atom-ligand vapour cocondensation bis(trimethylsilyl- η -benzene)-chromium (IV), bis[1,4-bis(trimethylsilyl)- η -benzene]chromium (V) and bis-[1,3,5-tris(trimethylsilyl)- η -benzene]chromium (VI) have been prepared. ^1H and ^{13}C NMR as well as mass spectra of these new derivatives of bis(benzene)chromium are compared with those of the free ligands. The most conspicuous chemical property of IV–VI is the ease of desilylation which is effected by reagents as mild as absolute methanol at room temperature. The complexes IV, V and VI may be oxidized to the radical cations $\text{IV}^{\cdot+}$, $\text{V}^{\cdot+}$ and $\text{VI}^{\cdot+}$ by means of pyridine-4-aldehyde and reduced to the radical anions $\text{IV}^{\cdot-}$, $\text{V}^{\cdot-}$ and $\text{VI}^{\cdot-}$ at a potassium mirror. The species $\text{IV}^{\cdot-}$ – $\text{VI}^{\cdot-}$ represent the first paramagnetic bis(arene)metal anions. An ESR investigation reveals, that the hyperfine coupling constants $a(^1\text{H})$ and $a(^{53}\text{Cr})$ for the radical cations and their respective radical anion counterparts are quite similar although, presumably, the nature of the singly occupied molecular orbital is different in the two situations. The latter fact is, however, reflected in the different relative magnitude of g_{\parallel} and g_{\perp} . Whereas for the $\text{Cr}(d^5)$ radical cations $g_{\parallel} \approx 2.00 > g_{\perp}$ pertains, the $\text{Cr}(d^7)$ radical anions are characterized by $g_{\parallel} \approx 2.00 > g_{\perp}$.

Zusammenfassung

Durch Metallatom-Ligand Cokondensation wurden Bis[trimethylsilyl- η -benzol]-chrom (IV), Bis[1,4-bis(trimethylsilyl)- η -benzol]chrom (V) und Bis[1,3,5-tris(trimethylsilyl)- η -benzol]chrom (VI) dargestellt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren sowie die Massenspektren dieser neuen Derivative des Bis(benzol)chroms werden mit denen der freien Liganden verglichen. Hervorstechende chemische Eigenschaft

* Teil XVI siehe Ref. 1.

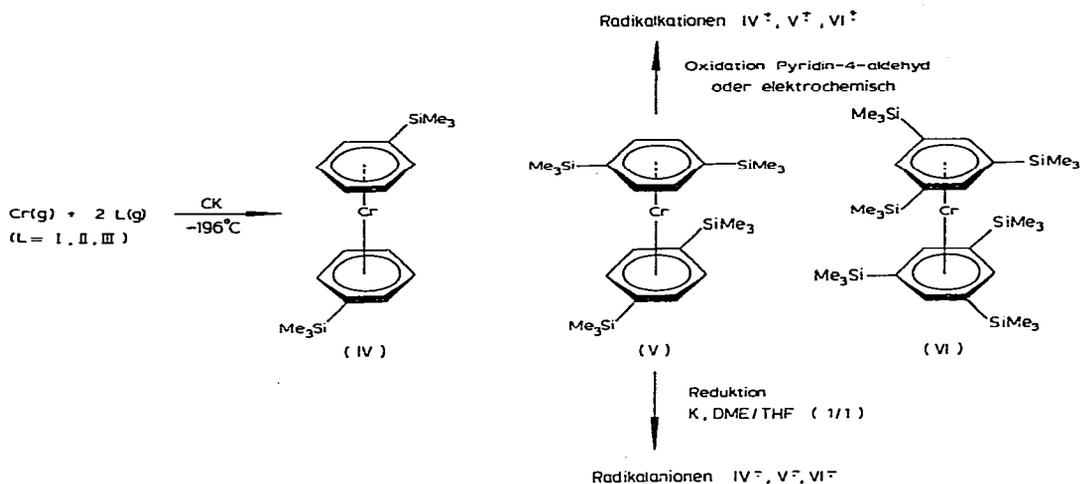
von IV—VI ist die leicht erfolgende Desilylierung, die bereits durch absolutes Methanol bei Raumtemperatur bewirkt wird. Die Komplexe IV—VI lassen sich mittels Pyridin-4-aldehyd zu den Radikalkationen $IV^{\cdot+}$ — $VI^{\cdot+}$ oxidieren und am Kaliumspiegel zu den Radikalanionen $IV^{\cdot-}$ — $VI^{\cdot-}$ reduzieren. Die Spezies $IV^{\cdot-}$ — $VI^{\cdot-}$ stellen die ersten paramagnetischen Bis(aren)metall-Anionen dar. Eine ESR-Untersuchung zeigt, dass die Beträge der Hyperfeinkopplungskonstanten $a(^1H)$ und $a(^{53}Cr)$ für die Radikalkationen und die entsprechenden Radikalanionen sehr ähnlich sind, obgleich anzunehmen ist, dass die Natur des jeweils einfach besetzten Molekülorbitals in den beiden Situationen recht unterschiedlich ist. Letztere Tatsache spiegelt sich jedoch in der unterschiedlichen relativen Grösse der Parameter g_{\parallel} und g_{\perp} wieder. Während für die $Cr(d^5)$ -Radikalkationen $g_{\parallel} \approx 2.00 > g_{\perp}$ gilt, sind die $Cr(d^7)$ -Radikalanionen durch $g_{\perp} \approx 2.00 > g_{\parallel}$ charakterisiert.

Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen zu Darstellung und Eigenschaften heteroatoms substituierter Derivate des Bis(benzol)chroms haben wir uns, an eine frühere Arbeit [2] anknüpfend, wieder den Silylarenen als potentiellen Liganden in Bis(aren)metallkomplexen zugewandt. Der Anstoss hierzu entstammt der Tatsache, dass die neue Methode der Metallatom-Ligand Cokondensation es gestattet, bislang über nasschemische Methoden unzugängliche Derivate des Bis(benzol)chroms zu synthetisieren. Wir berichten nachfolgend über binäre Sandwichkomplexe des Chroms mit Trimethylsilylbenzol, 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol und 1,3,5-Tris(trimethylsilyl)benzol als Liganden. Neben der Frage nach der Existenzfähigkeit eines sterisch gedrängten Bis[1,3,5-tris(trimethylsilyl- η -benzol)]chroms erscheint uns insbesondere das Studium silylsubstituierter Bis(aren)chrom-Radikalkationen und -Radikalanionen interessant. Bislang ist es nur in wenigen Fällen gelungen, Sandwichkomplexe in den drei benachbarten Oxidationsstufen Komplexkation/Neutralkomplex/Komplexanion zu beobachten [3—9]. Da Trimethylsilylsubstituenten als π -Akzeptoren die Stabilität aromatischer Radikalanionen erhöhen [10], sollten sich $(CH_3)_3Si$ -substituierte Derivate des Bis(benzol)chroms, im Gegensatz zur Stammverbindung selbst, zu Radikalanionen reduzieren lassen. Eine mögliche Reduktion zum paramagnetischen Komplexdianion interessiert uns im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen metallorganischer Triplettssysteme [11,12].

Ergebnisse und Diskussion

Während Mono- und Disubstitutionsprodukte des Bis(benzol)chroms durch Metallierung und entsprechende Folgereaktionen dargestellt werden können [13,14], eignen sich zur Synthese höher substituierter Derivate die Kombination Aren/ $CrCl_3$ / $AlCl_3$ /Al [15] sowie, vielseitiger anwendbar, die Metallatom/Ligand Cokondensation [16]. Nach letzterer Methode haben wir nun durch Umsetzung von Chromatomen mit den Arenen Trimethylsilylbenzol (I), 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol (II) bzw. 1,3,5-Tris(trimethylsilyl)benzol (III) die Komplexe Bis[trimethylsilyl- η -benzol]chrom (IV), Bis[1,4-bis(trimethylsilyl)- η -benzol]chrom (V) und Bis[1,3,5-tris(trimethylsilyl)- η -benzol]chrom (VI) erhalten (Schema 1).



SCHEMA 1.

Die luftempfindlichen, im festen Zustand braun gefärbten Verbindungen IV–VI bilden in Petrolether, Toluol oder Tetrahydrofuran rote Lösungen. Unzerstört sublimierbar ist nur der Komplex IV des Mono(trimethylsilyl)benzols, im Falle von V und VI erfolgt im Hochvakuum ab etwa 80 °C Spaltung in Metall und freien Liganden. In protischen Medien werden die Komplexe IV–VI rasch desilyliert. So wird V bereits in Methanol-*d*₁ bei Raumtemperatur binnen weniger Stunden in Bis(1,4-dideuterobenzol)chrom(0) überführt, welches nach Luftoxidation zum Radikalkation ESR-spektroskopisch identifizierbar ist [17]. Die Empfindlichkeit gegenüber Luftoxidation sinkt in der Reihenfolge IV > V ≈ (C₆H₆)₂Cr > VI. Diese Abstufung könnte dadurch zustande kommen, dass einerseits die elektropositiven Trimethylsilylgruppen die Elektronendichte auf dem Zentralmetall erhöhen und damit die Oxidationstendenz steigern, andererseits aber mit zunehmender Zahl von Trimethylsilylgruppen das Zentralmetall vor oxidativem Angriff abgeschirmt wird. Besonders vollständig ist diese Abschirmung im sterisch gedrängten Komplex VI. Die Betrachtung eines Stuart-Briegleb-Kalottenmodells von VI führt zu dem in Fig. 1 dargestellten Strukturvorschlag. Danach sind die beiden Liganden gestaffelt angeordnet und die Me₃Si-Gruppen nehmen eine Konformation ein, in der jeweils zwei Methylgruppen (Me_{exo}) bezüglich des Zentralmetalls *exo*-Positionen einnehmen und eine Methylgruppe (Me_{endo}) in *endo*-Position steht. Auf diese Weise treten drei aufeinanderfolgende "Schichten" zu je sechs Methylgruppen auf, von denen die Gruppen Me_{exo} die Ringperipherie und die Gruppen Me_{endo} das Zentralmetall umgeben. Dem Kalottenmodell ist zu entnehmen, dass keine wesentliche Behinderung der Rotation um die C_{Aren}–SiMe₃ Bindungsachse vorliegen sollte. Hiermit steht der Befund in Einklang, dass sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur nur ein Signal für die CH₃-Gruppen beobachtet wird (vide infra). Versucht man hingegen ein Modell für die C-analoge Verbindung Bis(1,3,5-tri-*t*-butyl-η⁶-benzol)chrom zu bauen, so stellt man fest, dass aufgrund der verglichen mit der C–Si (195 pm)-kürzeren C–C (154 pm)-Bindung die Methylgruppen des einen Ringes in grösserer Nähe zu den H_{Aren}-Atomen des anderen

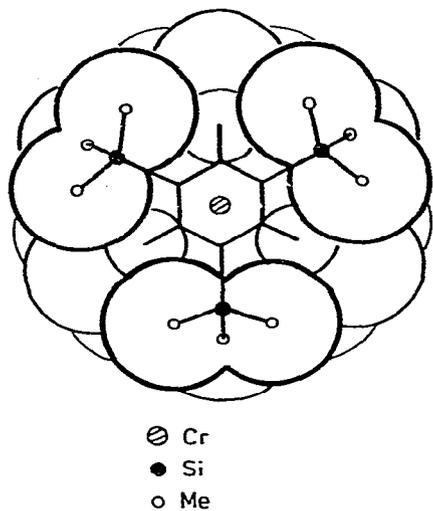
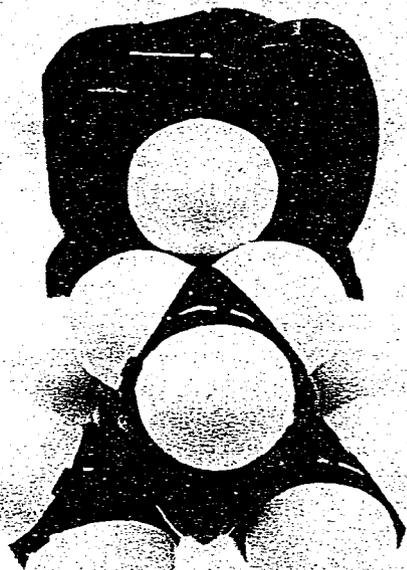


Fig. 1. Strukturvorschlag für $[1,3,5-(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{-}\eta\text{-C}_6\text{H}_3]_2\text{Cr}$ (VI) erstellt durch Projektion eines Kalottenmodelles in Richtung der Ring-Cr-Ring Bindungsachse. Die Methylgruppen sind als Kreise dargestellt. Strichdicke stark, schwach: Me_{exo} , mittel: Me_{endo} .

A



B

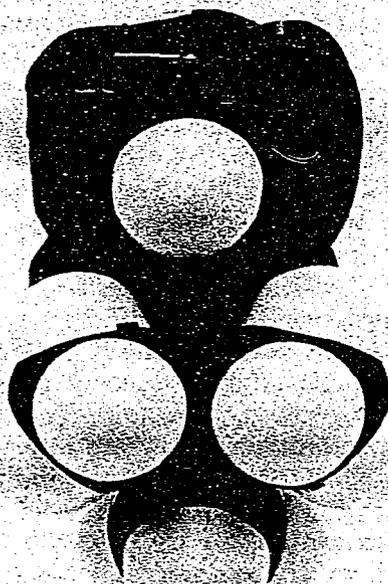
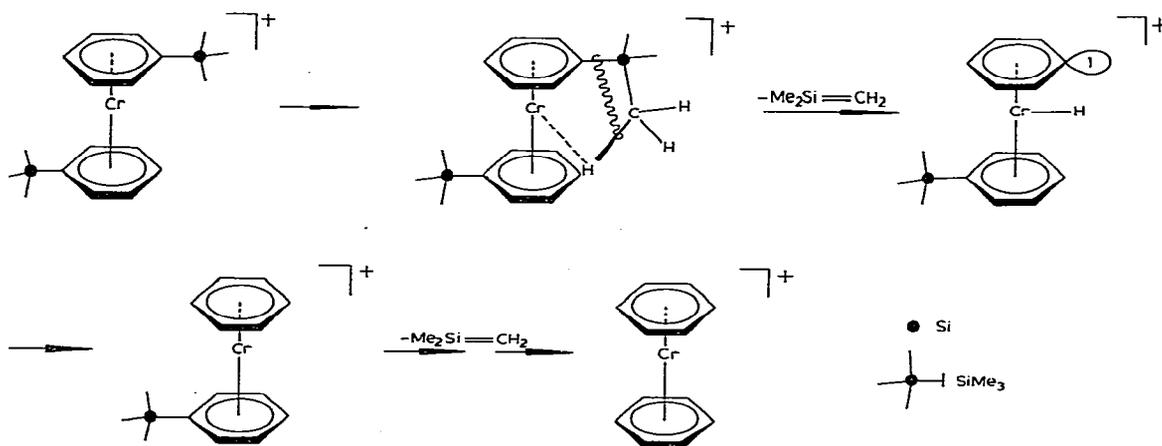


Fig. 2. (A) Ausschnitt des Kalottenmodelles von VI: Konformation der Me_3Si -Gruppe bezüglich der Achse $\text{C}_{\text{Aren}}\text{-Si}$. (B) Ausschnitt eines Kalottenmodelles für den bislang unbekanntem Komplex $[1,3,5\text{-t-Bu}_3\text{-}\eta\text{-C}_6\text{H}_3]_2\text{Cr}$: Konformation der $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppe bezüglich der Achse $\text{C}_{\text{Aren}}\text{-C}$.

Ringes geraten und als spannungsfreie Konformation nur noch die in Fig. 2B dargestellte möglich ist. Dies würde jedoch zu zwei Sätzen mit 3 *exo*-Methylgruppen und einem Satz mit 12 *endo*-Methylgruppen führen. Letztere Anordnung ist aus Gründen des Raumbedarf unmöglich und so konnten wir auch bislang aus Cokondensationen von Chromatomen mit 1,3,5-Tri(*t*-butyl)-benzol keine Bis(aren)metall-Komplexe isolieren.

Massenspektren

In Tabelle 1 sind die Massenspektren der Komplexe IV–VI aufgeführt. Neben den üblichen Signalen M^+ , Halbsandwich $^+$, Ligand $^+$ und Metall $^+$ sowie den Signalen, die aus der Abspaltung von Methyl- und Trimethylsilylgruppen stammen, sind insbesondere die Peaks erwähnenswert, die sich durch sukzessive Abspaltung von 2-Silaisobuten-Einheiten ($\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$) deuten lassen. 2-Silaisobuten wurde bei der Thermolyse von 1,1'-Dimethyl-silacyclobutan als reaktive Zwischenstufe nachgewiesen [18], die Massenspektren der freien Liganden I, II und III bergen jedoch keine Indizien, die auf die Abspaltung von 2-Silaisobuten ($m/e = 72$) hindeuten [19]. Dass diese Fragmentierung im Falle π -gebundener Trimethylsilylarene abzulaufen scheint, steht in Einklang mit der Labilisierung der $\text{C}_{\text{Aren}}-\text{Si}$ -Bindung beim Übergang von freiem zu π -komplexiertem Silylaren [2].



SCHEMA 2. Vorschlag für den Mechanismus der Abspaltung von 2-Silaisobuten aus dem Komplexkation IV^+ .

Ein mechanistischer Vorschlag für die Abspaltung von 2-Silaisobuten aus π -gebundenem Trimethylsilylbenzol ist im Schema 2 dargestellt. Er ähnelt dem Typ der McLafferty-Umlagerung und beinhaltet eine intermediäre γH -Übertragung auf das Zentralmetall Cr. Die Rolle der ($\text{C}=\text{X}$) Doppelbindung als H-Akzeptor in einer gewöhnlichen McLafferty-Umlagerung [20] würde im vorliegenden Falle von der $\eta\text{-Aren}-\text{Cr}$ Einheit übernommen.

NMR-Spektren

Die ^1H -NMR spektroskopischen Parameter der Komplexe IV–VI sowie der freien Liganden I–III sind in Tabelle 2 aufgeführt. Wie im Falle der freien

TABELLE 1

MASSENSPEKTREN ^a DER KOMPLEXE IV, V UND VI UND VORSCHLAG EINER DEUTUNG DER FRAGMENTIONEN

IV	Relative Intensität	m/e		Relative Intensität	m/e
[M + 1] ⁺	3.1	353	C ₆ H ₅ SiMe ₂ ⁺	13.2	135
M ⁺	6.2	352	[(C ₆ H ₆)Cr + 1] ⁺	4.4	131
[M - Me ₂ Si=CH ₂] ⁺	13.4	280	(C ₆ H ₆)Cr ⁺	23.4	130
[M - 2 Me ₂ Si=CH ₂] ⁺	13.5	208	C ₆ H ₆ ⁺	6.7	78
[(C ₆ H ₅ SiMe ₃)Cr + 1] ⁺	10.2	203	SiMe ₃ ⁺	8.5	73
[(C ₆ H ₅ SiMe ₃)Cr] ⁺	45.5	202			
C ₆ H ₅ SiMe ₃ ⁺	1.3	150	⁵² Cr ⁺	100.0	52
V	Relative Intensität	m/e		Relative Intensität	m/e
[M + 2] ⁺	15.2	498		8.0	81
[M + 1] ⁺	28.9	497	C ₆ H ₆ ⁺	53.7	78
M ⁺	54.6	496		8.5	77
	7.1	276	C ₆ H ₃ ⁺	61.3	75
	26.3	275	SiMe ₃ ⁺	31.7	73
[C ₆ H ₄ (SiMe ₃) ₂ Cr] ⁺	92.6	274		11.0	69
	7.7	273		7.9	57
[C ₆ H ₄ (SiMe ₃) ₂ -H] ⁺	8.7	221		11.3	55
	6.0	209			
[M - 4 Me ₂ Si=CH ₂] ⁺	28.6	208	⁵² Cr ⁺	100.0	52
[(C ₆ H ₆)Cr(C ₆ H ₅)] ⁺	49.9	207		7.1	43
oder					
[C ₆ H ₄ (SiMe ₃) ₂ -Me] ⁺	14.4	147	²⁸ Si ⁺	6.1	28
	29.8	130		55.7	17
	8.8	95			
VI ^b	Relative ^b Intensität	m/e		Relative ^b Intensität	m/e
[M + 2] ⁺	1.4	642			
[M + 1] ⁺	3.3	641	C ₆ H ₃ (SiMe ₃) ₃ ⁺	14.3	294
M ⁺	3.5	640		15.5	281
	0.7	568		32.2	280
[M - Me ₂ Si=CH ₂] ⁺	3.8	424	[C ₆ H ₃ (SiMe ₃) ₃ -Me] ⁺	100.0	279
[M - 3 Me ₂ Si=CH ₂] ⁺	0.5	352	[M - 6 Me ₂ Si=CH ₂] ⁺	3.8	208
[M - 4 Me ₂ Si=CH ₂] ⁺	5.0	348	(C ₆ H ₆)Cr(C ₆ H ₅) ⁺	14.1	207
	11.1	347		7.8	138
[C ₆ H ₃ (SiMe ₃) ₃ Cr] ⁺	23.0	346		16.5	132
[M + 1] ²⁺	0.8	321	C ₆ H ₆ ⁺	19.1	78
M ²⁺	1.0	320	SiMe ₃ ⁺	32.1	73
			⁵² Cr ⁺	7.2	52
			²⁸ Si ⁺	7.1	28

^a Ionisierungsenergie 70 eV, Temperatur der Ionenquelle 150°C; alle Bruchstücke bis zu einer relativen Intensität von 5% sind aufgeführt (Ausnahmen: Schlüsselfragmentationen). Die Tabelle enthält jeweils nur die Fragmente mit den häufigen Isotopen ¹²C, ²⁸Si, ⁵²Cr (Ausnahmen: [M + 1]⁺, [M + 2]⁺). ^b Bereich 320 ≤ m/e ≤ 640 20-fach verstärkt aufgenommen.

Liganden I—III führt auch für die entsprechenden Komplexe IV—VI zunehmende Substitution durch Me₃Si-Gruppen zu zunehmender Tieffeldverschiebung der Arenprotonensignale, so dass die Koordinationsverschiebung in etwa konstant bleibt (Δδ_{Aren} = -3.2 ± 0.1 ppm). Für die Protonen der Trimethylsilylgruppen

TABELLE 2

¹H-NMR-VERSCHIEBUNGEN ^a DER KOMPLEXE IV–VI UND ZUM VERGLEICH DER LIGANDEN I–III

	Lösungs- mittel	$\delta(H)$ (ppm)				$\Delta\delta(\text{Ar})^b$	$\Delta\delta(\text{Me})^b$
		$\delta(H_o)$	$\delta(H_m)$	$\delta(H_p)$	$\delta(H_{Me})$		
I	CCl ₄	7.3–7.8 (Multipllett)			0.42		
IV = I ₂ Cr	C ₇ D ₈	4.0–4.5 (Multipllett)			0.27	–3.3	–0.15
II	CCl ₄	7.51	7.51		0.40		
V = II ₂ Cr	C ₇ D ₈	4.38	4.38		0.31	–3.13	–0.09
III	C ₇ D ₈	8.07		8.07	0.57		
IV = III ₂ Cr	C ₇ D ₈	4.87		4.87	0.45	–3.20	–0.12

^a Standard TMS, 30°C, Spektrometerfrequenz 60 MHz. ^b $\Delta\delta$ = Koordinationsverschiebung.

wird nur ein scharfes Signal erhalten. Somit ist die Rotation um die C_{Aren}–Si Bindungsachse selbst im sterisch gedrängten Komplex VI noch rasch auf der NMR-Zeitskala.

Die ¹³C-NMR Spektren der Komplexe IV–VI sind in den Fig. 3–5 dargestellt, eine Aufstellung der ¹³C-NMR Parameter bringt Tabelle 3.

In den Spektren von V und VI sind die beiden Signale bei tiefem Feld den η -Aren-C Atomen zuzuordnen, wobei jeweils das schwächere Signal aufgrund des Fehlens einer Aufspaltung im "gated" entkoppelten Spektrum den substituierten

TABELLE 3

¹³C-NMR DATEN ^a FÜR DIE LIGANDEN I–III UND DEREN KOMPLEXE IV–VI

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	Si-CH ₃
<i>Chemische Verschiebungen (ppm)</i>							
I ^b	140.2	133.6	128.1	129.2	128.1	133.6	–1.1
IV = I ₂ Cr	76.7	78.2	76.1	74.4	76.1	78.2	–0.4
II ^b	140.7	132.9	132.9	140.7	132.9	132.9	–1.2
V = II ₂ Cr	77.8	79.7	79.7	77.8	79.7	79.7	±0.0
III	138.1	138.9	138.1	138.9	138.1	138.9	–0.9
VI = III ₂ Cr	77.2	84.9	77.2	84.9	77.2	84.9	+1.4
<i>Substitutionsverschiebungen ^{c,d} (ppm)</i>							
I ^c	12.2	5.6	0.1	1.2	0.1	5.6	
IV = I ₂ Cr ^d	1.9	3.4	1.3	–0.4	1.3	3.4	+0.7
II ^c	12.7	4.9	4.9	12.7	4.9	4.9	
V = II ₂ Cr ^d	3.0	4.9	4.9	3.0	4.9	4.9	+1.2
III ^c	10.1	10.9	10.1	10.9	10.1	10.9	
VI = III ₂ Cr ^d	2.4	10.1	2.4	10.1	2.4	10.1	+2.3
<i>Kopplungskonstanten ¹J(C–H) (Hz) und Multiplizität</i>							
IV	—	164.1 (d)	168.0 (d)	167.0 (d)	168.0 (d)	164.1 (d)	118.8 (qu)
V	—	163.6 (d)	163.6 (d)	—	163.6 (d)	163.6 (d)	118.7 (qu)
VI	—	164.2 (d)	—	164.2 (d)	—	164.2 (d)	118.7 (qu)

^a Standard TMS, 30°C, Lösungsmittel Toluol-d₈. ^b Vergleiche auch Ref. 21. ^c Verschiebungen für die freien Liganden relativ zu Benzol (δ 128.0 ppm). ^d Verschiebungen für die Komplexe relative zu Bis(benzol)chrom (δ 74.8 ppm).

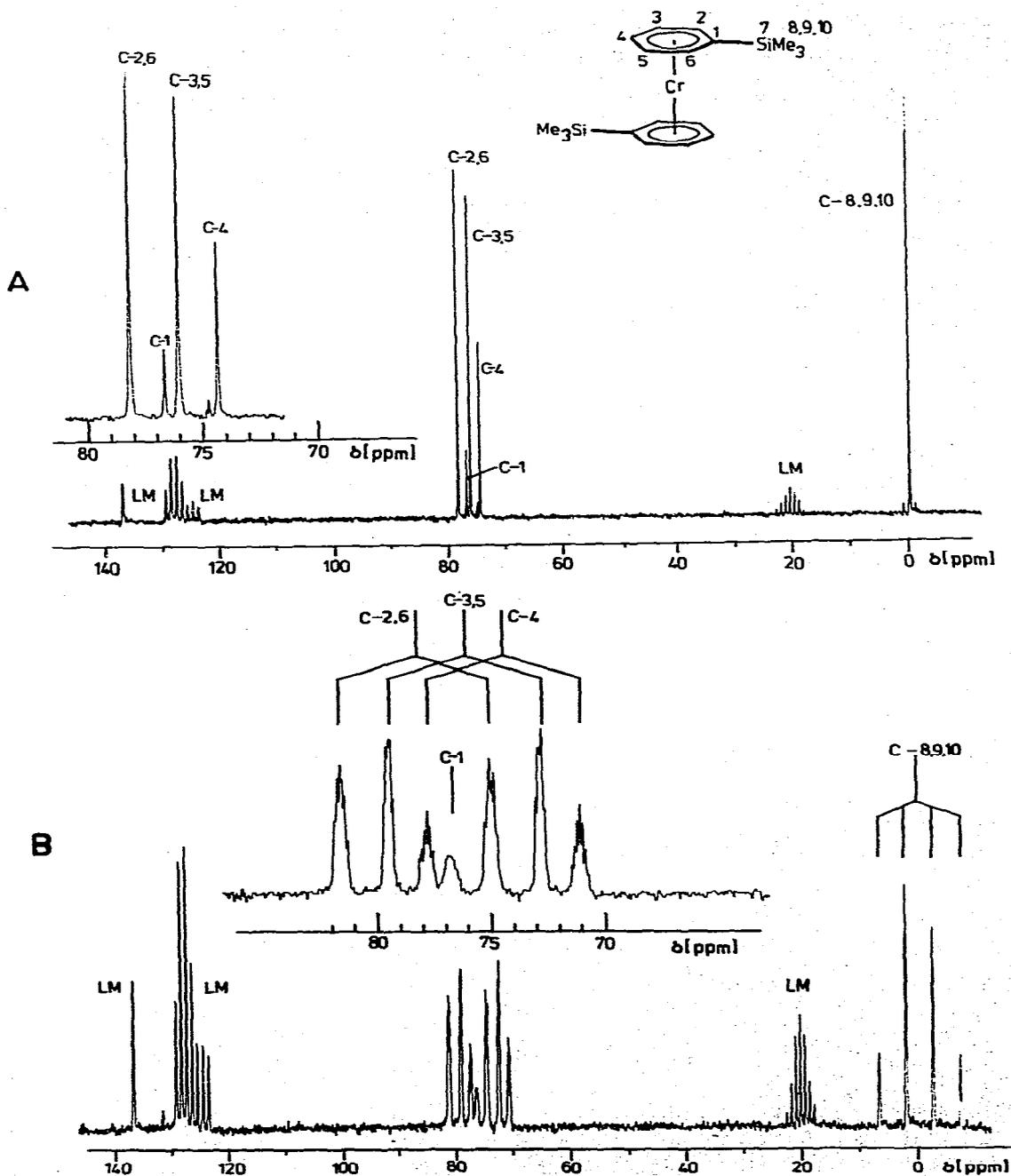


Fig. 3. ^{13}C -NMR Spektrum von IV. Toluol- d_8 , 30°C , Standard: TMS: A breitband-entkoppelt B "gated" entkoppelt.

Zentren C-1,4 bzw. C-1,3,5 zukommt. Im Spektrum von IV hingegen bleibt bei "gated" Entkopplung von den beiden schwächeren der vier ^{13}C -NMR Signale nur dasjenige bei δ 76.7 ppm unaufgespalten, welches daher dem substituierten Atom C-1 zugeordnet wird. Eine Zuordnung der beiden restlichen Signale zu den

(Fortsetzung s. S. 149)

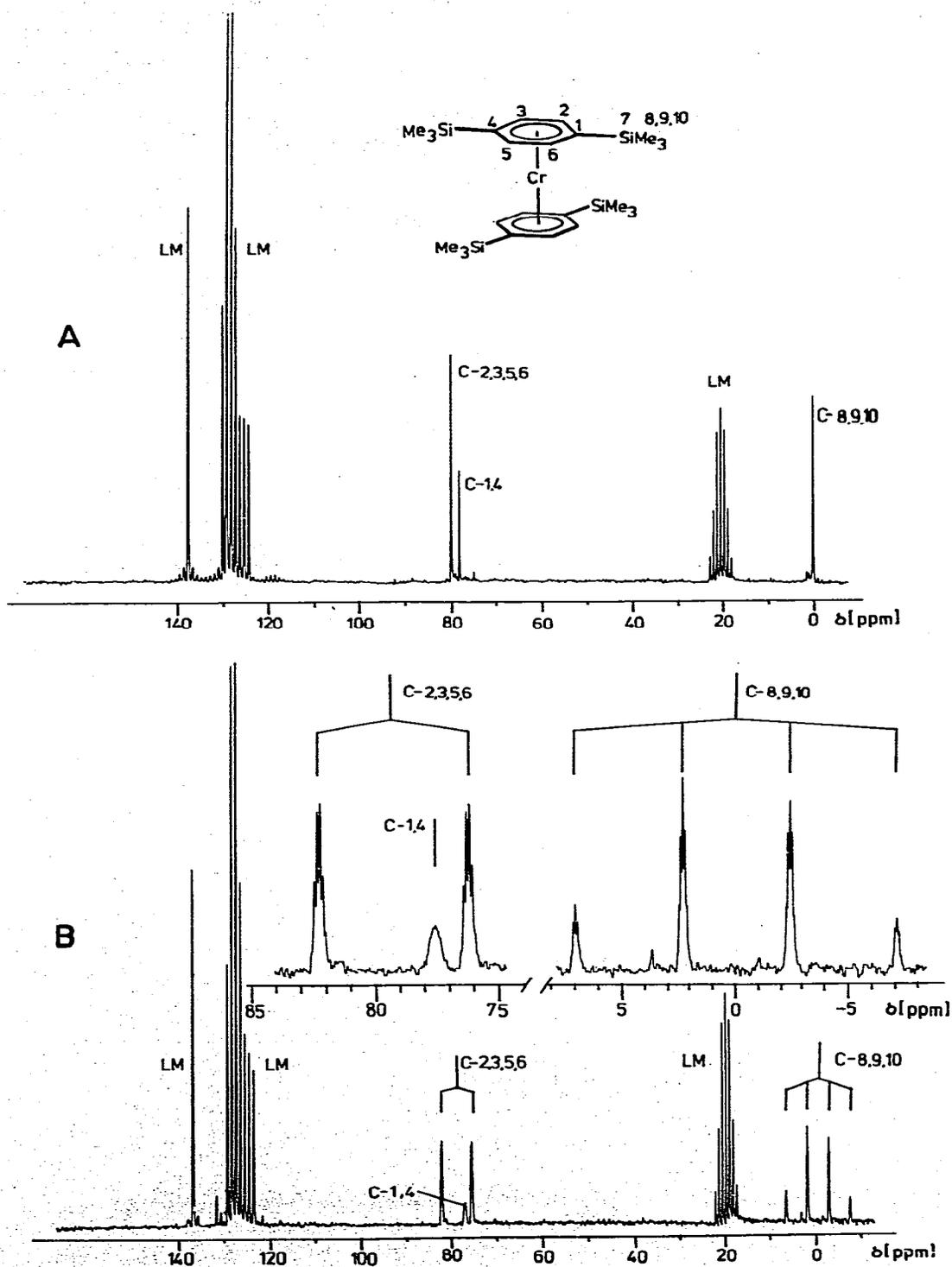


Fig. 4. ^{13}C -NMR Spektrum von V. Toluol- d_8 , 30°C . Standard: TMS; A breitband-entkoppelt B "gated" entkoppelt.

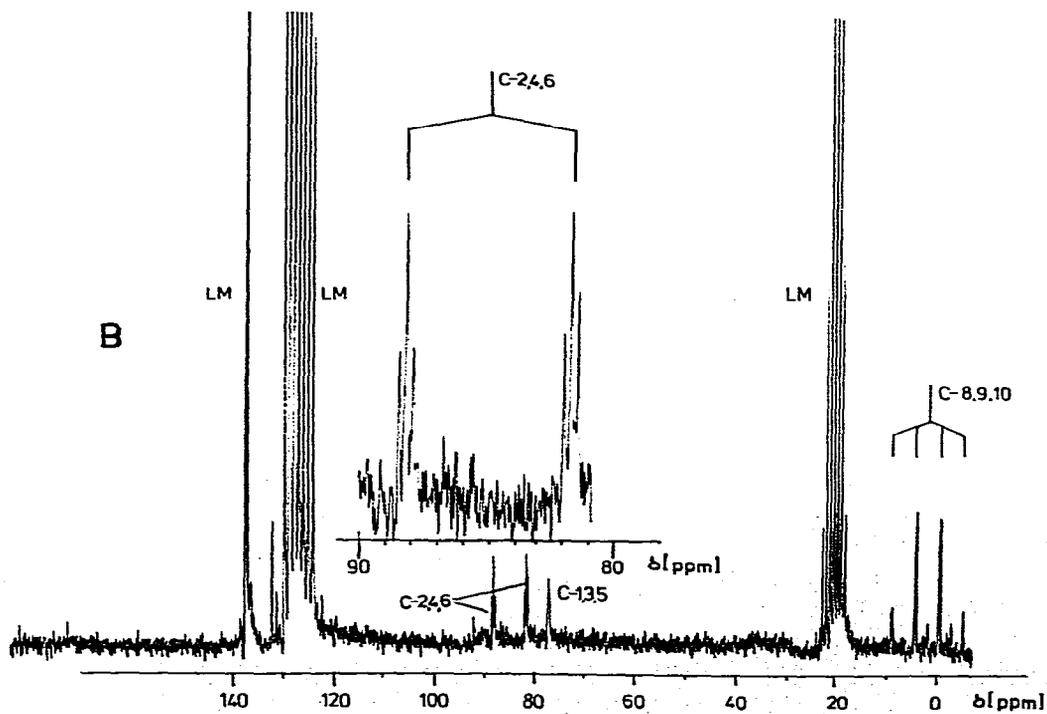
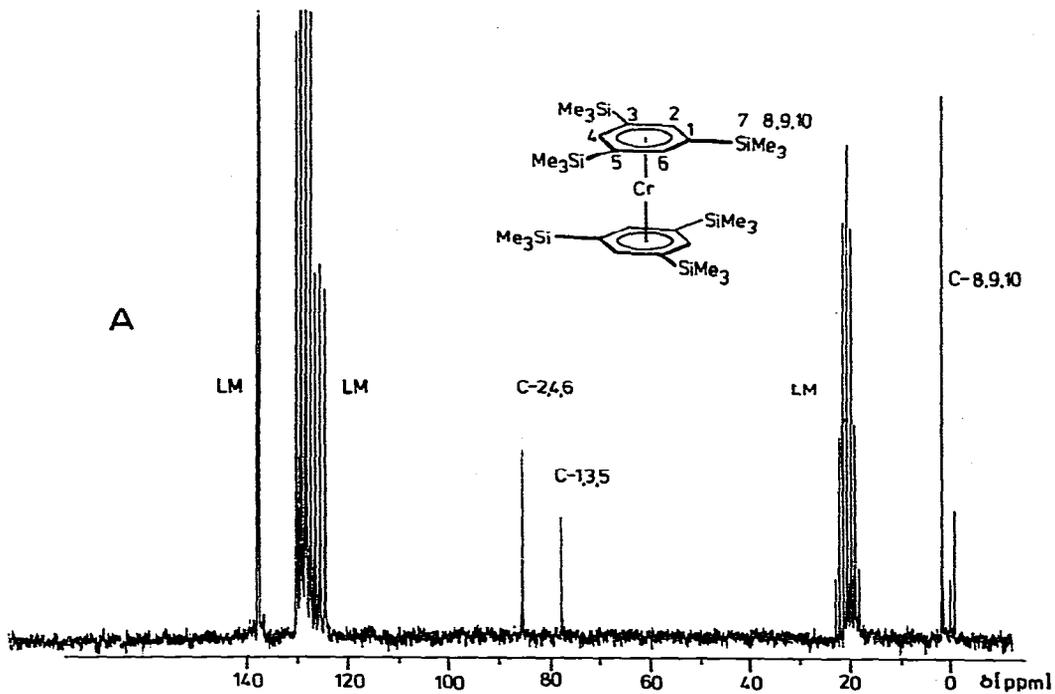


Fig. 5. ¹³C-NMR Spektrum von VI. Toluol-*d*₈, 30°C, Standard: TMS; A breitband-entkoppelt B "gated" entkoppelt.

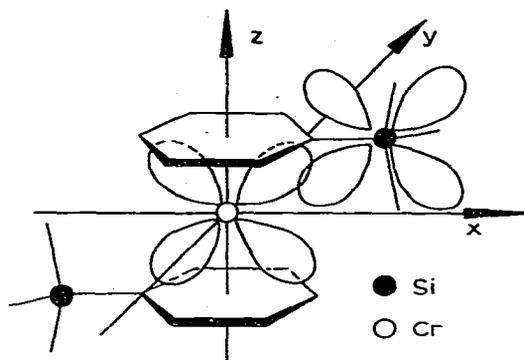


Fig. 6. $\text{Cr}(3d_{xz}) - \text{Si}(3d_{xz})$ Wechselwirkung.

Positionen C-2,6 bzw. C-3,5 kann aufgrund der geringen Differenz der $^1\text{H-NMR}$ Verschiebungen nicht, wie im Falle des Bis(methylthio- η -benzol)chroms(0) [14] durch selektive Protonenentkopplung vorgenommen werden. Sie lässt sich jedoch aufgrund der Erfahrung treffen, dass in $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren von Benzolderivaten *meta*-ständige C-Atome gegen Substituenteneinflüsse relativ unempfindlich sind [22]. Da unsubstituiertes Bis(benzol)chrom bei δ 74.8 ppm absorbiert, kommt somit das Signal bei δ 76.1 ppm den Atomen C-3,5 und dasjenige bei δ 78.2 ppm den Atomen C-2,6 zu.

Bei einem Vergleich der Substitutionsverschiebungen Me_3Si -Gruppen tragender C-Atome fällt auf, dass diese für π -gebundene Arene wesentlich kleiner ausfallen als für die entsprechenden freien Liganden (Tabelle 3). Offenbar wird die durch Me_3Si -Substitution bewirkte Tieffeldverschiebung von 12.2 (I), 12.7 (II) bzw. 10.1 ppm (III) in Gegenwart des Zentralmetalles Chrom(0) weitgehend aufgefangen (I₂ Cr: 1.9, II₂ Cr: 3.0, III₂ Cr: 2.4 ppm) und die Übertragung empirischer Parameter zur Berechnung von $^{13}\text{C-NMR}$ Verschiebungen substituierter Arene [23] auf deren π -Komplexe ist nicht möglich. Ebenso scheitert ein Versuch, den Me_3Si -Substituenten in die Korrelation zwischen der Elektronegativität des Substituentenatoms und der $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebung am Substitutionsort [24] einzuordnen (IV: berechnet -10 ppm, gefunden $+1.9$ ppm). Möglicherweise reagiert das C-1 Atom auf die Substitution von H gegen Me_3Si NMR-spektroskopisch deshalb weitgehend indifferent, weil der elektronenliefernde Effekt des elektropositiven Si-Atoms durch $\text{Cr}(3d_{xz}) \rightarrow \text{Si}(3d_{xz})$ Wechselwirkung kompensiert wird, so dass die Elektronendichte an C-1 insgesamt nur eine geringfügige Änderung erfährt (Fig. 6).

ESR-Spektren

Die Komplexe IV, V und VI lassen sich durch Luftoxidation in Bis(aren)-chrom(d^5)-Radikalkationen überführen, deren ESR-Hyperfeinstruktur jedoch auf das Vorliegen von Produktgemischen hindeutet. Wahrscheinlich läuft unter diesen Bedingungen bereits eine partielle Desilylierung ab. Unversehrt lassen sich die Radikalkationen IV $^{\cdot+}$, V $^{\cdot+}$ und VI $^{\cdot+}$ dagegen unter Verwendung des milden Oxidationsmittels Pyridin-4-aldehyd gewinnen, ihre ESR-Spektren in flüssiger Lösung sind in Fig. 7 wiedergegeben. Die Reduktion zu den Bis(aren)-chrom(d^7)-Radikalanionen VI $^{\cdot-}$, V $^{\cdot-}$ und VI $^{\cdot-}$ gelingt mittels Kalium in

TABELLE 4

ESR PARAMETER ^a DER KOMPLEXIONEN IV⁺, V⁺, VI⁺, IV⁻, V⁻, VI⁻ UND ZUM VERGLEICH VII⁺

		$a(^1\text{H})^b$ (G)	$a(^{53}\text{Cr})^c$ (G)	$a(^{29}\text{Si})^c$ (G)	$\langle g \rangle^d$	g_{\parallel}	g_{\perp}
(C ₆ H ₆) ₂ Cr ⁺	VII ⁺	3.48	18.1		1.9865	2.0023	1.9785
	IV ⁺	3.00	18.2		1.9871	2.003	1.982
	V ⁺	2.75	18.5		1.9852	2.005	1.980
	VI ⁺	2.66	19.0	18.3	1.9840	2.002	1.980
	IV ⁻	3.3 ± 0.2	18.3 ± 0.2		1.992 ^e	1.968	2.007
	V ⁻	2.50	15.8 ± 0.1		1.992	1.976	2.007
	VI ⁻	3.20	18.6 ± 0.2		1.990	1.973	2.004

^a Temperatur und Lösungsmittel: vergl. Legende zu den Fig. 7–9. ^b ±0.05. ^c ±0.1. ^d ±0.0005. ^e ±0.001.

Dimethoxyethan/Tetrahydrofuran (1/1). Die Lösungen dieser Radikalanionen sind bei Raumtemperatur im abgeschmolzenen Gefäss mehrere Stunden stabil. Ihre isotropen ESR-Spektren finden sich in Fig. 8. Figur 9 zeigt eine Gegenüberstellung der Spektren entsprechender Radikalkationen und Radikalanionen von IV, V und VI in glasartig erstarrtem Medium. Die spektroskopischen Parameter sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Sowohl die Komplexkationen als auch die Komplexanionen besitzen in flüssiger Lösung $\langle g \rangle$ -Werte, die kleiner sind als $g_e = 2.0023$ des freien Elektrons. Dabei fällt die Abweichung für die Anionen etwas geringer aus als für die Kationen. Analog verhalten sich die $\langle g \rangle$ -Werte der Komplexionen $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}^{2+}$ (VIII²⁺) und $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}^-$ (VIII⁻) [3]. Anders als im Falle von VIII⁻ können jedoch für die Anionen IV⁻–VI⁻ die Komponenten g_{\parallel} und g_{\perp} des anisotropen g -Tensors ermittelt werden. Eine Betrachtung der Fig. 9 zeigt, dass sich die Radikalkationen IV⁺–VI⁺ bezüglich der relativen Grösse von g_{\parallel} und g_{\perp} in charakteristischer Weise von den entsprechenden Radikalanionen IV⁻–VI⁻ unterscheiden. So gilt für die Cr(d^5)-Radikalkationen $g_{\parallel} > g_{\perp}$, wobei g_{\parallel} nahe bei g_e liegt, für die Cr(d^7)-Radikalanionen dagegen $g_{\perp} > g_{\parallel}$ mit g_{\perp} in der Nähe von g_e . Die qualitative Deutung dieses Befundes gelingt auf der Grundlage der Elektronenstruktur der Stammverbindung Bis(benzol)chrom (VII). Eine einfache Ligandenfeldbetrachtung [25] für Bis(aren)metall-Komplexe führt zu der Metall(d)-orbitalaufspaltung $e_{2g}(\delta: d_{x^2-y^2}, d_{xy}), a_{1g}(\sigma: d_{z^2}), e_{1g}(\pi: d_{xz}, d_{yz})$. Diese Reihenfolge der Grenzorbitale wird auch als Ergebnis verschiedener MO-Ansätze erhalten [26], wonach den Bis(aren)metall(d^5)-Kationen die Elektronenkonfiguration $(e_{2g})^4(a_{1g})^1$ (Grundzustand $^2A_{1g}$) und den d^7 -Anionen die Konfiguration $(e_{2g})^4(a_{1g})^2(e_{1g}^*)^1$ (Grundzustand $^2E_{1g}$) zukommt. Der aus diesen MO-Rechnungen gefolgerte dominante Metall ($3d$) Anteil der Grenzorbitale e_{2g}, a_{1g}, e_{1g}^* wird u.a. auch durch die relativ hohe g -Anisotropie der Komplexradikalkationen und -anionen bestätigt ($g_e - g_{\parallel,\perp} \leq 3 \times 10^{-2}$), denn im Falle der einfachen Besetzung eines Orbitals von überwiegendem π -Ligandencharakter sollte die Differenz von g_{\parallel} und g_{\perp} um mindestens zwei Grössenordnungen kleiner ausfallen und beide Werte sollten grösser als $g_e = 2.0023$ sein [27] [28].

Im Falle der Kationen IV⁺–VI⁺ ist die Deutung von g_{\parallel} und g_{\perp} einfach, denn

(Fortsetzung s. S. 153)

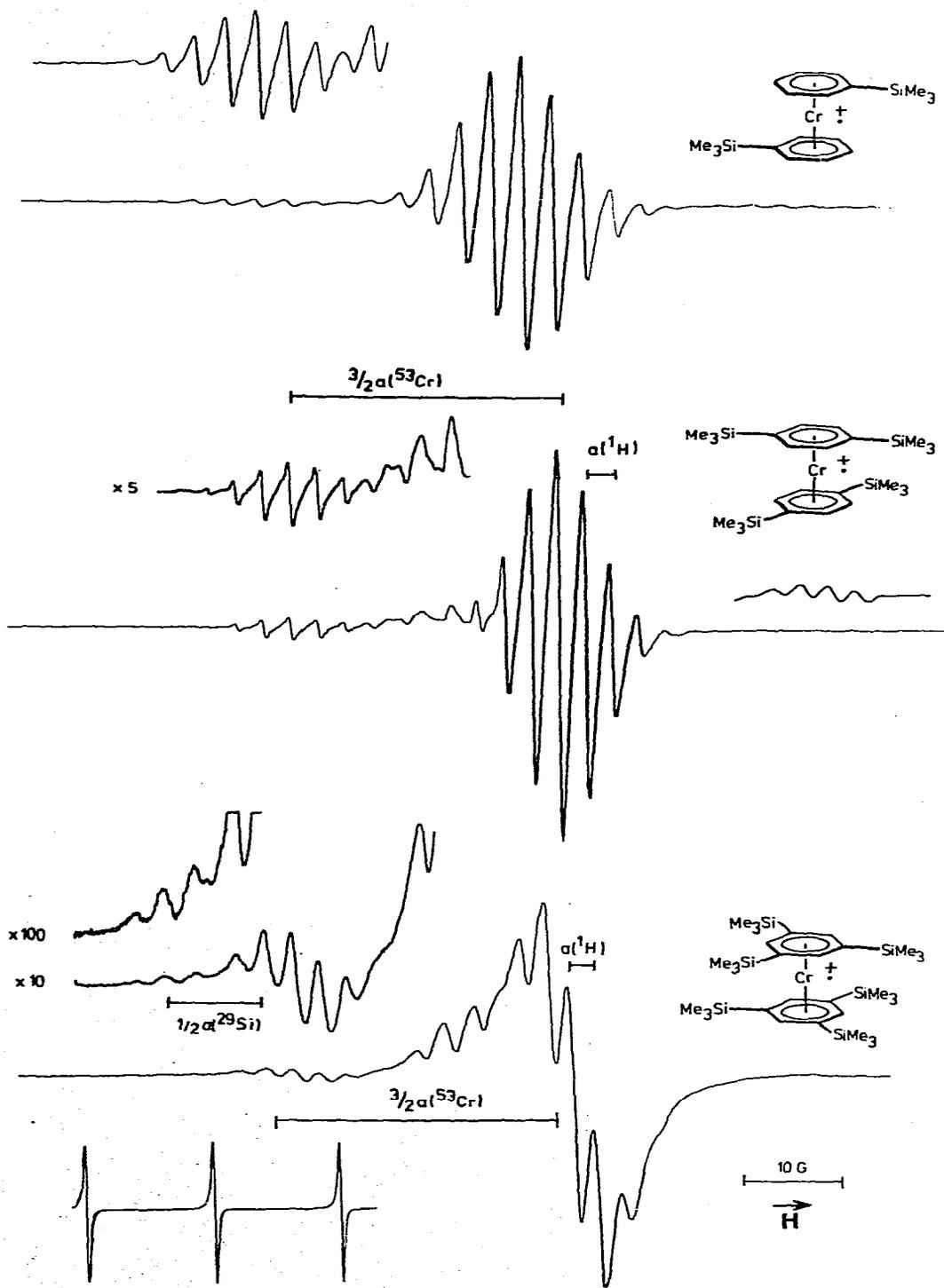


Fig. 7. ESR-Spektren der Radikalkationen $\text{IV}^{\cdot+}$, $\text{V}^{\cdot+}$ und $\text{VI}^{\cdot+}$ in flüssiger Lösung (THF, $+20^\circ\text{C}$) Oxidationsmittel: Pyridin-4-aldehyd, Standard: Frémy Salz.

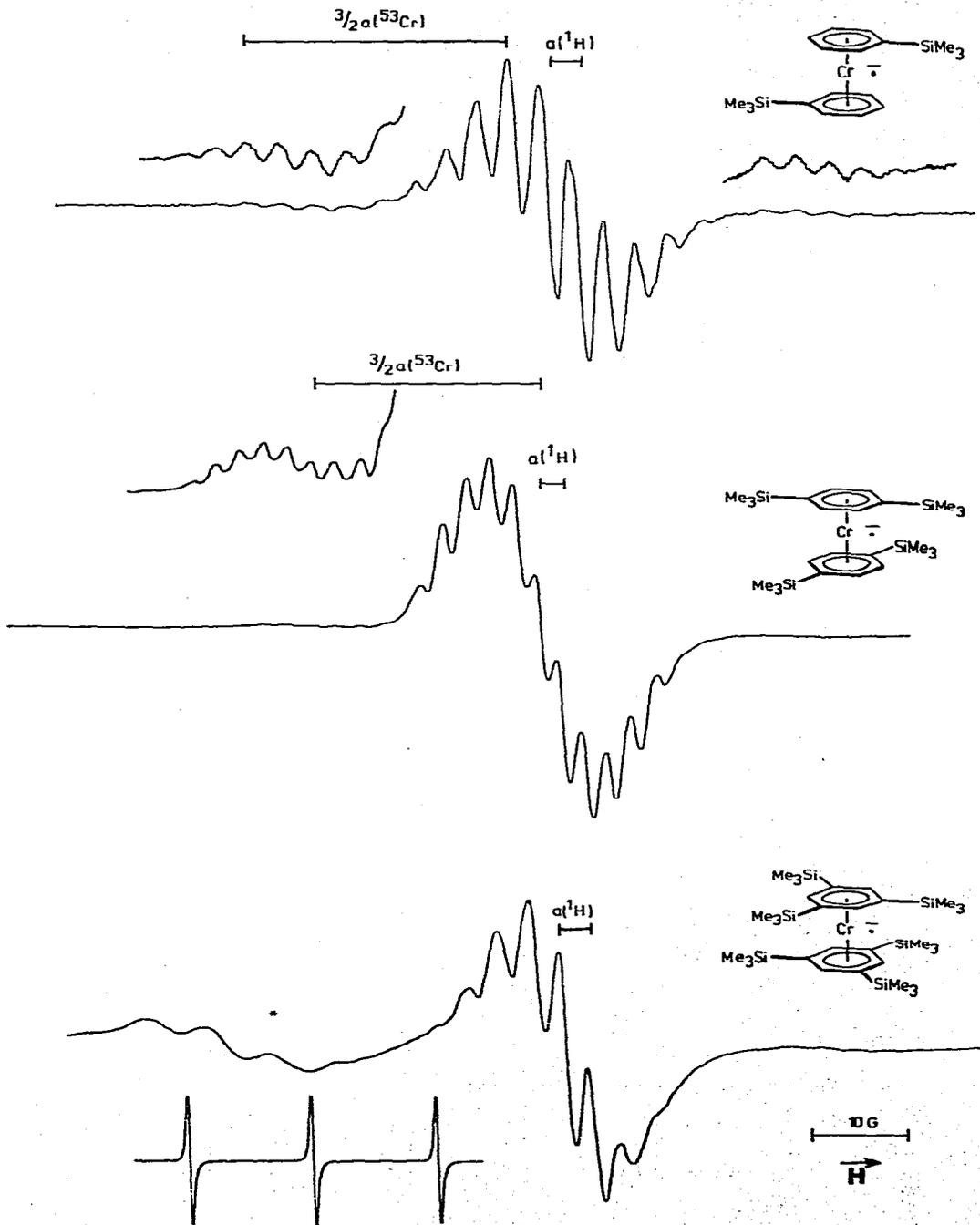


Fig. 8. ESR-Spektren der Radikalanionen IV \cdot^- , V \cdot^- und VI \cdot^- in flüssiger Lösung (DME/THF 1/1, +20°C) Reduktionsmittel: Kalium. Standard: Frémy Salz. Das Signal * bei $g = 2.008$ rührt von einem nicht charakterisierten Folgeprodukt her.

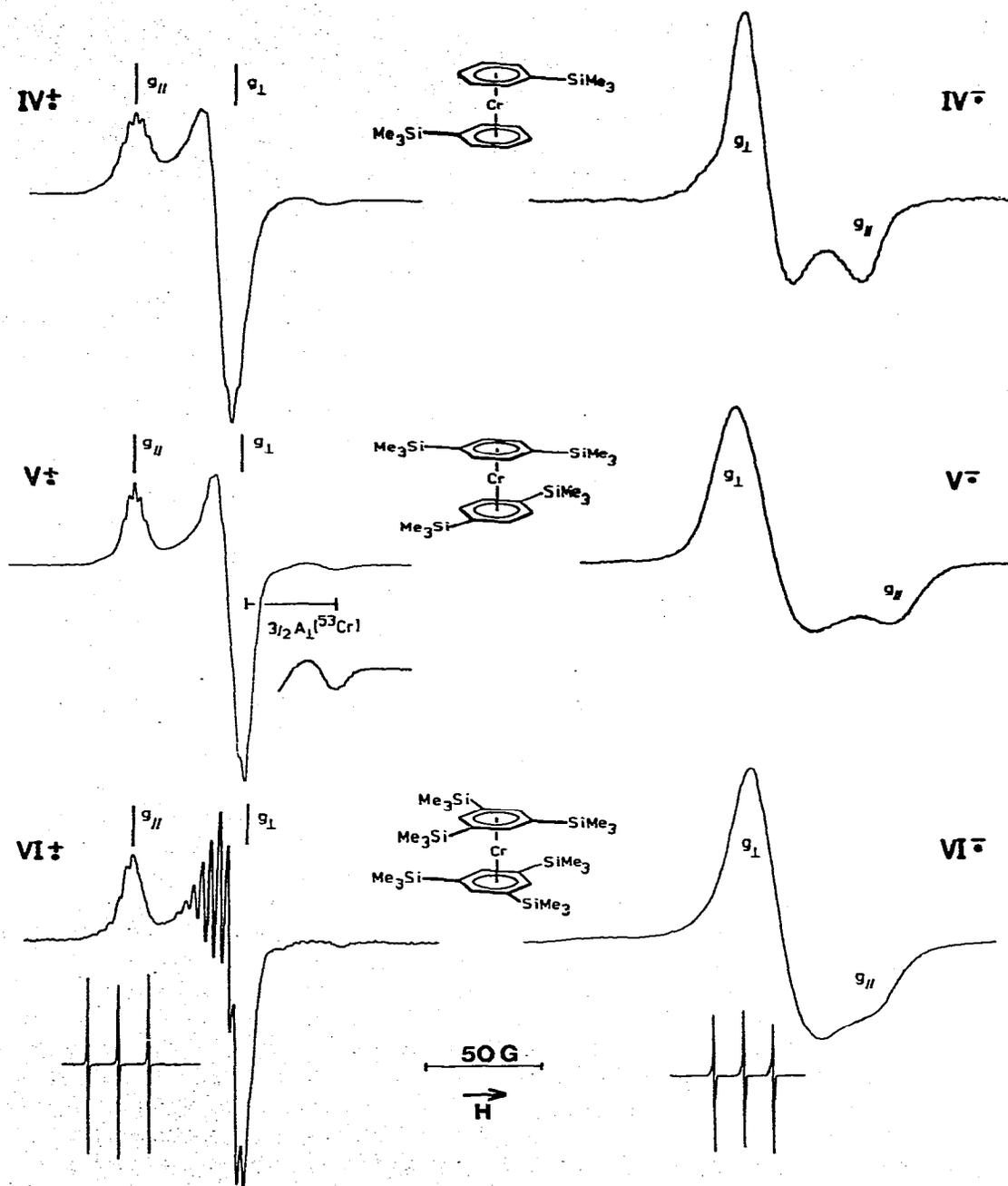


Fig. 9. ESR-Spektren der Radikalkationen IV^{•+}, V^{•+}, VI^{•+} (DMF/CHCl₃ 1/1) und der Radikalanionen IV^{•-}, V^{•-}, VI^{•-} (DME/THF 1/1) in glasartig erstarrter Lösung (-130°C). Oxidationsmittel: Pyridin-4-aldehyd, Reduktionsmittel: Kalium; Standard: Frémy Salz.

diese Kationen sind dem Bis(benzol)chrom(d^5)⁺-Kation analog, welches einen nichtentarteten ${}^2A_{1g}$ -Grundzustand aufweist. Die Beimischung angeregter Konfigurationen mit begleitender Spin-Bahnkopplung führt hier zu den Beziehungen $g_{\parallel} = 2.0023$ und $g_{\perp} = 2.0023 - 6\zeta/\Delta E$ (ζ = Spin-Bahnkopplungskonstante, ΔE =

Orbitalenergie­differenz zwischen a_{1g} und e_{1g}^*), die berechnete g -Werte in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefern [25–29]. Schwieriger ist die Diskussion der Grössen g_{\parallel} und g_{\perp} für die Anionen $IV^{\cdot-}$ – $VI^{\cdot-}$ für die, legt man das Energieniveaudiagramm der Stammverbindung Bis(benzol)chrom zugrunde, der orbitalentartete Grundzustand ${}^2E_{1g}$ zu erwarten ist. Die Tatsache, dass für $IV^{\cdot-}$ – $VI^{\cdot-}$ bereits bei Raumtemperatur ESR-Spektren erhalten werden und dass die g -Anisotropie relativ klein ist, deutet darauf hin, dass in diesen Radikalanionen die Entartung des e_{1g}^* -Niveaus aufgehoben ist.

Im Gegensatz zu den Radikalanionen der freien Liganden [10] kann hierfür nicht die Substitution durch Trimethylsilylgruppen verantwortlich gemacht werden, denn das komplexe Radikalanion $VI^{\cdot-}$, für welches aus Symmetriegründen eine Aufhebung der Entartung des e_{1g}^* -Niveaus durch die Substituenten nicht zu erwarten ist, zeigt eine zu den Anionen $IV^{\cdot-}$ und $V^{\cdot-}$ identische g -Anisotropie. Die Spezies $IV^{\cdot-}$ – $VI^{\cdot-}$ stellen die ersten Beispiele für Bis(aren)metall(d^7)-Anionen dar*. Sie sind isoelektronisch zum Bis(hexamethyl- η -benzol)eisen $^{\cdot+}$ -Radikalkation [30] ($g_x = 1.996$, $g_y = 2.086$, $g_z = 1.865$ [31]) sowie zu gemischten Fünfring–Sechsring-Komplexen von Fe(I) [32] wie etwa (η -Cyclopentadienyl)(hexamethyl- η -benzol)eisen(I) ($g_x = 2.000$, $g_y = 2.063$, $g_z = 1.864$ [33]), ordnen sich bezüglich der relativen Grösse von g_{\perp} und g_{\parallel} in diese Reihe ein und unterliegen somit wohl ebenfalls einer Jahn–Teller Verzerrung.

Hyperfeinstruktur durch Kopplung an 1H - und ${}^{53}Cr$ -Kerne wird sowohl für die Kationen $IV^{\cdot+}$ – $VI^{\cdot+}$ als auch für die Anionen $IV^{\cdot-}$ – $VI^{\cdot-}$ beobachtet (Fig. 7 und 8). Im Falle der Radikalkationen nimmt die 1H -Hyperfeinkopplungskonstante $a({}^1H)$ mit zunehmendem Silylierungsgrad ab, $a({}^{53}Cr)$ nimmt dagegen zu. Beträgsmässig sind die Abweichungen der Kopplungskonstanten von denen für unsubstituiertes Bis(benzol)chrom-Kation ($VII^{\cdot+}$) gering. Somit ist auch für die Kationen $IV^{\cdot+}$ – $VI^{\cdot+}$ wie für $VII^{\cdot+}$ eine $Cr(3d_{z^2}) \rightarrow$ Aren(a_{1g}) σ -Delokalisation von Spindichte anzunehmen [34]. Aufgrund des $+I$ -Effektes der Me_3Si -Gruppe wird diese Spinübertragung mit zunehmender Me_3Si -Substitution in der Ringperipherie zurückgedrängt und die Kopplungskonstanten der Ringprotonen nehmen ab, die des Zentralmetallatoms nimmt zu. Wie auch im Falle alkylsubstituierter Derivate des Bis(benzol)chrom $^{\cdot+}$ -Kations [34] besitzt unter den Trimethylsilylderivaten der Komplex mit einem Liganden dreizähliger Symmetrie ($VI^{\cdot+}$) eine grössere ESR-Linienbreite als die Komplexe $IV^{\cdot+}$ und $V^{\cdot+}$, in denen die Liganden ein- bzw. zweizählige Symmetrieachsen aufweisen. Die Beobachtung einer ${}^{29}Si$ -Hyperfeinwechselwirkung gelang im Falle des Bis[1,3,5-tris(trimethylsilyl)benzol]chrom $^{\cdot+}$ -Kations. Sie gibt sich sowohl als Satellitenspektrum zum ${}^{52}Cr$ -Hauptspektrum (theoretische Intensität: 14%) als auch als Satellit des ${}^{53}Cr$ -Satellitenspektrums (theoretische Intensität: 0.34% des Hauptspektrums) zu erkennen. Der dipolare Anteil der ${}^{29}Si$ -Hyperfeinwechselwirkung ist offenbar stark anisotrop, denn das Hochfeldsatellitenspektrum ist bis zur Unbeobachtbarkeit verbreitert. Leider lassen sich die ${}^{29}Si$ -Satelliten in glasartig erstarrtem Medium nicht beobachten, so dass keine Aussagen über die dipolare ${}^{29}Si$ -Kopplung

* Die Bezeichnung " d^7 -Komplex" ist lediglich als Formalismus zu verstehen denn die bereits in der Stammverbindung $(C_6H_6)_2Cr$ vorliegende Beimischung von π -Ligand-Anteilen zum MO e_{1g}^* [26] dürfte bei peripherer Substitution von H-Atomen durch π -Akzeptorgruppen wie dem Me_3Si -Rest noch erhöht sein.

möglich sind. Mit $a(^{29}\text{Si}) = 18.3 \text{ G}$ ist die isotrope ^{29}Si -Kopplungskonstante des Komplexes VI^\ddagger bemerkenswert gross, sie findet keine Entsprechung bei den $a(^{29}\text{Si})$ -Werten der Radikalanionen I^- – III^- der freien Liganden, die zwischen 3 und 6 G liegen [10]. Dieser Befund ist auf den unterschiedlichen Mechanismus der Spinübertragung für paramagnetische Bis(aren)chrom-Komplexe und die Radikalanionen aromatischer π -Systeme zurückzuführen. In letzterem Falle wird Spindichte am ^{29}Si -Kernort durch Spinpolarisation erzeugt und die Kopplungen $a(^{29}\text{Si})$ weisen etwa den gleichen Betrag auf wie die Kopplungen $a(^1\text{H})$ von Protonen, die an π -Zentren vergleichbarer Spinpopulation gebunden sind [35]. Dagegen sollte für die Komplexkationen, die entsprechende Silylarene an $\text{Cr}(d^5)$ π -gebunden enthalten, aufgrund des direkten Weges der Spindelokalisation und der unterschiedlichen magnetischen Momente von ^{29}Si und ^1H die $a(^{29}\text{Si})$ -Werte mindestens 2.4 mal so gross sein wie die $a(^1\text{H})$ -Werte der Ringprotonen. Dass die auf diese Weise abgeschätzte ^{29}Si -Kopplung von $2.4 \times 3.48 = 8.4 \text{ G}$ im Komplex VI^\ddagger noch deutlich überschritten wird, könnte darauf zurückzuführen sein, dass das grössere Si-Atom einen grösseren Beitrag zum einfach besetzten $\sigma(a_{1g})$ -MO leistet als die kleineren H-Atome. Ferner kann auch ein weiterer Spinübertragungsweg gleichsinnig zum Auftreten von s-Spindichte auf den ^{29}Si -Kernen beitragen. Hierzu kann man annehmen, dass die Spinpopulation im $\text{Cr}3d_{z^2}(a_{1g})$ -Orbital gefüllte π -MO's polarisiert, so dass negative Spindichte via $p_\pi-d_\pi$ Wechselwirkung auf die Si-Atome delokalisiert wird. Dort kann durch $\pi-\sigma$ Spinpolarisation (unter Vorzeichenumkehr) am ^{29}Si -Kernort positive Spindichte erzeugt werden, die sich zu der aus dem direkten Delokalisationsweg stammenden Spindichte addiert.

Im Gegensatz zum Komplexkation VI^\ddagger können den ESR-Spektren der Komplexanionen keine eindeutigen Hinweise auf eine ^{29}Si -Hyperfeinwechselwirkung entnommen werden. Entweder ist diese Kopplung so klein, dass sie unter dem Hauptspektrum verborgen bleibt oder sie ist von vergleichbarer Grössenordnung wie diejenige des Komplexkations VI^\ddagger , entzieht sich jedoch aufgrund der, verglichen mit VI^\ddagger grösseren Linienbreite im ESR-Spektrum von VI^- der Beobachtung. Im Spektrum von V^- treten hingegen mehr Linien auf als für 8 äquivalente Protonen zu erwarten sind. Dieses Spektrum lässt sich unter der Annahme $a(8 \text{ } ^1\text{H}) 2.5 \text{ G}$ und $a(^{29}\text{Si}) 17.5 \text{ G}$ befriedigend rekonstruieren. Ein Beweis für diese Analyse könnte mit Hilfe der partiell deuterierten Spezies $\{1,4-[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2-\eta\text{-C}_6\text{D}_4\}_2 \text{Cr}^-$ erbracht werden.

Abschliessend sei bemerkt, dass sich die Radikalkationen und Radikalanionen Me_3Si -substituierter Derivate des Bis(benzol)chroms bezüglich der Beträge ihrer isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten erstaunlich ähnlich sind, obgleich in den $\text{Cr}(d^5)$ - bzw. $\text{Cr}(d^7)$ -Komplexen Molekülorbitale stark unterschiedlicher Natur einfach besetzt sind. Als gravierender Unterschied ist jedoch die umgekehrte relative Grösse von g_{\parallel} und g_{\perp} für diese beiden Spezies zu werten. Diese Aussage scheint verallgemeinerungsfähig zu sein, denn analoges ESR-spektroskopisches Verhalten zeigen auch die Radikalkationen und Radikalanionen von Bis(pyridin)chrom-Komplexen und ihren Derivaten [36].

Experimentelles

Alle Versuche wurden, sofern nicht anders vermerkt, unter getrockneter und nachgereinigter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungs-

mittel wurden unter Rückfluss mit Trocknungsmitteln wasserfrei gekocht und mit Stickstoff gesättigt.

^1H -NMR-Spektren wurden mit den Geräten T-60 und XL-100 (Varian Instruments) aufgenommen; ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem XL-100 sowie einem JNM/FX-100 (JEOL Ltd.) mit Hilfe der Pulse Fourier Transform-Technik mit Deuterium-Lock registriert.

ESR-Spektren wurden mit den X-Band-Spektrometern EE 9 und EE 12 (Varian Instruments) erhalten; relative g -Wert-Bestimmungen wurden durch eine der Probe beigegebene Frémy-Salz-Kapillare vorgenommen. Zur Registrierung der Massenspektren diente das Gerät CH7 (Varian Instruments).

Die präparative Gaschromatographie wurde an einem F-21-Gerät (Perkin-Elmer) durchgeführt.

Probenvorbereitung für die Spektroskopie

Die Lösungen zur Aufnahme der ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren befanden sich in abgeschmolzenen Präzisionsröhrchen (ϕ 5 mm, Fa. Wilmad), die vor der messung etwa 1 h bei 100°C belassen wurden. Auf diese Weise wurden stets in Spuren vorhandene und die NMR-Linien verbreiternde paramagnetische Komplexe zerstört.

Zur Bereitung von Komplekxationlösungen für die ESR-Untersuchungen wurde eine Lösung von etwa 10 mg des Neutralkomplexes in 1 ml des entsprechenden Lösungsmittels in einem ESR-Röhrchen eingefroren. Die Lösung wurde mit 0.5 ml Pyridin-4-aldehyd überschichtet, das Röhrchen wurde abgeschmolzen und erst unmittelbar vor Messbeginn aufgetaut. Die Herstellung der Radikalanionlösungen erfolgte nach üblichem Verfahren in einem Messröhrchen mit zwei Seitenarmen, in denen sich ein Kaliumspiegel bzw. die Lösung des Neutralkomplexes im jeweiligen Solvens befanden.

Synthesen

Die Ausgangsverbindungen Trimethylsilylbenzol (I) [37] 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol (II) [37,38] und 1,3,5-Tris(trimethylsilyl)benzol (III) [38,39] wurden, wie in der Literatur beschrieben, aus dem entsprechenden chlorierten Benzolderivat, Trimethylchlorosilan und Magnesium gewonnen.

$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\eta\text{-C}_6\text{H}_5]_2\text{Cr}^0$ durch Metallatom-Ligand Cokondensation. In einem 2 l-Reaktionsgefäß (-196°C , $<10^{-3}$ mmHg) werden aus einer Mo-Draht (ϕ 1 mm)-Spirale (12 V, 44 A) im Verlaufe von 3 h ca. 1.5 g Cr verdampft. Gleichzeitig werden über einen heizbaren Einlass 15 ml Trimethylsilylbenzol zugeführt. Es bildet sich ein in dünner Schicht rotbraunes Kondensat. Nach dem Aufwärmen auf $+20^\circ\text{C}$ wird das Kondensat in THF aufgenommen und zum Entfernen des überschüssigen Chroms über eine 10 cm hoch mit wasserfreiem silanisierter Kieselgel überschichtete D3-Umkehrfritte filtriert. Das Lösungsmittel wird zusammen mit überschüssigem Trimethylsilylbenzol im Ölpumpenvakuum abgezogen. Der verbleibende Rückstand wird bei 70°C und 10^{-3} mmHg sublimiert. Auf diese Weise werden ca. 500 mg (4.9%, bezogen auf verdampftes Chrom) Bis(trimethylsilyl- η -benzol)chrom(0) in Form brauner Nadeln erhalten. Das Produkt ist spektroskopisch und analytisch mit dem auf nasschemischem Wege in wesentlich höherer Ausbeute [2] dargestellten Komplex identisch.

$[1,4\text{-}\{(\text{CH}_3)_3\text{Si}\}_2\text{-}\eta\text{-C}_6\text{H}_4]_2\text{Cr}^0$ durch Cokondensation. Die Darstellung

erfolgte wie zuvor beschrieben unter Verdampfung von 2 g (38 mmol) Cr und 10 g (44.9 mmol) $[1,4\text{-Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{C}_6\text{H}_4$. Das Cokondensat wird nach Auftauen auf Raumtemperatur in Toluol aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel wird abgezogen. Der rotgefärbte Rückstand wird zum Entfernen des überschüssigen Liganden 1.5 Tage bei 50–70°C am Hochvakuum belassen. Rohausbeute: 500 mg. Umkristallisation aus 1 ml Petrolether (40/60) bei –30°C liefert Bis(1,4-bis(trimethylsilyl)- η -benzol)chrom(0) als grosse schwarzglänzende Kristalle. Zersetzungstemperatur >100°C. Ausbeute ca. 50 mg (0.26%; bezogen auf verdampftes Chrom). (Gef.: C, 57.84; H, 8.78; Si, 22.55; Cr, 10.67. Mol.-Masse massenspektrom., bezogen auf ^{52}Cr , 496. $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{CrSi}_4$ ber.: C, 58.01; H, 8.92; Si, 22.61; Cr, 10.46%; Molmasse 496.959.)

$[1,3,5\text{-}[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{-}\eta\text{-C}_6\text{H}_3]_2\text{Cr}^0$ durch Cokondensation. Die Darstellung erfolgt auf analoge Weise, wobei insgesamt ca. 1.5 g (28.5 mmol) Cr und 12.2 ml (38.2 mmol) 1,3,5-Tris(trimethylsilyl)benzol verdampft werden. Das Cokondensat wird nach Auftauen auf Raumtemperatur in Toluol aufgenommen und über silanisiertes Kieselgel filtriert. Vom tiefroten Filtrat wird das Lösungsmittel abgezogen und der überschüssige Ligand in einer Mikrodestillationsapparatur bei 55°C/10⁻⁴ mmHg abdestilliert. Der schwarze Rückstand wird in Toluol erneut über silanisiertes Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Rohausbeute 600 mg. Umkristallisation aus ca. 10 ml Petrolether (40/60) bei –30°C liefert nach 2 Wochen ca. 50 mg (0.27%, bezogen auf verdampftes Chrom) Bis(1,3,5-tris(trimethylsilyl)- η -benzol)chrom(0) in Form grosser, schwarzer Kristalle. Zersetzungstemperatur >100°C. (Gef.: C, 55.91; H, 9.45. Mol.-Masse, massenspektrom. bezogen auf ^{52}Cr , 640. $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{CrSi}_6$ ber.: C, 56.19; H 9.43%; Mol.-Masse 641.322.)

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Dank gebührt auch den Herren A. Mbonimana und G. Häde für die Aufnahme der Kernresonanzspektren, Herrn K. Wittkamp für die Registrierung der Massenspektren und Frau C. Schacht für technische Assistenz.

Literatur

- 1 U. Zenneck, Ch. Elschenbroich und R. Möckel, *J. Organometal. Chem.*, 219 (1981) 177.
- 2 Ch. Elschenbroich, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 677.
- 3 Ch. Elschenbroich, F. Gerson und F. Stohler, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6956.
- 4 W.E. Geiger, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2632.
- 5 Ch. Elschenbroich und F. Gerson, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3556.
- 6 J.D.L. Holloway, W.L. Bowden und W.E. Geiger, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7089.
- 7 J.D.L. Holloway und W.E. Geiger, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2038.
- 8 J.L. Robbins, N.M. Edelstein, S.R. Cooper und J.C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3853.
- 9 Y. Mugnier, C. Moise, J. Tirouflet und E. Laviron, *J. Organometal. Chem.*, 186 (1980) C49.
- 10 F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt und H. Seidl, *Helv. Chim. Acta*, 51 (1968) 707.
- 11 Ch. Elschenbroich und J. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6773.
- 12 Ch. Elschenbroich und J. Heck, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 267.
- 13 E.O. Fischer und H. Brunner, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1999; 98 (1965) 175.
- 14 H. Burdorf und Ch. Elschenbroich, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 94 und vorausgehende Mitteilungen.

- 15 E.O. Fischer und H.P. Fritz, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 353.
- 16 P.L. Timms und T.W. Turney, *Adv. Organomet. Chem.*, 15 (1977) 53.
- 17 Zur Reaktivität der C—Si Bindung in Metall- π -Komplexen vergl. I. Haiduc und V. Popa, *Adv. Organometal. Chem.* 15 (1977) 113.
- 18 M.C. Flowers und L.E. Gusel'nikov, *J. Chem. Soc. B*, (1968) 419;
L.E. Gusel'nikov und N.S. Nametkin, *Chem. Rev.* 79 (1979) 529.
- 19 M.E. Freeburger, B.M. Hughes, G.R. Buell, T.O. Tiernan und L. Spialter, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 933.
- 20 D.G.I. Kingston, J.T. Bursey und M.M. Bursey, *Chem. Rev.* 74 (1974) 215.
- 21 J. Schraml, V. Chvalovský, M. Mägi, E. Lippmaa, R. Calas, J. Dunogués und P. Bourgeois, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 41.
- 22 J.B. Stothers, *Carbon NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972.
- 23 F.W. Wehrli und T. Wirthlin, *Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra*, London, 1978.
- 24 V. Graves und J.J. Lagowski, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 577.
- 25 K.D. Warren, *Struct. Bonding (Berlin)*, 27 (1976) 45.
- 26 J. Weber, M. Geoffroy, A. Goursot und E. Pénigault, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3995 und dort zitierte Literatur.
- 27 R.G. Kooser, W.V. Volland und J.H. Freed, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 5243.
- 28 W.V. Volland und G. Vincow, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 1147.
- 29 R. Prins und F.J. Reinders, *Chem. Phys. Lett.* 3 (1969) 45.
- 30 E.O. Fischer und F. Röhrscheid, *Z. Naturforsch.*, B, 17 (1962) 483.
- 31 H. Brintzinger, G. Palmer und R.H. Sands, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 623.
- 32 J.R. Hamon, D. Astruc und P. Michaud, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 758.
- 33 M.V. Rajasekharan, S. Gienezynski, J.H. Ammeter, J.R. Hamon und D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck
- 34 Ch. Elschenbroich, R. Möckel, U. Zenneck und D.W. Clack, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 83 (1979) 1008. und dort zitierte Literatur.
- 35 F. Gerson, J. Heinzer und H. Bock, *Mol. Phys.*, 18 (1970) 461.
- 36 Ch. Elschenbroich und J. Koch, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 37 G.L. Larson, V. Nemeth und H. Valente, *Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, 6 (1976) 21.
- 38 P. Bourgeois, R. Calas, E. Jousseume und J. Gerval, *J. Organometal. Chem.*, 84 (1975) 165.
- 39 J. Dale, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2821.