

Kooperative Wirkung in π -ligandverbrückten Zweikernkomplexen

V *. C_5Me_5 anstatt C_5H_5 : Ergebnisse aus Versuchen
 zur Synthese zweikerniger μ -Cot-Komplexe
 vom Typ $(CpCr)_2-\mu$ -Cot sowie aus Untersuchungen
 zur Moleküldynamik in $(CpCr)_2-\mu-C_8H_8$ und $CpCrCot$

Jürgen Heck*

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

und Günter Rist

Ciba Geigy, Postfach, CH-4002 Basel (Schweiz)

(Eingegangen den 17. August 1987)

Abstract

The known dinuclear complex $(CpCr)_2-\mu-C_8H_8$ (Cp = cyclopentadienyl) is prepared by a one-pot reaction of $CrCl_2(TMEDA)$ (TMEDA = bis(*N,N*-dimethylamino)ethane) with NaCp and K_2Cot (Cot = cyclooctatetraene). Thermolysis of the product in mesitylene leads to the Cot-bridged compound $(CpCr)_2-\mu$ -Cot. From a detailed temperature-dependent 1H NMR study the molecular fluxionality of $(CpCr)-\mu-C_8H_8$ is interpreted as a singlet-triplet equilibrium: $\Delta H = 21.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S = 31.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Whereas the mononuclear species $CpCrCot$ is only a low-yield by-product in the former reaction, its methylated derivative Cp^*CrCot ($Cp^* = C_5Me_5$) becomes the main product if $LiCp^*$ is used instead of NaCp. Complementary ESR and NMR investigations demonstrate that both of the mononuclear compounds can be regarded as classical mixed sandwich complexes of the type $(\eta^5-Cp)Cr(\eta^6\text{-cyclopolyolefine})$ which do not show any structural fluxionality; the hapticity of the Cot ligands is definitely fixed upon the time scale of the applied spectroscopic methods. The permethylation of the Cp ligands shows no appreciable influence on the ESR parameter of the Cot ligand.

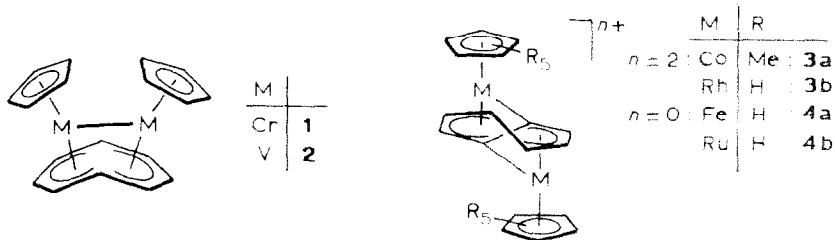
* IV. Mitteilung: s. Ref. 1.

Zusammenfassung

Der bekannte zweikernige Komplex $(\text{CpCr})_2\text{-}\mu\text{-C}_8\text{H}_8$ (Cp = Cyclopentadienyl) wird in einer Eintopfreaktion aus den einfachen Ausgangsverbindungen $\text{CrCl}_2(\text{TMEDA})$ (TMEDA = Bis(*N,N*-dimethylamino)ethan), NaCp und K_2Cot (Cot = Cyclooctatetraen) hergestellt. Seine Thermolyse in Mesitylen führt zu der Cot-verbrückten Verbindung $(\text{CpCr})_2\text{-}\mu\text{-Cot}$. Aufgrund einer eingehenden temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung wird die Moleküldynamik in $(\text{CpCr})_2\text{-}\mu\text{-C}_8\text{H}_8$ als Singulett-Triplettgleichgewicht gedeutet: $\Delta H = 21.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S = 31.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Während die einkernige Spezies CpCrCot in der oberen Reaktion nur als Nebenprodukt in geringen Ausbeuten anfällt, wird das methylierte Derivat Cp^*CrCot ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) zum Hauptprodukt, falls LiCp^* anstatt NaCp eingesetzt wird. Sich ergänzende ESR- und NMR-Untersuchungen beweisen, dass beide einkernigen Verbindungen als klassische gemischte Sandwichkomplexe vom Typ $(\eta^5\text{-Cp})\text{Cr}(\eta^6\text{-Cyclopolyolefin})$ betrachtet werden können, die keiner Strukturfluktuation unterliegen: auf der Zeitskala der angewandten spektroskopischen Methoden ist die Haptizität der Cot-Liganden zweifelsfrei fixiert. Die Permethylierung des Cp-Liganden bleibt ohne merklichen Einfluss auf die ESR-Parameter des Cot-Liganden.

Einleitung

Zweikernige Cyclooctatetraen (Cot)-Komplexe des Typs $(\text{CpM})_2\text{Cot}$ (Cp = Cyclopentadienyl) mit $\text{M} = \text{Cr}$ (**1**) und V (**2**) liessen sich bisher nur in ihrer synfacialen Konfiguration darstellen (**1**, **2**) [2–4], in der die Metallzentren ihr Elektronendefizit durch direkte Metall–Metallmehrfachbindung ausgleichen können.

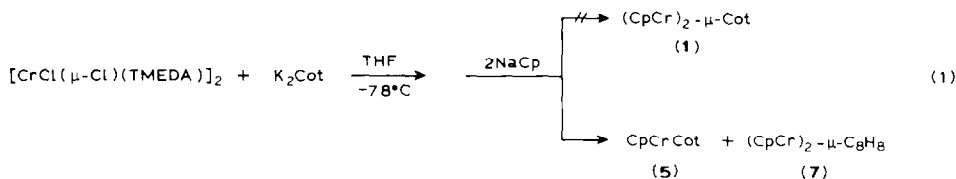


Tripeldeckerähnliche Komplexe mit antifacial angeordneten CpM-Einheiten (**3a–4b**) stellen zwar eine strukturelle Alternative zu **1** und **2** dar, wurden aber bisher nur in Komplexen mit 34 Valenzelektronen (VE) realisiert [5]. Nach der "30- und 34-VE-Regel" für Tripeldecker [6] sollte aber auch die zu **1** isomere antifaciale Verbindung stabil sein, zumal mit $(\text{CpV})_2\text{C}_8\text{H}_8$ ein Tripeldeckerkomplex isoliert und strukturanalytisch charakterisiert werden konnte, der nur 26 VE trägt [7]. Durch Einsatz pentamethylierter Cp-Liganden ($\text{C}_5\text{Me}_5 = \text{Cp}^*$) erhofften wir, die Koordination einer zweiten CpCr-Einheit aus sterischen Gründen antifacial zur ersten zu erzwingen.

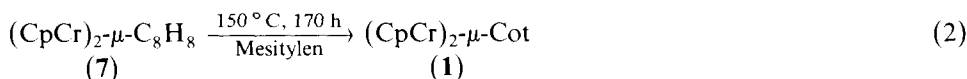
Die Bildung der einkernigen, paramagnetischen Komplexe CpCrCot (**5**) sowie Cp^*CrCot (**6**) in den hier untersuchten Reaktionen kam uns dabei sehr gelegen, den elektronischen Einfluss der Permethylierung des Cp-Liganden via $^1\text{H-NMR}$ - und ESR-Spektroskopie zu studieren.

Präparative Ergebnisse

In einer zu Ref. 3 modifizierten Vorschrift haben wir das Bis(*N,N*-dimethylamino)ethan (TMEDA)-Addukt von CrCl_2 [8] in THF nacheinander mit K_2Cot sowie NaCp in entsprechenden stöchiometrischen Verhältnissen umgesetzt (Gl. 1) und konnten zwei Produkte isolieren:

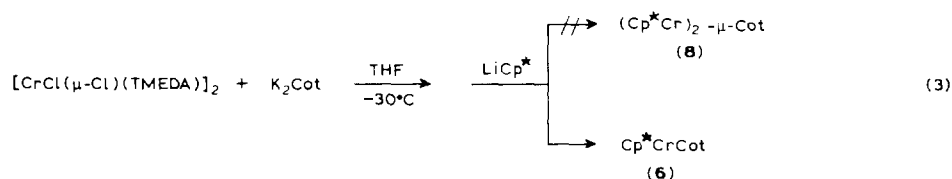


als Nebenprodukt die paramagnetische Verbindung **5** [9] und als Hauptprodukt den zu **1** isomeren CpCr-Zweikernkomplex, dessen Cr-Zentren nicht über einen Cot-Ring, sondern über einen offenkettigen C_8 -Liganden verbrückt sind [10]. Erst die Thermolyse von **7** erzwingt einen Ringschluss des C_8H_8 -Liganden unter Bildung von **1** [2]. In einer präparativ durchgeführten Thermolysereaktion haben wir **7** in Mesitylen 170 h auf T 150°C erwärmt und konnten **1** in über 50%iger Ausbeute isolieren (Gl. 2):



Eine unter Vakuum abgeschmolzene NMR-Probe von **7** in Toluol- d_8 wurde denselben Reaktionsbedingungen unterworfen, so dass durch ^1H -NMR-Messungen der Verlauf der Thermolyse kontrolliert werden konnte (Fig. 1). Die starken Signalverbreiterungen im Spektrum von **7** (Fig. 1 oben) sind auf eine Moleküldynamik zurückzuführen (siehe unten) [10].

Durch Einsatz des pentamethylierten Cp-Derivates LiCp^* ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) wurde in einer zu Gl. 1 analogen Reaktion nur der einkernige Komplex Cp^*CrCot (**6**) in etwa 10- bis 20%iger Ausbeute isoliert (Gl. 3).



Die Zugabe eines Äquivalentes Cot zu dieser Reaktion erhöhte die Ausbeute an **6** auf über 30%. Nicht zu beobachten war dagegen die Bildung zweikerniger Komplexe, deren Cr-Zentren über einen Cot-Ring (**8**) oder entsprechend **7** über eine C_8H_8 -Kette verbrückt sind.

6 ist extrem luftempfindlich, unter N_2 bei Raumtemperatur beliebig lange stabil und wie **5** in unpolaren organischen Solvenzien sehr gut löslich. Eine strukturelle wie elektronische Ähnlichkeit zwischen **5** und **6** zeichnet sich bereits in ihren EI-MS-Untersuchungen und IR-Spektren ab (Tab. 1). Sowohl für **5** als auch für **6** entsteht als stabilstes Fragment das Halbsandwichkomplex-Kation CpCr^+ resp. Cp^*Cr^+ , während die M^+ - und Cr^+ -Peaks von vergleichbar hoher Intensität sind.

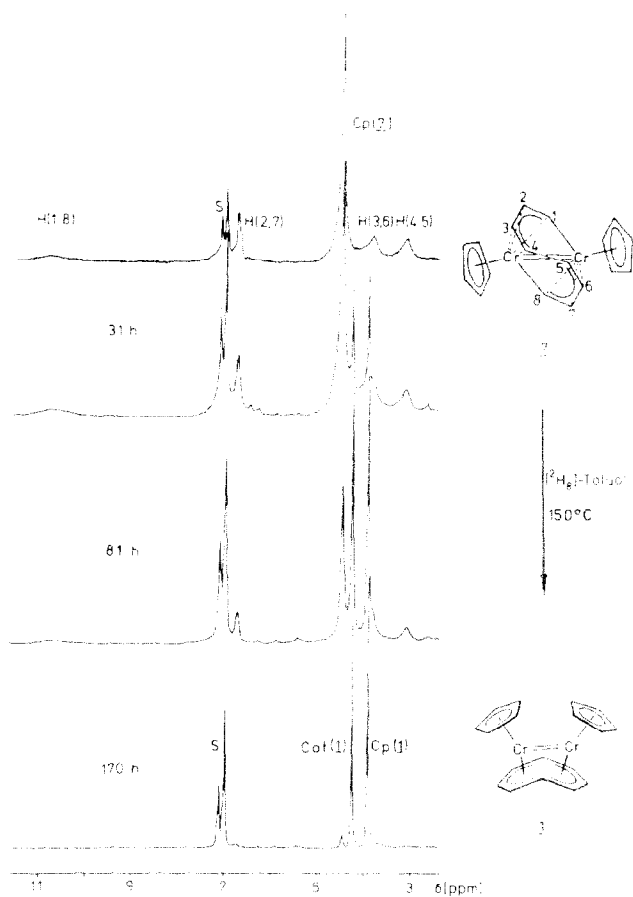


Fig. 1. ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der Thermolyse von $(\text{CpCr})_2\text{-}\mu\text{-C}_6\text{H}_8$ (7) (200 MHz, Toluol- $d_8 \cong \text{S}$, Bezug: $\delta(\text{C}_6\text{D}_6\text{-CHD}_2)$ 2.03 ppm).

Im IR-Spektrum von **6** beobachtet man im Absorptionsbereich für CC-Doppelbindungen eine Bande, deren Lage genau mit der der nichtkomplexierten CC-Doppelbindung von **5** übereinstimmt, so dass zu Recht eine solche auch für **6** anzunehmen ist.

Tabelle 1

Ausgewählte charakteristische EI-MS- und IR-Daten von **5** und **6**

	EI-MS m/e (rel. Intens.)			IR $\gamma(\text{C}=\text{C})$ (cm^{-1})
	M^+	CpCr^+	Cr^+	
CpCrCot^a (5)	221(58)	117(100)	52(69)	1642
$\text{Cp}^*\text{CrCot}^{b,c}$ (6)	291(72.5)	187(100)	52(68)	1642

^a Aus Ref. 9. ^b Isotopenpeaks von ^{53}Cr und ^{13}C sind unberücksichtigt. ^c Weitere m/e -Werte (rel. Intensität > 10%): 292 (25), 289 (13), 276 (18.7), 188 (20), 185 (20.3), 32 (34.5).

Temperaturabhängige ^1H -NMR-Untersuchung am Zweikernkomplex 7

Da die Moleküldynamik, die dem ungewöhnlichen Temperaturverhalten von 7 zugrunde liegt, noch nicht geklärt war, haben wir 7 noch einmal ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht, jedoch in einem grösseren Temperaturintervall als bereits berichtet [10]. Als Solvens diente hier Cumol- d_{12} , dessen Festpunkt nahezu gleich dem des Toluols ist, dessen Siedepunkt dagegen etwa 42°C über dem des Toluols liegt, so dass eine gefahrloses Vermessen der NMR-Probe bis T 400 K möglich wurde, ohne ein Zerplatzen des unter Vakuum verschmolzenen NMR-Rohres befürchten zu müssen. Zudem gestattete der Festpunkt des Cumols, die Messtemperaturen ähnlich weit abzusenken (T 230 K) wie im Fall einer toluolischen Lösung. Die Zuordnung der Resonanzsignale wurde gemäss Ref. 10 vorgenommen. Die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonensorten ist Fig. 2 zu entnehmen. Mit Ausnahme der Protonen H(2,7), die eine geringfügige Hochfeldverschiebung erfahren, tritt für alle Protonensorten eine mit der Temperatur exponentiell ansteigende Tieffeldverschiebung ein, deren Ausmass in der Reihenfolge $\text{H}(\text{Cp}) < \text{H}(4,5) \leq \text{H}(3,6) < \text{H}(1,8)$ zunimmt. Wegen der Überlagerungen einiger Signale sowie der zunehmenden Linienverbreiterungen konnte der Gang der Verschiebungen nur noch für H(Cp), für H(2,7) und mit Einschränkung auch für H(4,5) über T 340 K hinaus verfolgt werden. Die stark anwachsende Linienbreite für H(1,8) oberhalb 340 K bedingt eine übermässige Ungenauigkeit in der Bestimmung der δ -Werte, so dass die mit Balken gekennzeichneten Verschiebungen für H(1,8) in Fig. 2 nicht mehr zur Auswertung (s.u.) herangezogen wurden.

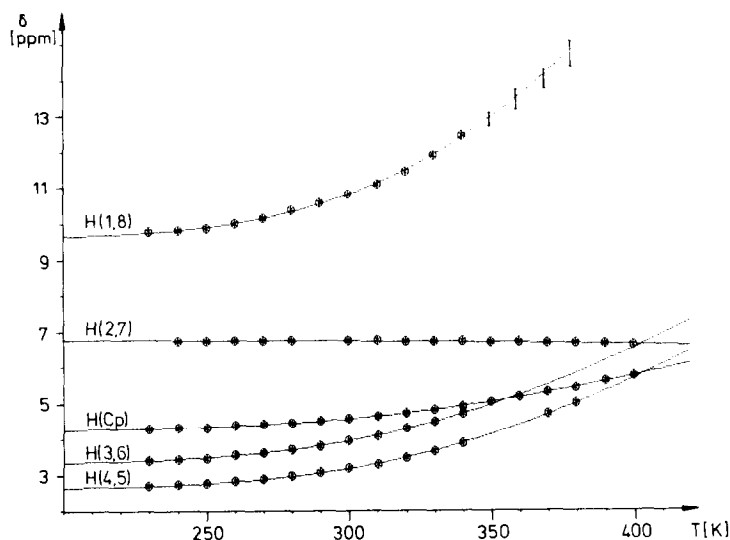


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der ^1H -Verschiebungen in $(\text{CpCr})_2\text{-}\mu\text{-C}_8\text{H}_8$ (7) (400 MHz, Cumol- d_{12} , Bezug: $\delta(\text{C}_6\text{D}_5\text{CDC}_2\text{D}_5\text{H})$ 1.11 ppm; ●: experimentelle Werte, —: nach Gl. 5 angepasster Verlauf von $\delta = f(T)$). Die mit Balken gekennzeichneten Wertepaare wurden wegen der geringen Ablesegenauigkeit der Verschiebungen nicht mehr zur Auswertung nach Gl. 5 herangezogen.

ESR-spektroskopische Ergebnisse von 5 und 6

Die ESR-Messungen wurden sowohl an verdünnten flüssigen wie festen Lösungen von **5** und **6** in Hexan bzw. Toluol durchgeführt (Fig. 3–5), und ihre Daten sind in Tabelle 2 aufgeführt. Wie die Aufnahmebedingungen zeigen, sind hochaufgelöste ESR-Spektren mit isotroper Hyperfeinstruktur von **5** und **6** wie für die Literaturbeispiele **9** und **10** in Tabelle 2 erst bei recht tiefen Temperaturen zu erhalten [11]. Neben dem Hauptspektrum treten noch intensitätsschwache "Satellitenspektren" auf, die die gleiche Hyperfeinstruktur wie das Hauptspektrum besitzen. Sie entstammen von Molekülen, die ein magnetisch aktives ^{53}Cr -Isotop als Zentralmetall besitzen, das im Vergleich zu seinen magnetisch unwirksamen Isotopen nur mit einer natürlichen Häufigkeit von 9,55% anzutreffen ist. Zwar beträgt sein Kernspin $I = 3/2$, von dem zu erwartenden Quartett sind aber nur die Tief- und Hochfeldsatellitensignale für $m_I = \pm 3/2$ aufgelöst, weil die Resonanzübergänge für $m_I = \pm 1/2$ vom Hauptspektrum überdeckt werden. Zur Ermittlung der Hyper-

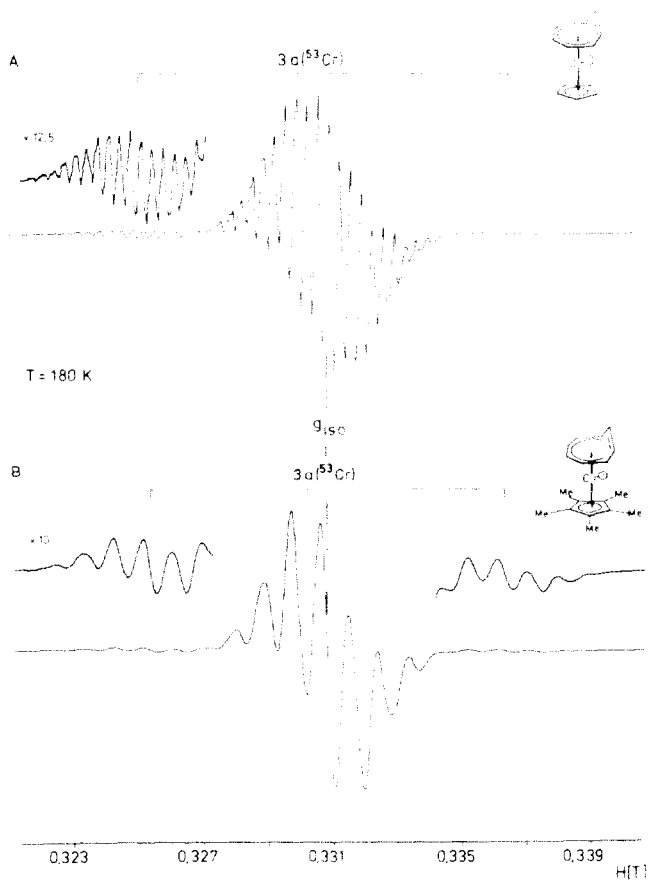


Fig. 3. ESR-Spektren flüssiger Lösungen von (A) CpCrCot (**5**) und (B) Cp^*CrCot (**6**) (X-Band, Hexan, $T = 180\text{ K}$).

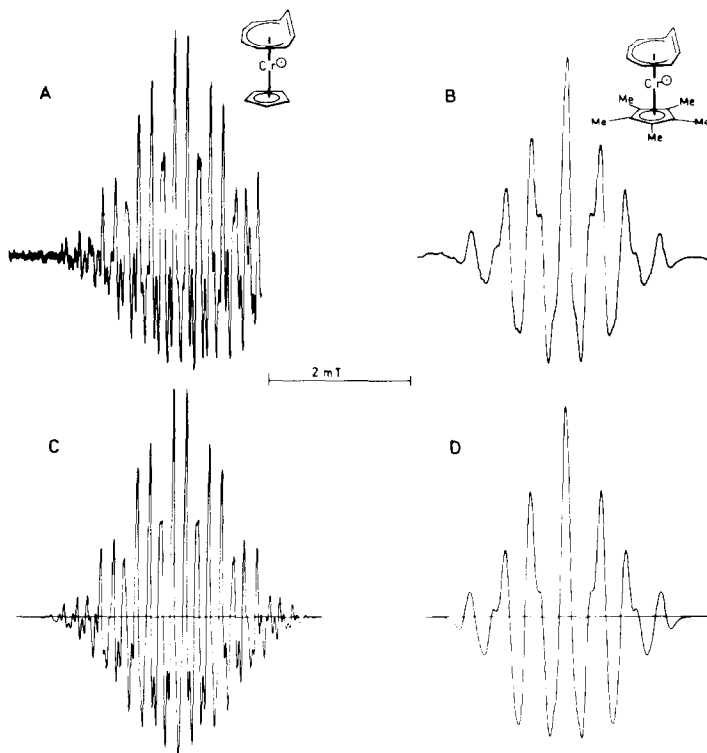


Fig. 4. 2. Ableitung der ESR-Spektren von (A) CpCrCot (**5**) und (B) Cp*CrCot (**6**) aus Fig. 3 sowie ihre rechner-simulierten Spektren (C,D). Für **6** ist das Hauptfeldspektrum, für **5** aus Gründen der besseren Auflösung das Tieffeldsatellitenspektrum aufgezeichnet (s. Text).

feinkopplungskonstanten haben wir die Spektrensimulationen den 2. Ableitungen angepasst (Fig. 4A, B). Die Anpassung erfolgte im Fall von **6** an das Hauptfeldspektrum, dagegen hat es sich aufgrund des Linienreichtums im Spektrum von **5** als nützlich erwiesen, das Satellitenspektrum mit $m_I = +3/2$ zu simulieren, da es zum einen die geringste Linienbreite besitzt und zum anderen auf der Tieffeldseite keine Überlagerungen mit anderen Spektren auftreten können.

Aus den Messungen an festen Lösungen von **5** und **6** erhält man nur zwei g -Faktoren, g_{\parallel} und g_{\perp} , die die Extremwerte für einen axialen g -Tensor angeben. Für die ^{53}Cr -Hyperfeinstruktur sind nur die äusseren Komponenten des g_{\perp} -Wertes zu erkennen (Fig. 5). Unter der Annahme, dass die Achsen des ^{53}Cr -Hyperfein- und des g -Tensors zusammenfallen, lassen sich für **5** und **6** die $A_{\perp}(^{53}\text{Cr})$ -Werte direkt aus den Spektren ermitteln, während die in Tabelle 2 angegebenen Werte für $A_{\parallel}(^{53}\text{Cr})$ nach der Beziehung $A_{\parallel} = 3a - 2A_{\perp}$ berechnet wurden. Der geringe berechnete Betrag für $A_{\parallel}(^{53}\text{Cr})$ erklärt, warum dessen ^{53}Cr -Hyperfeinstruktur nicht mehr aufgelöst und vom g_{\parallel} -Signal des Hauptspektrums verdeckt wird. Wegen der beim Übergang von der flüssigen zur festen Lösung auftretenden Linienverbreiterung sind für **5** die ^1H -Hyperfeinkomponenten selbst in der zweiten Ableitung nicht einmal mehr angedeutet (Fig. 5A). Dagegen lässt sie sich für **6** auf

(Fortsetzung s. S. 54)

Tabelle 2

ESR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der $(\eta^5\text{-Cp})\text{Cr}(\eta^6\text{-Cyclopolyolefin})$ -Komplexe CpCrCot (5), Cp^*CrCot (6), CpCrC_6H_6 (9) und CpCrC_7H_8 (10)

ESR		$^1\text{H-NMR}^b$									
g_{iso}	g_{\parallel}	g_{\perp}	$^53\text{Cr-Hyperfeinkopplung}^a$	$^1\text{H-Hyperfeinkopplungen}^a$	$\delta(\text{Cp})$						
			$A_{\parallel} (^{53}\text{Cr})$	$A_{\perp} (^{53}\text{Cr})$	$\Delta\nu_{1,2}$						
			$(g_{\parallel})^d$	$(g_{\perp})^d$	$\delta(\eta^6\text{-Cyclo- polyolefin})$						
CpCrCot (5)	1.9888(5)	2.003(1)	1.983(1)	1.989 1.90(5)	2.95(5)	-0.2	0.183(2)	(5H) / 0.517(2)(2H) / (3.4) ^e + 130(2) ^e (5H) / 0.488(2)(2H) (2.5) ^e (+ 0.191(3)) ^f	21.8	-36.2(2) ^h	2.5
Cp^*CrCot (6)	1.9906(5)	2.004(1)	1.986(1)	1.992 1.83(5)	2.93(5)	-0.37	0.024(2)(15H)	0.325(2)(2H) (1.6) ^e (+ 0.169) ^f 0.060(2)(2H) (7.8) ^e 0.517(2)(2H) (3.4) ^e + 0.134(2) ^h 0.488(2)(2H) (2.5) ^e (- 0.020(1)) ^f	1.4		
CpCrC_6H_6 (9)	1.9885(5)	2.0030(5)	1.9787(5)	1.994 1.468(10)	2.23	-0.05	0.235 (5H)	0.060(2)(2H) (7.8) ^e	+ 172(5)		+ 340(5)
CpCrC_7H_8 (10)	1.9886(5)	2.0009(5)	1.9802(5)	1.987 1.97(1)			0.229 (5H)	0.495(2) 0.445(2) 0.368(2)			

^a Angaben in mT. ^b Verschiebung in ppm bezogen auf $\delta(\text{C}_6\text{D}_6\text{C}_2\text{D}_2\text{H}_2) = 2.03$ (in Anlehnung an die Konvention in der NMR-Spektroskopie werden die Tieffeldverschiebungen mit einem positiven Vorzeichen versehen); Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1,2}$ in kHz. ^c Zur Bestimmung des g -Wertes s. Fig. 5. ^d $(g_{\parallel}) = 1/3 (2g_{\parallel} + g_{\perp})$, $A_{\parallel} (^{53}\text{Cr}) = 3aA_{\perp} (^{53}\text{Cr}) - 2A_{\perp} (^{53}\text{Cr})$. ^e Anzahl der Protonen. ^f Zuordnung der Resonanzsignale zu den verschiedenen Positionen im Cot-Ring. ^h $T = 323 \text{ K}$. ⁱ Berechnet nach Gl. 8 aus der Verschiebung δ für $T = 323 \text{ K}$. ^j Berechnet aus der Steigung der Geraden in Fig. 7. ^k Aus Ref. 11b. ^l Aus Ref. 11a.

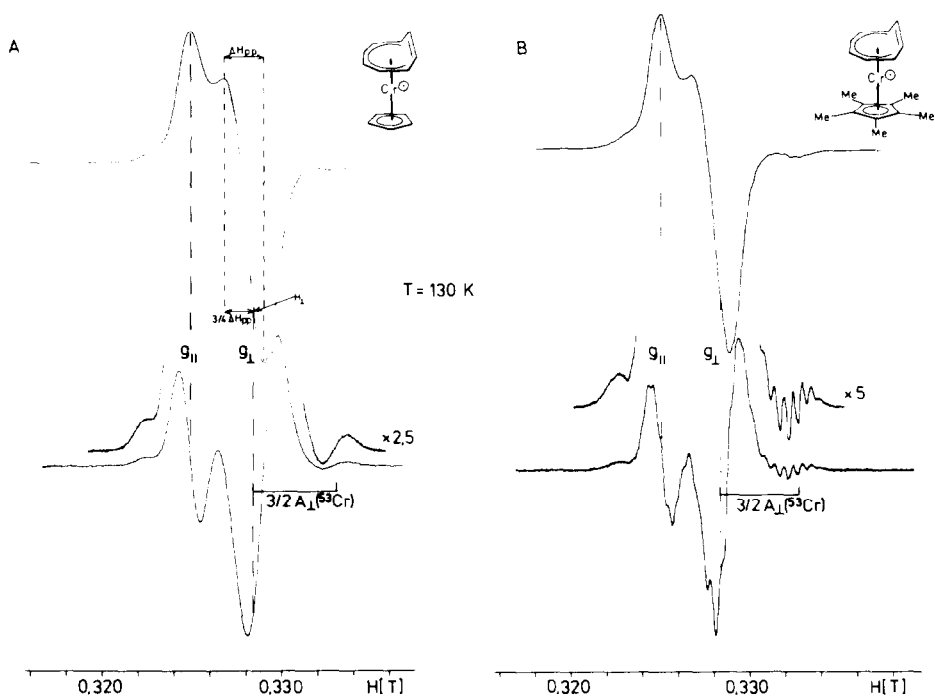


Fig. 5. ESR-Spektren glasartig erstarrter Lösungen von (A) CpCrCot (5) und (B) Cp*CrCot (6). 1. Ableitung oben, 2. Ableitung unten (X-Band, Toluol, T 130 K; die Bestimmung des g_{\perp} -Wertes erfolgte nach Ref. 12).

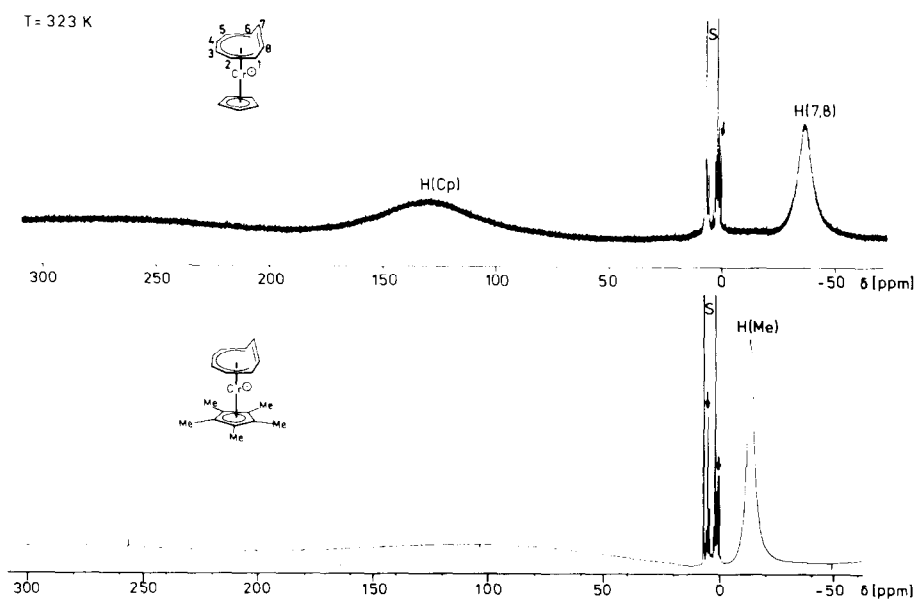


Fig. 6. ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren von CpCrCot (5) (oben) und Cp*CrCot (6) (unten) (400 MHz, Toluol- $d_8 \cong \text{S}$, T 323 K, \downarrow : Verunreinigung).

beiden g -Komponenten erkennen (Fig. 5B). Ihre Anisotropie ist jedoch längst nicht so stark ausgeprägt wie die der ^{53}Cr -Hyperfeinwechselwirkung.

^1H -NMR-spektroskopische Ergebnisse von **5** und **6**

Die in Fig. 6 wiedergegebenen ^1H -NMR-Spektren wurden durch Messungen an toluolischen Lösungen von **5** und **6** erhalten. Neben den scharfen Signalen des Solvens (S) und geringer Verunreinigungen im "diamagnetischen" Bereich sind für **5** eindeutig zwei Absorptionssignale zu erkennen, die einer temperaturabhängigen Verschiebung unterliegen: bei T 323 K ist eines mit einer Linienbreite von $\Delta\nu_{1/2} = 2.5$ kHz relativ zum Solvens hochfeld nach $\delta = 36.2$ ppm verschoben, das zweite mit einer deutlich grösseren Linienbreite von $\Delta\nu_{1/2} = 21.8$ kHz tieffeld nach δ 130 ppm. Aus der Integration beider Signale ergibt sich ein Verhältnis von etwa 2/4. Für den Komplex **6** mit dem permethylierten Cp-Liganden findet man ausserhalb des "diamagnetischen" Bereiches nur noch ein hochfeldverschobenes Signal bei $\delta = 13.4$ ppm (T 323 K). Aus dem Temperaturverhalten der NMR-Signale von **5** und **6** lässt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen der Verschiebung δ und der reziproken Temperatur $1/T$ erkennen (Fig. 7). Wegen der stark anwachsenden Linienbreite des tieffeldverschobenen Signales mit abnehmender Temperatur konnte apparativ bedingt für $T < 273$ K keine hinreichend genaue Verschiebung mehr ermittelt werden.

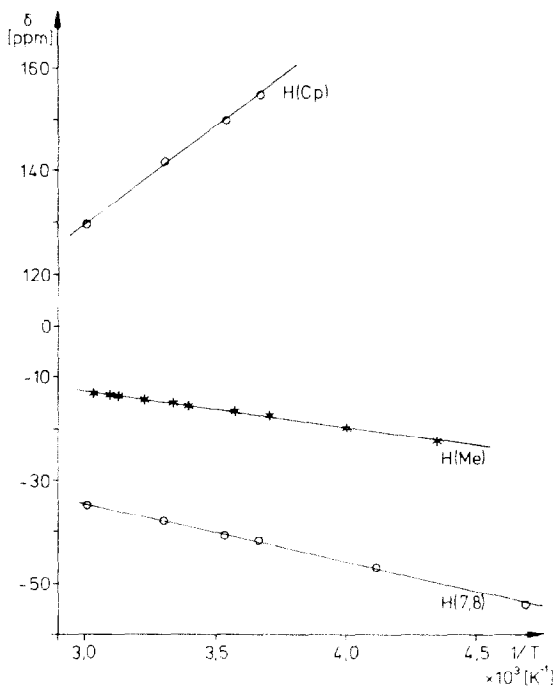
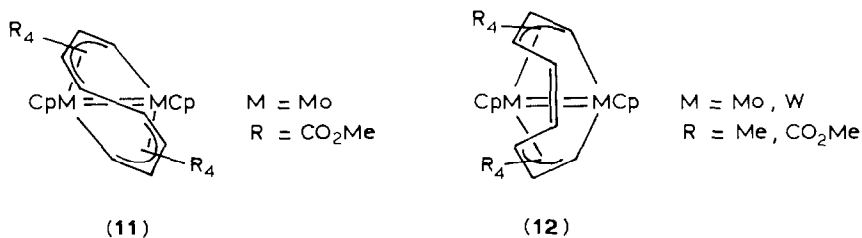


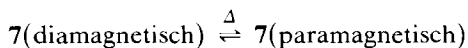
Fig. 7. Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Verschiebungen der Protonen H(7,8) und H(Cp) aus CpCrCot (**5**), \circ , sowie H(Me) aus Cp*CrCot (**6**), \star .

Diskussion

Zweikernkomplexe vom Typ **7**, deren Metallzentren mit einer C₈-Kette verbunden sind, stellen in der 6. Gruppe keine Ausnahme mehr dar. Auf dem Wege der Alkintetramerisierung sind mit den schwereren Homologen Mo und W Komplexe synthetisiert worden, in denen das offenkettige C₈-Gerüst in einer gewundenen Brücke mit seinen terminalen C-Atomen ganz ähnlich zu **7** an verschiedene Metallzentren geknüpft ist (**11**). Ebenso konnte aber auch eine Strukturvariante nachgewiesen werden, in der ein Metallatom an zwei Allylfunktionen der C₈-Kette η³-koordiniert und das zweite Metall neben den zwei σ-Bindungen zu den terminalen C-Atomen noch eine zusätzliche Koordination zur verbleibenden Doppelbindung des Polyolefins aufweist (**12**) [13,14].



Im Gegensatz zu **7** beobachtet man jedoch weder für die strukturähnliche Verbindung **11** noch für den dazu isomeren Komplex **12** ein temperaturabhängiges dynamisches Verhalten in ¹H-NMR-Experimenten, so dass im Fall der Dichromspezies **7** eine ungewöhnliche Molekülfuktuation vorliegen muss. Diese lässt sich am besten erklären, wenn man für **7** ein Gleichgewicht zwischen dem diamagnetischen Grundzustand von **7** und einer thermisch anregbaren, paramagnetischen Form annimmt, deren Hin- und Rückreaktion schnell genug im Vergleich zur NMR-Zeitskala erfolgen:



Für ein solches Gleichgewicht gilt:

$$-\ln K = \frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{RT} \quad (4)$$

Die beobachtete NMR-Verschiebung $\delta_i(^1\text{H})$ des *i*-ten Protons einer Verbindung, die diesem Gleichgewicht gehorcht, setzt sich aus einem diamagnetischen Anteil $\delta_i(^1\text{H})_{\text{dia}}$ sowie einem paramagnetischen $\delta_i(^1\text{H})_{\text{para}}$ zusammen (Gl. 5):

$$\delta_i(^1\text{H}) = \delta_i(^1\text{H})_{\text{para}} + \delta_i(^1\text{H})_{\text{dia}} \quad (5)$$

$\delta_i(^1\text{H})_{\text{para}}$ ist durch Gl. 6 gegeben, sofern nur der Fermi-Kontakt berücksichtigt wird [15,16*];

$$\delta_i(^1\text{H})_{\text{para}} = a_i(^1\text{H}) \frac{\gamma_e}{\gamma^1\text{H}} \frac{g\beta S(S+1)}{6SkT} \left[1 + \exp \frac{\Delta G}{RT} \right]^{-1} \quad (6)$$

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

Tabelle 3

ΔH , ΔS , C_i - und $\delta_i(^1\text{H})_{\text{dia}}$ -Werte aus der rechnerischen Anpassung der Gleichung 5 an die experimentellen ^1H -NMR-Daten von $(\text{CpCr})_2\text{-}\mu\text{-C}_8\text{H}_8$ (**7**) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ^a

	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_i (K)	$\delta_i(^1\text{H})_{\text{dia}}$ (ppm) ^b
H(Cp)	20.2(5)	30.8(4)	7100(1400)	4.27(1)
H(1.8)	21.1(2)	34.9(9)	23400(7000)	9.62(2)
H(2.7)	22.3(1.9)	29.9	-1700(800)	6.78(1)
H(3.6)	20.2(2)	29.1(1)	18600(2500)	3.45(1)
H(4.5)	21.5(5)	32.4	18200(3400)	2.66(1)
Mittelwert:	21.0	31.4		

^a Die in Klammern gesetzten Werte geben die Schwankungsbreite der ermittelten Daten wieder, die aus mehreren Messreihen erzielt wurden. ^b rel. TMS.

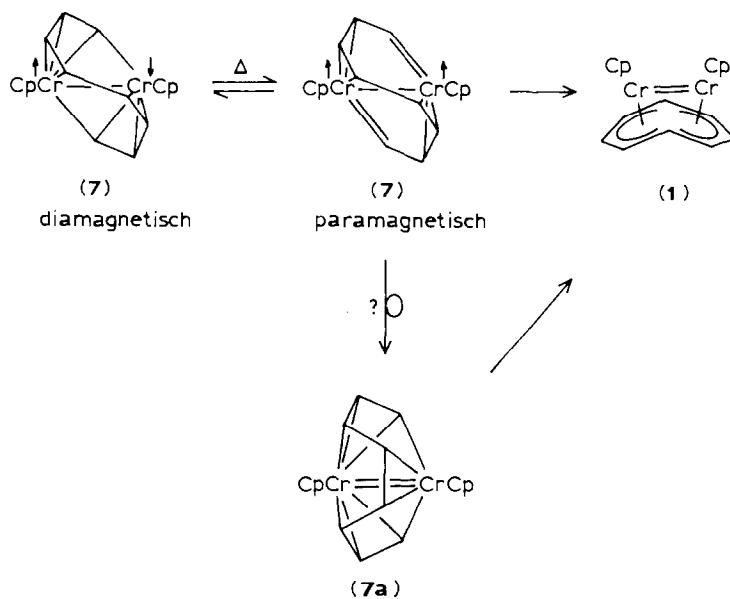
a_i ist die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante des i -ten Protons, γ_e und γ_{H} sind die magnetogryischen Verhältnisse des Elektrons bzw. Protons, g repräsentiert den isotropen g -Faktor und S den Gesamtspin des paramagnetischen Zustandes. Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate lässt sich Gl. 5 den experimentellen Verschiebungen der einzelnen Protonensorten anpassen (siehe Fig. 2). Die sehr gute Übereinstimmung der energetischen Parameter ΔH und ΔS , die für alle Protonensorten unabhängig ermittelt wurden, bestätigt die Anwendbarkeit von Gl. 5 auf das Temperaturverhalten von **7**. Die C_i -Werte in Tab. 3 stehen für den präexponentiellen Faktor aus Gl. 6:

$$C_i = a_i \gamma_e g \beta (S + 1) / \gamma_{\text{H}} 6k$$

Neben den Naturkonstanten sind bis auf a_i die übrigen Grössen in C_i molekulspezifische Konstanten, so dass unterschiedliche C_i -Werte nur die verschiedenen Hyperfeinkopplungskonstanten a_i der einzelnen Protonensorten widerspiegeln, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Positionen im Komplex auch zu erwarten sind. Die Tieffeldverschiebung der Resonanzsignale dokumentiert eine positive Spindichte auf den Protonen im paramagnetisch angeregten Zustand und steht damit im Einklang mit Ergebnissen von anderen radikalischen Organometallchromkomplexen mit π -koordinierten Oligoolefinen [17] (s.a. unten).

Aufgrund des Ausmasses der paramagnetisch induzierten Tieffeldverschiebung nimmt die Spindichte auf den Protonen in der Reihenfolge H(1.8) \gg H(3.6) \approx H(4.5) $>$ H(Cp) \gg H(2.7) ab. Nahezu ohne Einfluss bleibt der Paramagnetismus auf die Verschiebung von H(2.7). Verantwortlich dafür mögen unterschiedliche Spinübertragungsmechanismen sein. Zum einen sollte man für H(2.7) eine ähnliche, positive Spindichte wie für H(Cp) und H(3–6) erwarten, die im wesentlichen durch direkte Spindelokalisation vom Metallzentrum auf die Protonen metallgebundener π -Ligandteile übertragen wird [17b,18]. Zum anderen befinden sich die Protonen H(2.7) in unmittelbarer Nachbarschaft zu den terminalen carbenoiden C-Atomen, die aufgrund ihrer σ -Bindung zum Metall erwartungsgemäss die höchste Spindichte im C_8 -Gerüst tragen und deren Protonen H(1.8) deshalb die stärkste paramagnetische Verschiebung erfahren. Von hier aus könnte eine zusätzliche, aber negative Spindichte auf H(2.7) übertragen werden, so dass die effektive Spindichte nahezu eliminiert wird [19*].

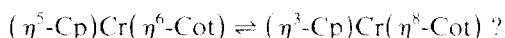
Die positive Enthalpiedifferenz ΔH zwischen dem Singulett- und dem angeregten paramagnetischen Zustand zeigt, dass in Lösung der Singulett-Zustand der thermodynamisch stabilere Zustand ist, wobei der Betrag von ΔH in der Grössenordnung anderer mehrkerniger Organometallkomplexe liegt, die ohne wesentliche Strukturänderung thermisch in den Triplettzustand angeregt werden können [21,22]. Die Annahme, dass auch in **7** durch thermische Anregung zwei Elektronen entpaart werden, erscheint ebenfalls sinnvoll. In **7** beträgt der Metall–Metallbindungsabstand 265.6(1) pm [10] und ist damit sogar geringfügig grösser als im entsprechenden Mo-Komplex **11**, dessen Mo,Mo-Abstand 263.5(1) pm misst [23] und im üblichen Bereich einer Mo,Mo-Doppelbindung liegt [24] (vergl. hierzu auch Ref. 25* und 26*). Unter Berücksichtigung des thermisch anregbaren, paramagnetischen Zustandes in **7** lässt sich die Cr,Cr-Wechselwirkung dahingehend deuten, dass eine "effektive" Metall–Metalleinfachbindung vorliegt und die zwei auf den Metallzentren verbleibenden einsamen Elektronen antiferromagnetisch gekoppelt sind. Nimmt man – wie bereits vermutet – eine Spinpaarung über die verbrückenden, terminalen Atome C(1,8) der C_8 -Kette an [10], dann liegt nahe, dass mit der Besetzung des paramagnetischen Zustandes für **7** in Lösung die verbrückende Funktion von C(1,8) wegfällt. Eine Folge davon wäre eine erhöhte Flexibilität in der $(Cr_2-\mu-C_8H_8)$ -Einheit, die mit der Entropiezunahme ΔS im Einklang steht, die mit Hilfe der Anpassung nach Gl. 5 gefunden wurde. Allein aufgrund der Änderung des Spinzustandes von $S=0$ nach $S=1$ wäre nur eine Entropieänderung von $\Delta S = R \ln 3 = 9.13 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ zu erwarten [27*]. Dagegen beträgt ΔS aus dem Experiment $31.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Dieser zusätzliche Entropieanstieg ist im wesentlichen auf eine Zunahme intramolekularer Schwingungsfreiheitsgrade zurückzuführen [27b,28]. Vermutlich schafft diese gegenüber dem diamagnetischen Grundzustand erhöhte



Schema 1

Flexibilität des paramagnetischen Zustandes erst die Voraussetzung für eine sich anschließende Ringschlussreaktion. In der Diskussion um den Mechanismus zur Cyclisierung des C_8 -Liganden muss auch eine zum Mo-Komplex **12** analoge Struktur (**7a**, Schema 1) berücksichtigt werden, da diese eine günstigere strukturelle Ausgangslage zur Ringschlussreaktion bietet, denn die Strukturdaten von **12** zeigen sowohl einen geringeren Metall-Metall- als auch nichtbindenden C(1),C(8)-Abstand im Vergleich zu **11** [23]. Der enge Zusammenhang zwischen dem flexiblen paramagnetischen Zustand in **7** und der Ringschlussreaktion zu **1** wird auch durch die rein diamagnetische Natur des strukturanalogen Mo-Komplexes **11** gestützt, der weder ein dynamisches Verhalten in NMR-Experimenten zeigt, noch Hinweise auf eine thermisch induzierte Cyclisierung der C_8 -Kette liefert [13,14].

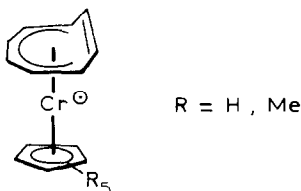
Eine ganz andere Art der Moleküldynamik wurde für den einkernigen paramagnetischen Komplex CrCrCot (**5**) vorgeschlagen, der als Nebenprodukt in der Synthese von **7** anfällt (s.o.). Aufgrund früherer ^1H -NMR-Befunde über **5** wurde als dynamischer Prozess eine Änderung der Haptizität des Cot- sowie Cp-Liganden vermutet (Schema 2) [9]:



Schema 2

Die Fragen waren, lässt sich dieses Gleichgewicht spektroskopisch bestätigen und wie beeinflusst die Pentamethylierung des Cp-Liganden diese Dynamik? Wirkt sich der häufig beobachtete induktive Effekt des Cp * -Liganden auch auf die Bindung des Cot-Liganden zum Metall aus?

Aus der Analyse der ESR-Spektren flüssiger Lösungen von **5** und **6** ergibt sich ein Satz zu fünf äquivalenten Protonen für **5** resp. fünfzehn für **6**. Die Hyperfeinstruktur der fünfzehn äquivalenten Protonen in **6** ist zwar in den experimentellen Spektren nicht mehr aufgelöst, die dazugehörige Spektrensimulation mit der gleichen Linienbreite durchgeführt, wie sie auch für die Berechnung der Spektren von **5** verwendet wurde, liefert unter Einbeziehung einer Hyperfeinkopplungskonstanten von $|a(^1\text{H})| = 0.023$ mT zwanglos eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment (s. Fig. 4). Erwartungsgemäss fällt der Betrag der Hyperfeinkopplung der Methylprotonen aufgrund ihrer β -Stellung im Cp * -Liganden um etwa eine Grössenordnung kleiner als für die α -Protonen des Cp-Liganden in **5** aus: $|a(^1\text{H})| = 0.18$ mT. Die rechnerische Anpassung zu den ESR-Spektren flüssiger Lösungen von **5** als auch **6** bestätigt weiterhin die paarweise Äquivalenz von vier Protonensätzen, die nur dem Cot-Ring zugeordnet werden können: drei der $a(^1\text{H})$ -Werte des Cot-Liganden entsprechen in ihren Beträgen den Werten, die in 17VE-Sandwichverbindungen des Chroms für Protonen η^6 -metallgebundener Ligandteile gefunden werden (vergl. **9** und **10** in Tab. 2), während eine vierte mit $|a(^1\text{H})| = 0.060$ mT sehr viel kleiner ausfällt. Diese Kopplung kann allerdings für **6** wiederum nur indirekt über die Spektrensimulation gewonnen werden, während sie für **5** unmittelbar aus dem Spektrum abgelesen werden kann. Bereits die IR-Untersuchungen an **5** [9] und **6** (s.o.) haben das Vorliegen einer freien Doppelbindung nachgewiesen, so dass unter Berücksichtigung der Äquivalenz der Cp-Protonen diese kleinen Kopplungskonstanten nur den zwei Protonen H(7,8) der nichtkomplexierten Doppelbindung des Cot-Liganden zugeschrieben werden können. Daher folgt laut ESR-Untersuchung für die Molekülstruktur von **5** und **6** ein η^5 -gebundener Cp- und ein η^6 -gebundener Cot-Ligand mit fixierter Haptizität:



Neben den vergleichbaren $a(^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten der metallgebundenen Ligandteile existieren zwischen **5** und **6** sowie dem η^5 -Cyclopentadienyl- η^6 -Cyclopolylefinkomplex **10** sehr ähnliche $a(^{53}\text{Cr})$ -Kopplungen, so dass auf eine enge strukturelle wie auch elektronische Verwandtschaft zwischen diesen geschlossen werden kann [11]. Bestätigt wird diese Verwandtschaft durch die axiale Symmetrie des g -Tensors von **5** und **6**, den man aus ihren glasartig erstarrten Lösungen erhält, sowie deren Anisotropie und durch den Betrag der anisotropen Hyperfeinkopplungskonstante $A_{\perp}(^{53}\text{Cr})$ (s. Tab. 2 und Fig. 5).

Diese Befunde berechtigen zur Annahme, dass in **5** und **6** ebenso wie in **9** und **10** das ungepaarte Elektron im wesentlichen Metall- (d_{z^2}) -Charakter besitzt und die Spinübertragung auf die Protonen der komplexgebundenen π -Liganden hauptsächlich über eine direkte Delokalisation vom Metallzentrum in die C,H- σ -Bindung erfolgt [18]. Demnach sollten die Beträge der $a(^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten umso kleiner werden, je weiter das koppelnde Proton vom paramagnetischen Zentrum entfernt ist. Da weder von **5** noch von **6** die Molekülstruktur aus einer Einkristallstrukturanalyse gewonnen werden konnte, wurde die Geometrie der CotMo-Einheit des Tricarbonyl- η^6 -cyclooctatetraenkomplexes $(\eta^6\text{-Cot})\text{Mo}(\text{CO})_3$ (**15**) [29] für das CotCr-Fragment zugrunde gelegt. Die Unterschiede in den Cr,H-Abständen werden dann durch die verschiedenen Mo,C-Abstände repräsentiert. Tatsächlich ergibt sich aufgrund dieser Zuordnung eine reziproke Abhängigkeit zwischen den Mo,C-Abständen in **15** und den entsprechenden $a(^1\text{H})$ -Hyperfeinkopplungskonstanten (vergleiche auch Ref. 11a).

Mit Ausnahme der Protonen in 1,6-Stellung beobachtet man keine Änderung der Cot-Protonenhyperfeinkopplung beim Wechsel von **5** nach **6**. Dagegen steigt die Hyperfeinkopplung für H(1,6) von $|a(^1\text{H})| = 0.325$ mT in **5** geringfügig auf 0.350 mT in **6** an, während sich im gleichen Zuge die isotrope Hyperfeinwechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem ^{53}Cr -Kern etwas verringert. Der geringe Einfluss, den die Permethylierung des Cp-Liganden auf die Hyperfeinkopplungskonstanten ausübt, lässt sich leicht durch die Natur des halbbesetzten MOs (SOMO) in **5** bzw. **6** erklären: in $\text{Cr}(d^5)$ -Sandwichkomplexen besitzt das SOMO nahezu ausschliesslich nichtbindenden Metall- (d_{z^2}) -Charakter [18], so dass der induktive Effekt des Cp^* -Liganden das ungepaarte Elektron nur sehr wenig beeinflussen kann. Entsprechend schwach wird dieser Effekt in der Spinübertragung vom SOMO auf den Cot-Liganden spürbar (s.a. Ref. 30).

Diese Ergebnisse decken sich mit denen einer kürzlich erschienenen ^{59}Co -NQR-spektroskopischen Untersuchung an CpCo-Komplexen, aus der hervorgeht, dass die im Vergleich zu Cp erhöhte Donorfähigkeit des Cp^* -Liganden sich durchaus nur schwach auf das Zentralmetall auswirken kann [31a]. Diese Resultate stehen im deutlichen Gegensatz zu Fällen, in denen beim Übergang von Cp zu Cp^* markante Änderungen in den elektronischen Eigenschaften beobachtet werden [31].

Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse gelöster Proben von **5** und **6** ergänzen das Bild, das sich uns aus den ESR-Untersuchungen bietet. Obwohl sich die gleichzeitige ESR- und NMR-Detektion von Resonanzsignalen aufgrund der unterschiedlichen Erfordernisse für die Elektronenspin-Relaxationszeit in der Regel ausschliessen [32], ist unter bestimmten Voraussetzungen möglich, sowohl die ESR-Hyperfeinaufspaltung als auch die NMR-Signale von radikalischen Lösungen zu beobachten. Dieser Fall kann dann eintreten, wenn man einerseits mit möglichst hochkonzentrierten Lösungen für die NMR-Messungen arbeitet, um die Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeit zu verkürzen, und andererseits die untersuchten Kerne eine hinreichend kleine Hyperfeinkopplungskonstante aufweisen, da die NMR-Linienbreite vom Quadrat der entsprechenden Hyperfeinkopplungskonstanten abhängt [33]. Diese Bedingungen sind offenbar für bestimmte Protonensorten in **5** und **6** erfüllt. Die Verschiebung δ_{para} von Protonensignalen paramagnetischer Verbindungen wird zum einen durch den Fermi-Kontakt $(\Delta\nu/\nu)_c$ bestimmt, der die Abhängigkeit der Verschiebung von der dazugehörigen Hyperfeinkopplungskonstante $a(^1\text{H})$ enthält, sowie durch einen Term $(\Delta\nu/\nu)_d$, der die dipolare Wechselwirkung zwischen dem beobachteten Proton und den ungepaarten Elektronen berücksichtigt (Gl. 7) [34].

$$\begin{aligned} \delta_{\text{para}} &= \left(\frac{\Delta\nu}{\nu} \right)_c + \left(\frac{\Delta\nu}{\nu} \right)_d \\ &= a(^1\text{H}) \frac{\gamma_e}{\gamma_{\text{H}}} \frac{g\beta S(S+1)}{6SkT} + \frac{(3 \cos^2\theta - 1)}{r^3} (g_{\parallel} - g_{\perp})(g_{\parallel} + 2g_{\perp}) \frac{\beta^2 S(S+1)}{27kT} \end{aligned} \quad (7)$$

Die Symbole γ , g , β , k und S haben die übliche Bedeutung (s.o.). Aufgrund der geringen g -Anisotropie sowohl in **5** und **6** als auch in anderen paramagnetischen $\text{Cr}(d^5)$ -Sandwichkomplexen kann für diese der dipolare Term $(\Delta\nu/\nu)_d$ vernachlässigt werden [35*], so dass die paramagnetische Verschiebung δ_{para} für Komplexe mit einem ungepaarten Elektron bei gegebener Temperatur nur noch von der Hyperfeinkopplungskonstante $a(^1\text{H})$ abhängt ($g = 1.989$, $a(^1\text{H})$ in mT, $S = 1/2$):

$$\delta_{\text{para}} = a(^1\text{H}) \cdot \frac{21.99 \times 10^4}{T} \quad (8)$$

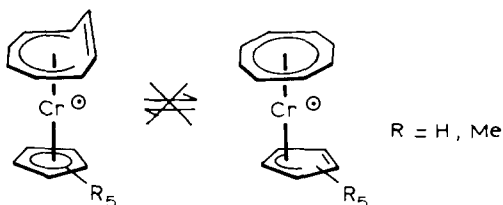
Die Anwendbarkeit von Gl. 8 auf **5** und **6** wird durch die lineare Beziehung zwischen der chemischen Verschiebung und der reziproken Temperatur dokumentiert, wie sie sich in Fig. 7 darstellt. Damit lassen sich die gesuchten Hyperfeinkopplungskonstanten $a(^1\text{H})$ sowohl aus den Steigungen der Geraden in Fig. 7 [35b*] als auch unmittelbar aus einer einzelnen ^1H -NMR-Messung unter einer bestimmten Temperatur berechnen (s. Tab. 2). Die Beträge der so ermittelten $a(^1\text{H})$ -Werte stimmen recht gut mit den ESR-spektroskopisch gefundenen Daten überein und erlauben deshalb eine eindeutige Zuordnung der Cp-Protonen zu dem Tieffeld- und der olefinischen Protonen des Cot-Liganden zu dem Hochfeldsignal. Als zusätzliche Information gewinnt man aus der Richtung der NMR-Verschiebung das Vorzeichen der Hyperfeinkopplungskonstanten (s. Tab. 2), so dass durch die Zuordnung des tieffeldverschobenen Signales bei $\delta(323 \text{ K}) = +130 \text{ ppm}$ zu den Cp-Protonen in **5** nicht nur der Betrag, sondern auch das Vorzeichen mit Daten der

Cp-Protonen in $(\eta^5\text{-Cp})\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ (**9**) einhergeht [11b], ein weiterer Hinweis auf die enge Beziehung zwischen den hier untersuchten Cot-Komplexen und anderen paramagnetischen $\text{Cr}(d^5)$ -Komplexen wie **9**. Die getroffene Zuordnung der Signale deckt sich ebenfalls mit ihrem Integralverhältnis von etwa 4/2 [36*] und wird ausserdem durch den Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **5** und **6** bestätigt: wegen der Methylsubstitution des Cp-Ringes ist im Spektrum von **6** für den Bereich um $\delta = +130$ ppm keine Absorption mehr zu erkennen, einzig die Me-Protonen liefern ein Signal bei $\delta(323\text{K}) = -13.4$ ppm. Die aus dieser Verschiebung errechnete Hyperfeinkopplungskonstante $a(^1\text{H}) = -0.020$ mT liegt in der Grössenordnung, wie sie für andere β -ständige Protonen paramagnetischer Cr-Sandwichkomplexe gefunden werden [17b,30]. Dass für die nichtkomplexgebundenen Olefinprotonen H(7,8) im NMR-Spektrum von **6** kein Signal gefunden wird, mag an dem ungünstigen Intensitätsverhältnis von 15/2 zwischen den Me- und Olefinprotonen liegen sowie an der doch recht grossen Linienbreite des Me-Signals.

Ebenfalls nicht zu beobachten sind die Signale der Cot-Protonen H(1)–H(6) des metallgebundenen Ligandteiles in den ^1H -NMR-Spektren von **5** und **6**. Ein Vergleich der Linienbreiten $\Delta\nu_{1/2}$ der Signale von H(7,8) sowie der Cp-Protonen zeigt, dass sie sich annähernd wie die Quadrate der entsprechenden Hyperfeinkopplungskonstanten verhalten (s. Tab. 2), eine Gesetzmässigkeit, die im Falle einer reinen Kontaktverschiebung gefordert wird [33]. Extrapoliert man diese Abhängigkeit der Linienbreite von $a(^1\text{H})$ auf die Resonanzsignale der Cot-Protonen H(1)–H(6), so sind Linienbreiten von 80–160 kHz zu erwarten, die im NMR-Spektrum dann nicht mehr aufgelöst werden können.

Obwohl die NMR-Signale der Protonen H(2)–H(7) nicht mehr zu beobachten sind, also das sichere Indiz für die Vorzeichenwahl ihrer Hyperfeinkopplungskonstanten fehlt, können wir aufgrund der engen strukturellen sowie elektronischen Verwandtschaft zwischen den $(\eta^5\text{-Cp})(\eta^6\text{-Cot})$ -Chrom- und anderen $\text{Cr}(d^5)$ -Sandwichkomplexen für H(1–6) zu Recht positive $a(^1\text{H})$ -Werte annehmen, denn die dominierende Spinübertragung auf Protonen metallgebundener Ligandteile in solchen d^5 -Sandwichkomplexen erfolgt über eine direkte Spindelokalisation in die C,H- σ -Bindung [11b,17b,18]. Die hervorragende Übereinstimmung der ^1H -NMR-Resultate mit den ESR-Befunden beweist eindeutig, dass auf der Zeitskala der hier verwendeten spektroskopischen Methoden keine Molekülfluktuation in **5** wie auch in **6** erfolgt, die Haptizität des Cp- und des Cot-Liganden bleibt fixiert (Schema 3).

Ein Zahlenbeispiel soll verdeutlichen, welche Konsequenzen für die NMR-Verschiebung der Cot-Protonen im Falle ihrer Äquilibrierung zu erwarten wären: Wenn eine schnelle Molekülfluktuation gemäss Schema 2 ablief, müsste eine



Schema 3

mittlere Hyperfeinkopplungskonstante für die Cot-Protonen von $\bar{a}(^1\text{H}) = 0.318$ mT vorliegen, die aufgrund der Gültigkeit von Gl. 8 zu einer $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebung nach tiefem Feld von $\delta(323\text{ K}) = +216$ ppm Anlass gäbe. Die Identifizierung einer fixierten η^6 -Struktur des Cot-Liganden in **5** wie in **6** steht sowohl mit $^1\text{H-NMR}$ -Resultaten der diamagnetischen η^6 -Cot-Komplexe $(\eta^5\text{-Cp})\text{Mn}(\eta^6\text{-Cot})$ [37] und $(\eta^5\text{-Cp})\text{Ru}(\eta^6\text{-Cot})\text{PF}_6$ [38] im Einklang, für deren Cot-Liganden vier verschiedene $^1\text{H-Resonanzsignale}$ gefunden werden, als auch mit theoretischen Ergebnissen, nach denen eine sigmatrope Umlagerung in η^6 -gebundenen Cot-Liganden im Gegensatz zu η^4 -Cot-Komplexen symmetrieverboten ist [39].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mit der üblichen Schlenk-Technik durchgeführt. TMEDA wurde über Na/Benzophenon, THF über K/Benzophenon, Toluol und Mesitylen über Na durch mehrtägiges Kochen am Rückfluss unter N_2 -Atmosphäre absolutiert. $\text{CrCl}_2(\text{THF})$, Cp^*H und LiCp^* wurden nach Literaturvorschrift hergestellt [40–42]. Für IR-Messungen wurden Nujol-Verreibungen auf KBr-Platten angefertigt, die am Perkin–Elmer 457 IR-Spektrometer vermessen wurden. Massenspektren wurden mit Hilfe der Elektronenstossionisationsmethode (70 eV) am CH 7 (Varian Instruments) erhalten. Die C, H-Analysen wurden von der analytischen Abteilung im Hause vorgenommen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Messungen wurden mit einem 200 und 400 MHz-NMR-Spektrometer (Fa. Bruker) an Lösungen mit Toluol- d_8 (Deuterierungsgrad 99%, Fa. Merck) und Cumol- d_{12} (Deuterierungsgrad 99,6%, Fa. A. Hempel) durchgeführt und die ESR-Untersuchungen am X-Band-Spektrometer EI 12 (Varian Instruments). Die g -Faktorbestimmung der Radikalkomplexe erfolgte entweder direkt durch Magnetfeld- und Frequenzmessung oder gegen DPPH ($g = 2.0037(2)$).

Darstellung von $(\text{CpCr})_2\text{-}\mu\text{-C}_8\text{H}_8$ (**7**)

3.62 g (18.5 mmol) CrCl_2 (THF) werden unter Zusatz von 2.8 ml (18.5 mmol) Bis(*N,N*-dimethylamino)ethan (TMEDA) in 100 ml THF 1 h am Rückfluss gerührt. Es entsteht ein leuchtend hellblauer Niederschlag von $[\text{CrCl}(\mu\text{-Cl})\text{TMEDA}]_2$ [8]. Man kühlt die Reaktionssuspension auf -78°C ab, gibt langsam 50 ml einer Lösung von 9.25 mmol K_3Cot in THF zu. Nach 1 h erhält man eine tiefrote Lösung, zu der man 50 ml einer Lösung von 1.66 g (18.5 mmol) NaCp in THF tropft. Man lässt ca. 2 h bei -78°C nachrühren, über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 1 h unter Rückfluss. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Reaktionsrückstand 8 h im Hochvakuum ($p \cdot 10^{-4}$ mbar) auf $+60^\circ\text{C}$ erwärmt. Man erhält 150 mg CpCrCot (**5**) (3.7%) als Sublimat, das IR-, $^1\text{H-NMR}$ -, ESR-spektroskopisch und über EI-MS nachgewiesen wird (vergl. Ref. 9). Der Reaktionsrückstand wird mit heissem Hexan erschöpfend extrahiert. Nach Abkühlen des Extraktes auf -30°C können nach drei Tagen 1.43 g (45.7%) **7** isoliert werden. Die Charakterisierung von **7** erfolgt NMR-spektroskopisch in Toluol- d_8 als Solvens (vergl. Ref. 18).

Thermolyse von **7**

2 g (5.95 mmol) **7** werden in 150 ml Mesitylen auf 150°C erwärmt und 170 h gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit $70\text{--}80^\circ\text{C}$ heissem Toluol extrahiert. Der Extrakt wird stufenweise auf -80°C abgekühlt und

das Kristallisat nach 2 weiteren Tagen isoliert. Ausbeute (nicht optimiert) **1**: 1.1 g (55%). Die Identifizierung erfolgt mittels $^1\text{H-NMR}$ in Toluol- d_8 und über EI-MS (vergl. Ref. 3). Zur Kontrolle des Reaktionsablaufes wird die NMR-Probe einer Lösung von **7** in Toluol- d_8 , die unter Hochvakuum abgeschmolzen wurde, denselben Reaktionsbedingungen unterworfen. Durch $^1\text{H-NMR}$ -Messungen in bestimmten Intervallen (s. Fig. 1) kann die Thermolysereaktion verfolgt werden.

Darstellung von Cp^*CrCot (**6**)

3.32 g (17 mmol) $\text{CrCl}_2(\text{THF})$ wurden mit 2.56 ml TMEDA in 80 ml THF 1 h unter Rückfluss gerührt. Man kühlt auf -60°C ab und fügt 50 ml einer Suspension zu 2.41 g (17 mmol) LiCp^* in THF zu. Nach 12 h werden bei -60°C 80 ml einer THF-Lösung mit 8.5 mmol K_2Cot und 8.5 mmol Cot zugetropft. Man lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen (2 d) und kocht 2 h am Rückfluss. Die Reaktionslösung wird zur Trockne eingeeengt, der schwarze Rückstand mit ca. 800 ml Hexan extrahiert und der Hexanextrakt über 3 cm silanisiertes Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird auf 200 ml eingeeengt und auf -78°C abgekühlt. Es fällt ein grünbraunes, extrem luftempfindliches Kristallisat aus. Ausbeute: 1.75 g $\hat{=}$ 35.4%. Fp. $> 180^\circ\text{C}$; in einer geschlossenen Schmelzpunktkapillare setzt bei $T \geq 160^\circ\text{C}$ Sublimation ein, die im kälteren Bereich zur Abscheidung goldbraun glänzender Kristallfitter führt. Gef.: C, 74.55; H, 8.01. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{Cr}$ ber.: C, 74.20; H, 7.96%.

6 wird auch isoliert, wenn $\text{CrCl}_2(\text{THF})$, LiCp^* und K_2Cot im Verhältnis 2/2/1 eingesetzt werden, und man dann entsprechend der Synthese von **7** (s.o.) verfährt oder die Reaktions- und Aufarbeitungstemperatur unterhalb von $+10^\circ\text{C}$ hält. Die Ausbeuten liegen dann zwischen 10 und 20%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung mit Sachmitteln und der Fa. BASF für die grosszügige Spende an Cyclooctatetraen. Dank gebührt ebenfalls Herrn Dr. F. Bär für die Bereitstellung der ESR-Simulationsprogramme sowie Herrn Dipl. Chem. F. Hahn für das least-squares Programm.

Literatur

- 1 J. Heck, *J. Organomet. Chem.*, 311 (1986) C5.
- 2 (a) G. Wilke in M. Tsutsui (Hrsg.), *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Vol. 3, Plenum, New York, 1979, S. 1; (b) R. Goddard und C. Krüger in P. Coppens, G. Hall (Hrsg.), *Electron Distributions and the Chemical Bond*, Plenum, New York, 1982, S. 297.
- 3 Ch. Elschenbroich, J. Heck, W. Massa, und R. Schmidt, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 319.
- 4 Ch. Elschenbroich, J. Heck, W. Massa und R. Schmidt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2905.
- 5 (a) J. Edwin, W.E. Geiger und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3052; (b) J.H. Bieri, T. Egolf, W. von Philipsborn, U. Piantini, R. Prewo, U. Ruppel und A. Salzer, *Organometallics*, 5 (1986) 2413; (c) W. Siebert, persönl. Mitteilung.
- 6 J.W. Lauher, M. Elian, R.H. Summerville und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3219.
- 7 A.W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.-J. Kraus und C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5479.
- 8 B. Bachmann, J. Heck, W. Massa und J. Pebler, Publikation in Vorbereitung.
- 9 J. Müller und H. Menig, *J. Organomet. Chem.*, 96 (1975) 83.
- 10 W. Geibel, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger und R. Mynott, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 139.
- 11 (a) Ch. Elschenbroich, F. Gerson und F. Stohler, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6956; (b) Ch. Elschenbroich und F. Gerson, *J. Organomet. Chem.*, 49 (1973) 445.

- 12 R. Bucher, Dissertation ETH Zürich, Nr. 5946 (1977).
- 13 S.A.R. Knox, R.F.D. Standsfield, F.G.A. Stone, M.J. Winter und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 173; dort weitere Lit. zitate.
- 14 S.R. Finnimore, S.A.R. Knox und G.E. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1783; M. Green, N.C. Norman, A.G. Orpen und C.J. Schaverien, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2455.
- 15 R.H. Holm und C.J. Hawkins in G.N. LaMar, W.DeW. Horrocks, Jr. und R.H. Holm (Hrsg.), *NMR of Paramagnetic Molecules: Principles and Applications*, Academic Press, New York, 1973, S. 243ff.
- 16 In Anlehnung an die Konvention, dass Tieffeldverschiebungen in der NMR-Spektroskopie als positiv bezeichnet werden, wurde das negative Vorzeichen aus der ursprünglichen Gleichung weggelassen (vergl. Ref. 15).
- 17 (a) J. Müller, W. Holzinger und F.H. Köhler, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1222; (b) M.F. Rettig in G.N. LaMar, W.DeW. Horrocks, Jr. und R.H. Holm (Hrsg.), *NMR of Paramagnetic Molecules: Principles and Applications*, Academic Press, New York, 1973, S. 217ff.
- 18 D.W. Clack und W. Smith, *Inorg. Chim. Acta*, 20 (1976) 93.
- 19 Die besondere Bedeutung der β -Position für die Spinübertragung wird dadurch gekennzeichnet, dass in σ und π -gebundenen Aromaten- und Oligoolefinkomplexen ein Vorzeichenwechsel der Spindichte von der α - zur β -Position beobachtet wird [20].
- 20 (a) G.N. LaMar in G.N. LaMar, W.DeW. Horrocks, Jr. und R.H. Holm (Hrsg.), *NMR of Paramagnetic Molecules: Principles and Applications*, Academic Press, New York, 1973, S. 85ff; (b) F.H. Köhler, W. Prössdorf und U. Schubert, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4096.
- 21 B. Bachmann, Ph. Baltzer, F. Hahn und J. Heck, XIIth International Conference on Organometallic Chemistry, Wien 1985, Abstract S. 250.
- 22 W.L. Olson, A.M. Stacy und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7646.
- 23 A.M. Boileau, A.G. Orpen, R.F.D. Stansfield und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 186.
- 24 F.A. Cotton und R.A. Walton, *Multiple Bonds between Metal Atoms*, John Wiley and Sons, New York, 1982.
- 25 Hier zeichnet sich eine Ähnlichkeit zu den Komplexen vom Typ $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \mathbf{13}; \text{Mo}, \mathbf{14}$) ab, in denen der Cr,Cr-Bindungsabstand in **13** gleichfalls etwas länger als der Mo,Mo-Abstand in **14** ist [26a]. Diese Anomalie äussert sich für **13** darin, dass in unpolaren Lösungsmitteln bei höheren Temperaturen Tieffeldverschiebungen und Linienverbreiterungen in ¹H-NMR-Experimenten beobachtet werden. Für **14** bleiben die ¹H-NMR-Signale unter entsprechenden Bedingungen unverändert. Dieses ungewöhnliche Verhalten von **13** wird durch einen mit der Temperatur wachsenden Anteil monomerer, paramagnetischer $\text{CpCr}(\text{CO})_3$ -Teilchen hervorgerufen [26a-c].
- 26 (a) R.D. Adams, D.M. Collins und F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1086 und *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 749; (b) T. Madach und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1301 und *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 573; (c) Eine Studie zum temperaturabhängigen Verhalten der Cp-Protonenverschiebung von $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$ in Toluol ergab nach Gl. 5 für das Gleichgewicht $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2 \rightleftharpoons 2\text{CpCr}(\text{CO})_3$ folgende energetische Parameter: $\Delta H = 37.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S = 104.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Delta G(300 \text{ K}) 6.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. (J. Heck, Publikation in Vorbereitung).
- 27 (a) Aufgrund der geringen molekularen Symmetrie (C_2) kann eine Beteiligung von Orbitalentartung im angeregten paramagnetischen Zustand ausgeschlossen werden (s.b); (b) P. Gütllich, *Struct. Bonding* (Berlin), 44 (1981) 83.
- 28 M. Sorai, J. Ensling und P. Gütllich, *Chem. Phys.*, 18 (1976) 199; P. Gütllich, B.R. McGarvey und W. Kläui, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3704; D.R. Eaton, W.D. Phillips und D.J. Caldwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 397.
- 29 J.S. McKechnie und I.C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5927.
- 30 Ch. Elschenbroich, R. Möckel, U. Zenneck und A.W. Clack, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 83 (1979) 1008.
- 31 (a) E.J. Miller, S.J. Landon und T.B. Brill, *Organometallics*, 4 (1985) 533; (b) N. Hebedanz, F.H. Köhler, G. Müller und J. Riede, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3281.
- 32 H.J. Keller und K.E. Schwarzthans, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 227.
- 33 T.J. Swift in G.N. LaMar, W.DeW. Horrocks, Jr. und R.H. Holm (Hrsg.), *NMR of Paramagnetic Molecules: Principles and Applications*, Academic Press, New York, 1973, S. 53ff.
- 34 D.R. Eaton und W.D. Phillips, *Adv. Magn. Res.*, 1 (1965) 103; W.DeW. Horrocks, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3780; R.H. Holm, A. Chakravorty und G.O. Dudek, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 379.
- 35 (a) Mit einem für Cr-Sandwichverbindungen üblichen mittleren Cr,H-Abstand $r \approx 300 \text{ pm}$ beträgt der dipolare Anteil an δ_{para} weniger als 1 ppm (vergl. Ref. 11b). (b) Die Geradengleichungen für die

Verschiebungen der einzelnen Protonensorten lauten: $\delta_{\text{cp}(5)} = 37180 T^{-1} + 18.4$, $\delta_{\text{H}(7,8)(5)} = -11245 T^{-1} - 0.94$ und $\delta_{\text{Me}(6)} = -6790 T^{-1} + 7.66$. Entgegen Gl. 8 bleibt demnach für $T^{-1} \rightarrow 0$ ein Restwert $\delta \neq 0$. Zu dieser Problematik s. Ref. 35c. (c) W.D. Perry und R.S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2183.

- 36 Wegen der unterschiedlichen Kernspin-Relaxationszeiten sind die Integrale der Signale nur bedingt miteinander vergleichbar.
- 37 P.L. Pauson und J.A. Segal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 2387.
- 38 J.L. Schrenk und K.R. Mann, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 1906.
- 39 (a) B.E. Mann, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, Vol. 3, S. 89; (b) D.M.P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 31.
- 40 F.H. Köhler und W. Prößdorf, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 1026.
- 41 F.X. Kohl und P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 119.
- 42 U. Kölle und B. Fuss, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 743.