

Metall- π -Komplexe von Benzolderivaten

XXXIII *. Biphenylen als Ligand in dia- und paramagnetischen Sandwichkomplexen des Chroms **

Christoph Elschenbroich, Jörg Schneider, Werner Massa, Gerhard Baum
 und Heike Mellinghoff

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

(Eingegangen den 11. Mai 1988)

Abstract

The novel arene transition-metal complexes bis(η^6 -biphenylene)chromium (**3**) and (η^6 -biphenylene)(η^6 -benzene)chromium (**4**) are accessible via metal-atom ligand-vapor cocondensation. In contrast to sandwich complexes of naphthalene and of anthracene, the complexes of biphenylene are inert to substitution. As determined by X-ray diffraction, the ligands in crystalline **3** adopt the *syn*-conformation. Solid **3** is disordered in such a way that the two bis(η^6 -arene) coordination sites between eclipsed pairs of biphenylene ligands are occupied statistically by chromium atoms. The degree of double bond fixation in biphenylene is reduced upon η^6 -coordination. ^1H NMR coordination shifts $\Delta\delta(^1\text{H})$ were determined for **3** and **4**. Coordination-induced quenching of an alleged paratropic ring current in the central four-membered ring of biphenylene as a source for the coordination shift is deemed insignificant. In the ESR spectra of the radical cations **3**⁺ and **4**⁺, differences of the proton hyperfine coupling constants for symmetry-inequivalent protons are resolved which is unusual for (η^6 -arene)₂M(*d*⁵) species. This finding is rationalized in terms of the particularly large difference in spin density at the 1- and 2-positions in the ligand radical anion **1**⁻.

Zusammenfassung

Die neuen Aromaten-metall-Komplexe Bis(η^6 -biphenylen)chrom (**3**) und (η^6 -Biphenylen)(η^6 -benzol)chrom (**4**) sind mittels Metallatom-Ligand Cokondensation zugänglich. Im Gegensatz zu Sandwichkomplexen des Naphthalins und des

* Teil XXXII siehe Ref. 1

** Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

Anthracens sind die Komplexe des Biphenyls substitutionsinert. Gemäß einer Röntgenstrukturbestimmung realisiert **3** im Kristall die *syn*-Konformation der Liganden. **3** kristallisiert fehlgeordnet, indem die beiden Koordinationslücken zwischen Biphenylenpaaren statistisch mit Chromatomen besetzt sind. Die Bindungslängenalternanz im Biphenylen wird durch η^6 -Koordination vermindert. $^1\text{H-NMR}$ -Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta(^1\text{H})$ werden bestimmt, der Beitrag koordinationsbedingter Schwächung eines möglicherweise vorhandenen paratropen Ringstromes im zentralen Vierring wird als gering erachtet. In den ESR-Spektren der Radikalkationen **3**⁺ und **4**⁺ sind – für Bis(η^6 -aren)metall(d^5)-Komplexe ungewöhnlich – unterschiedliche ^1H -Hyperfeinkopplungen symmetrieinequivalenter Protonen aufgelöst. Dieser Befund wird unter Berücksichtigung der besonders stark differierenden Spindichtedifferenz in 1- und 2-Position des Ligandradikalanions **1**⁻ gedeutet.

Anellierte Arene als Liganden konnten – mit der Ausnahme von Bis(η^6 -naphthalin)ruthenium²⁺ [2] – bislang nur mittels Metallatom-Ligand-Cokondensation in Sandwichkomplexe eingeführt werden [3–6]. Als substanzklassenspezifische Merkmale lassen sich nach derzeitigem Kenntnisstand anführen:

Die Regioselektivität der Metallkoordination besteht in der Bevorzugung des Ringes mit dem höchsten Index lokaler Aromatizität, d. h., des Ringes, der beim Anschreiben aller Grenzstrukturen am häufigsten mit einem Elektronensextett erscheint. Dies ist jeweils der terminale, am geringsten anellierte Ring [7].

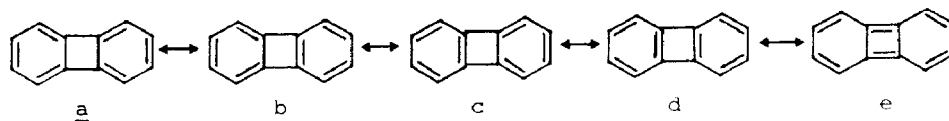
Bis(aren)metall-Komplexe linear anellierter Aromaten werden im nicht-koordinierten Ligandenbereich überaus leicht hydriert [2,5b].

Die Bindung linear anellierter Arene an Übergangsmetalle ist kinetisch labil [3,4a,5b].

Der letztere Aspekt hat präparative Anwendung gefunden indem Bis(η^6 -naphthalin)chrom(0) als Überträger für (η^6 -Naphthalin)chrom-Einheiten eingesetzt wurde [8,9].

Eine Sonderstellung nimmt in der Reihe der anellierten Aromaten das Biphenylen (**1**) ein. Strukturell ist an diesem Kohlenwasserstoff die beträchtliche Alternanz der C–C-Bindungslängen von Interesse [10], aus theoretischem Blickwinkel die Frage nach dem Gewicht von Grenzformen mit zentraler Cyclobutadienkonfiguration (**d**, **e**) bzw. [4]-Radialenkonfiguration (**a**) [11] und in spektroskopischer Hinsicht das Vorliegen von $4n -$ und $4n + 2$ π -Perimetern im selben Molekül, die via induzierter para- bzw. diamagnetischer Ringströme die $^1\text{H-NMR}$ Abschirmung prägen sollten [12].

Im Vergleich zu Naphthalin (**2**) zeigt Biphenylen ein umgekehrtes Muster der partiellen C–C-Doppelbindungsfixierung; während die von den Verknüpfungsstellen ausgehenden Bindungen der Benzolringe in Naphthalin lang sind, sind sie in Biphenylen kurz (siehe Fig. 1).



Die Grenzstruktur **a** des Biphenylens dürfte somit das größte Gewicht im Resonanzhybrid besitzen.

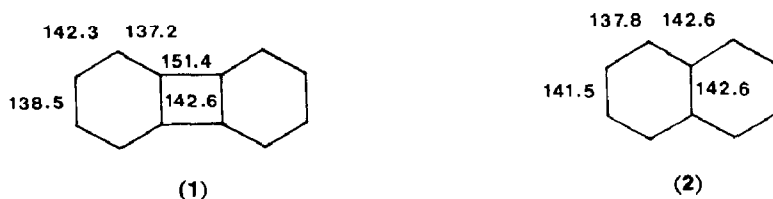
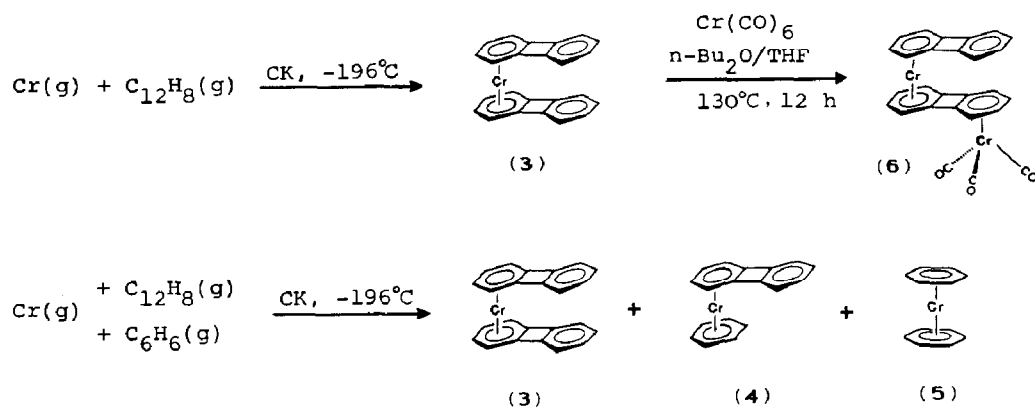


Fig. 1. Vergleich der C-C-Bindungslängen (pm) in Biphenylen (1) [10] und in Naphthalin (2) [13].

Nachdem ein Charakteristikum der Koordination sowohl von Fragmenten L_3Cr [14] als auch von $(Aren)Cr$ [4b,8,9] an Naphthalin die geringfügig exzentrische, in Richtung auf die Ringperipherie verschobene Bindung des Metalls ist, wollten wir untersuchen, welchen Einfluss die Umstimmung der Bindungsalternanz in Biphenylen auf die Geometrie der Metallkoordination und die Komplexlabilität ausübt. Wir haben daher die Verbindungen Bis(η^6 -biphenylen)chrom (3) und (η^6 -Biphenylen)(η^6 -benzol)chrom (4) dargestellt, 3 röntgenstrukturanalytisch charakterisiert und die Neutralkomplexe 3, 4 sowie die Radikalkationen 3^+ , 4^+ mittels magnetischer Resonanz studiert.

Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese der Verbindungen 3 und 4 gelingt durch Metallatom-Ligand Cokondensation. Im Falle der Dreikomponentenreaktion entstehen die Produkte 3, 4 und 5 im Verhältnis von etwa 5/5/3. Die neuen π -Komplexe 3 und 4 fallen als weinrote bzw. orangerote Materialien an, die sich überaus schlecht (3) bzw. mäßig gut (4) in organischen Solvenzien lösen. Für die thermische Stabilität spricht die Sublimierbarkeit bei 170–190 °C (3) bzw. 80–100 °C (4). Die solvolytische Stabilität, selbst der Kationen 3^+ und 4^+ steht im Gegensatz zu Bis(η^6 -aren)metall-Komplexen des Naphthalins, sie ermöglicht eine Komplex/Ligand-Trennung unter Ausnutzung des Redoxsystems Cr^0/Cr^I . Hinweise auf Bildung eines Zweikernkomplexes Bis- μ -(η^6 : η^6 -biphenylen)dichrom konnten wir bislang nicht entdecken, die Einführung einer $Cr(CO)_3$ -Gruppe zum Komplex 6 ist jedoch möglich. Die geringe Löslichkeit von 3 verhindert die Anwendung schonender Langzeitverfahren, etwa unter Einsatz von $(CO)_3Cr(NH_3)_3$ [15], mit dem Ziel der Synthese des Bis(tricarbonylchrom)-Adduktes von 3.



Kristallstruktur

Die für **3** ermittelte Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 2$), die ein Symmetriezentrum vorschreibt, schien zunächst für das Vorliegen des *anti*-Rotameren im Kristall zu sprechen. Bei der Lösung der Struktur ergab sich jedoch, daß molekulare Zentrosymmetrie durch Fehlordnung nur vorgetäuscht wird. Diese besteht wie im Falle des Bis(naphthalin)chroms [4b] darin, daß ekliptisch angeordnete Ligandpaare mit statistischer Besetzung der beiden Koordinationslücken durch Cr-Atome in das Gitter eingebaut werden. In Fig. 2 ist dies durch Wiedergabe zweier Zentralatome – mit und ohne Bindungslinien – angedeutet. Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Fehlordnung bewirkt, daß nur über beide Molekülhälften gemittelte Strukturparameter bestimmt werden können und sich die Geometrien von freiem und komplexiertem Ring nicht getrennt erfassen lassen.

Dennoch können grundsätzliche Aussagen zur Struktur von **3** getroffen werden. Für eine parallele Anordnung weitgehend ebener Biphenylenliganden spricht

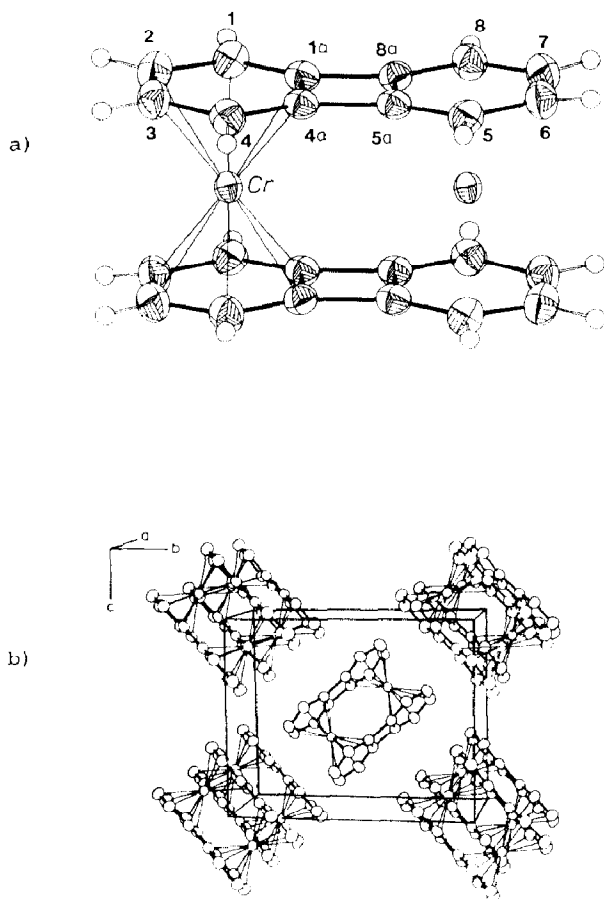


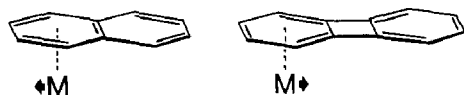
Fig. 2. (a) ORTEP-Zeichnung [25] eines fehlgeordneten Moleküls von Bis(η^6 -biphenylen)chrom (**3**) im Kristall. Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Die H-Atome sind durch Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt. (b) Elementarzelle von **3** mit angrenzenden Bereichen.

Tabelle 1

Bindungslängen (pm) und Winkel ($^{\circ}$) in 3

Cr–C(1)	223.9(5)	C(1)–C(2)	142.6(4)
Cr–C(1a)	217.1(3)	C(1)–C(1a)	137.0(4)
Cr–C(2)	222.1(7)	C(1a)–C(4a)	144.1(4)
Cr–C(3)	220.1(5)	C(1a)–C(8a)	150.0(4)
Cr–C(4)	220.1(3)	C(2)–C(3)	139.7(4)
Cr–C(4a)	215.0(3)	C(3)–C(4)	141.2(5)
Cr–C(5)	220.6(5)	C(4)–C(4a)	138.6(4)
Cr–C(5a)	216.6(4)	C(4a)–C(5a)	149.9(4)
Cr–C(6)	223.2(4)	C(5a)–C(5)	137.2(4)
Cr–C(7)	222.0(4)	C(5a)–C(8a)	144.2(4)
Cr–C(8)	220.6(5)	C(5)–C(6)	141.2(4)
Cr–C(8a)	215.6(6)	C(6)–C(7)	140.4(4)
		C(7)–C(8)	140.1(5)
Mittel Cr–C	219.7	C(8)–C(8a)	138.0(4)
C(1a)–C(1)–C(2)	116.3(5)	C(4a)–C(5a)–C(8a)	90.1(5)
C(1)–C(1a)–C(4a)	121.7(6)	C(8a)–C(5a)–C(5)	121.5(7)
C(4a)–C(1a)–C(8a)	90.1(5)	C(5a)–C(5)–C(6)	116.5(8)
C(1)–C(2)–C(3)	121.8(5)	C(5)–C(6)–C(7)	121.9(9)
C(2)–C(3)–C(4)	122.3(5)	C(6)–C(7)–C(8)	121.6(8)
C(3)–C(4)–C(4a)	115.7(6)	C(7)–C(8)–C(8a)	116.6(7)
C(4)–C(4a)–C(1a)	122.3(6)	C(8)–C(8a)–C(5a)	121.8(7)
C(1a)–C(4a)–C(5a)	89.9(5)	C(5a)–C(8a)–C(1a)	89.8(6)

einerseits die geringe Anweichung der C-Atome von einer gemeinsamen besten Ebene (max. 6.6 pm für C(3)), andererseits die Form der Schwingungsellipsoide, die nur für die äusseren C-Atome C(2,3,6,7) geringfügig vergrößert sind. Die Unterschiede zwischen freiem und komplexiertem Sandwich-Teil dürften also die Beträge der mittleren Auslenkung (max. 23 pm) nicht wesentlich überschreiten. Diese Annahme wird dadurch untermauert, daß sich selbst die H-Atome mit "normalen" isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinern ließen (U -Werte zwischen 0.03 und 0.09 \AA^2 , $d(\text{C-H})$ 91 bis 104 pm). Der Abstand der Ligand-Ebenen voneinander beträgt 338.2 pm. Ein Vergleich der C–C-Bindungsabstände freien und koordinierten Biphenylens zeigt, daß die Bindungsalternanz in letzterem vermindert, aber nicht völlig aufgehoben ist. Der auffälligste strukturelle Unterschied in der Koordination des Naphthalins und des Biphenylens an Chrom besteht in der entgegengerichteten Abweichung des Metalls von einer zentralen Lage über dem jeweiligen η^6 -gebundenen Ring: der Auslenkung in Richtung auf die Ligandperipherie, die für η^6 -Naphthalin typisch ist [4b,8,9,14], steht für η^6 -Biphenylen eine Verschiebung um 4 pm in Richtung auf die Ringverknüpfung gegenüber. Die Energetik der haptotropen Verschiebung von ML_3 -Fragmenten am Liganden Naphthalin wurde theoretisch analysiert [14e]; zur qualitativen Erklärung des entgegengerichteten Abweichens des Metalls von zentraler Lage genügt aber bereits die Berücksichtigung der jeweils dominierenden Grenzstrukturen der Liganden (vergl. die C–C Bindungslängen):



Diesem einfachen Bild liegt die Annahme einer Verschiebung des Metalls unter Wahrung der Molekülsymmetrie in Richtung auf einen Bereich höherer intra-Ligand- π -Bindungsordnung zu Grunde. Im Falle des Fragments (η^6 -Naphthalin)chrom kann die Fortsetzung dieser Verschiebung, bewirkt durch einen angreifenden Liganden L, zu einer Zwischenstufe (η^4 -Naphthalin)LCr führen, in welcher der nichtkoordinierte Sechsring seine volle Resonanzstabilisierung gewinnt. Die hohe Reaktivität des Bis(η^6 -naphthalin)chroms (**8**) in assoziativ aktivierten Substitutionen ist somit plausibel [3b]. Bis(η^6 -biphenylen)chrom (**3**) ist hingegen kinetisch inert: **3** wird bei Raumtemperatur von 2,2'-Bipyridyl, im Gegensatz zu **8** [4a], nicht angegriffen und das Radikalkation 3^+ ist in Methanol einige Tage stabil, während sich 8^+ binnen Minutenfrist zersetzt. Dieser Reaktivitätsunterschied erklärt sich aus der Tatsache, daß Biphenylen durch zwei weitgehend unabhängige 6π -Elektronensysteme zu beschreiben ist, die Eigenschaft der (η^6 -Biphenylen)metall-Einheit also derjenigen der Bindung eines monocyclischen Arens an ein Übergangsmetall ähneln sollte. Ein assoziativer Mechanismus der Ligandsubstitution würde hier in (η^4 -Aren)LCr eine energetisch ungünstige Zwischenstufe mit einer isolierten, nichtkoordinierten C=C-Doppelbindung erzeugen.

^1H - und ^{13}C -NMR-Daten

In Fig. 3 sind die ^1H -NMR Spektren des Liganden **1** sowie der Komplexe **3** und **4** gezeigt; die entsprechenden Daten sind in Tabelle 2 enthalten. Die Zuordnung der ^1H -NMR Signale von **4** erfolgte mit Hilfe eines long-range COSY-Experiments, welches Spin-Spin-Kopplung der Protonen mit δ 6.40 und δ 4.67 ppm, nicht aber der Protonen mit δ 6.58 und δ 4.39 ppm anzeigt. Somit bewirkt die Koordination an Chrom, wie bereits im Falle des Komplexes (η^6 -Biphenylen)(tricarbonyl)chrom (**7**) beobachtet [16], eine Inversion der relativen Abschirmung für α und β -Protonen im η^6 -Arenteil des Biphenylens. Wie für **7** sind die Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta(^1\text{H})$ auch für **3** und **4**, verglichen mit Komplexen monocyclischer aromatischer Liganden, relativ klein [Vergl. $\Delta\delta\text{H}(\mathbf{9})$ in **4**]. Im Falle des Tricarbonylchrom-Adduktes **7** wurde die ungewöhnlich geringe Koordinationsverschiebung dadurch gedeutet, daß eine koordinationsbedingte Reduktion des paratropen Beitrages des zentralen Vierrings die Schwächung der diatropen Komponente des koordinierten Sechsrings teilweise kompensiert [16]. Diese Interpretation steht mit folgenden Befunden in Widerspruch:

Die Schwächung eines paramagnetischen Ringstromes im mittleren Vierring von **3** und **4** sollte auch die Abschirmung der Protonen des freien Sechsrings modifizieren und dort beträchtliche Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta(^1\text{H}(5-8)) > 0$ erzeugen. Gefunden werden hingegen nur geringfügige $\Delta\delta(^1\text{H})$ -Werte sowohl positiven als auch negativen Vorzeichens. Analog verhält sich der η^6 -Biphenylkomplex **9**, für den paratrophe Beiträge nicht auftreten können. [Schema 1, $\delta(^1\text{H})$ -Werte der freien Liganden in Klammern].

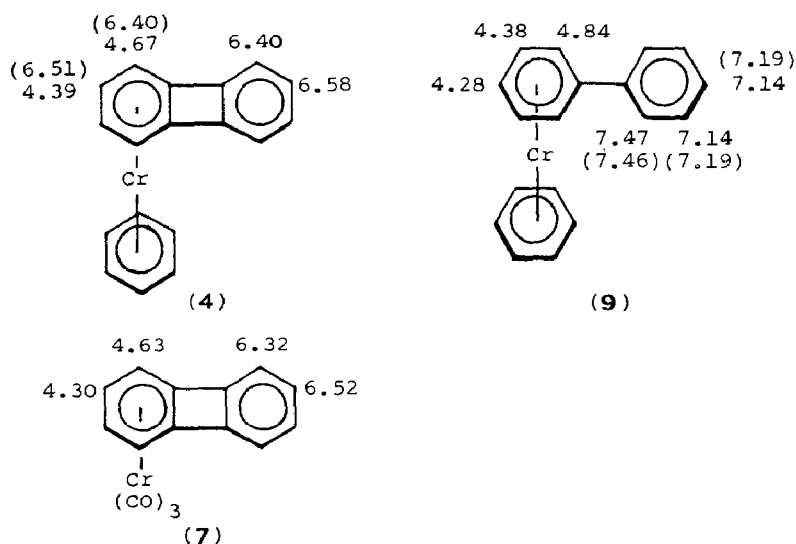
Angesichts der ausgeprägten Alternanz der C-C-Bindungslängen, die für die Dominanz der [4]-Radialen-Konfiguration über die Cyclobutadienkonfiguration spricht [10], ist die Ausbildung *anti*-aromatischen Charakters im zentralen Vierring mit begleitender paratroper Natur ohnehin wenig wahrscheinlich. Plausibler erscheint uns daher ein Ansatz, der die reduzierte Koordinationsverschiebung für Biphenylen nicht als Resultante zweier gegenläufiger Effekte, sondern als Ergebnis des bereits

Tabelle 2

¹H- und ¹³C-NMR Daten für Biphenylen (1), Bis(biphenylen)chrom (3), (Biphenylen)(benzol)chrom (4) und (Biphenylen)(tricarbonyl)chrom (7)^a

Verbindung	<i>i</i>	$\delta(^1\text{H}_i)$ (ppm)	$\Delta\delta(^1\text{H})$ (ppm)	<i>i, j</i>	$J(^1\text{H}_i-^1\text{H}_j)$ (Hz)	<i>i</i>	$\delta(^{13}\text{C}_i)$ (ppm)	$\Delta\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)	<i>i, j</i>	$J(^{13}\text{C}_i-^1\text{H}_j)$ (Hz)
1^b	1,4,5,8	6.40		1,2	6.86	1,4,5,8	117.6		1,1	163.3 ^c
	2,3,6,7	6.51		2,3	8.24	2,3,6,7	129.5		2,2	159.8
				1,3	0.77	1a,4a,5a,8a,	151.8		5,5	163.3
				1,4	1.00				6,6	159.8
3^b	1,4	4.37	-2.03	1,2	6.50	<i>d</i>				
	2,3	4.21	-2.30	2,3	5.30					
	5,8	6.30	-0.10	1,3	0.33					
	6,7	6.56	+0.06	1,4	0.00					
				5,6	7.35					
				6,7	6.99					
				5,7	0.60					
4^b	1,4	4.67	-1.73	1,2		1,4	73.0	-44.6	1,1	168.8
	2,3	4.39	-2.12	2,3		2,3	73.2	-56.3	2,2	166.0
	5,8	6.40	0.00	1,3		5,8	115.2	-2.4	5,5	
	6,7	6.58	+0.07	1,4		6,7	126.7	-2.8	6,6	
	9	4.04	-3.16	5,6		9	81.2	-46.8	9,9	168.2
				6,7		1a,4a	114.9	-36.9		
				5,7		5a,8a	151.8	0.0		
7	1,4	4.63	-1.77	1,2	6.01	1,4	88.4	-29.6	1,1	176 ^e
	2,3	4.30	-2.21	2,3	6.80	2,3	88.7	-40.3	2,2	174
	5,8	6.32	-0.08	1,3	0.71	5,8	119.6	+1.6	5,5	167
	6,7	6.52	+0.01	1,4	1.02	6,7	129.8	+0.8	6,6	162
				5,6	7.14	1a,4a	116.5	-35.8		
				6,7	7.98	5a,8a	148.3	-4.0		
			5,7	1.03						
			5,8	0.51						

^a Gegen internes TMS bei 320 K. ^b In C₆D₆. ^c Ref. 17. ^d ¹³C-NMR wegen geringer Löslichkeit nicht durchführbar. ^e Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ aus Ref. 16.



Schema 1

im freien Liganden verminderten diatropen Charakters deutet, der auf die Bindungslokalisation zurückzuführen ist. Im koordinierten Zustand hingegen sind – wie die ähnlichen Abschirmungen zeigen – Unterschiede der π -Elektronenverteilung zwischen Biphenylen und Biphenyl weitgehend ausgeglichen.

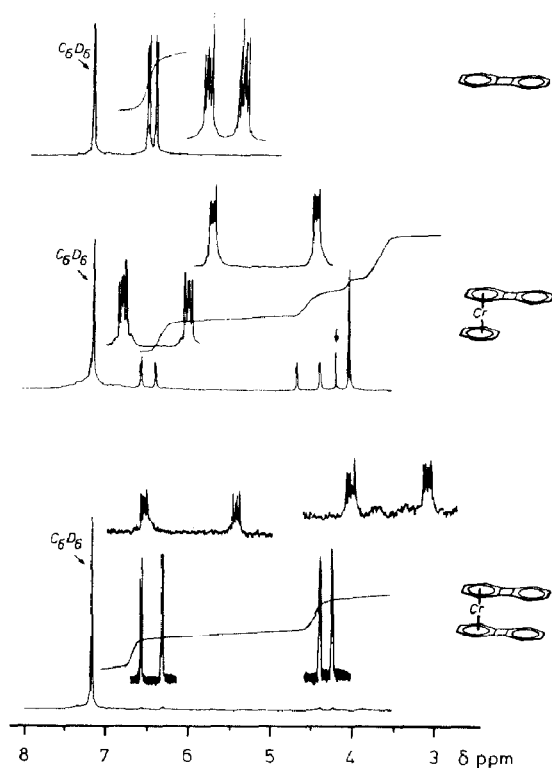


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz) des Liganden **1** und der Komplexe **3** und **4** (in C_6D_6 , 37°C). Das mit Pfeil gekennzeichnete Signal im Spektrum von **4** stammt von Bis(benzol)chrom (**5**).

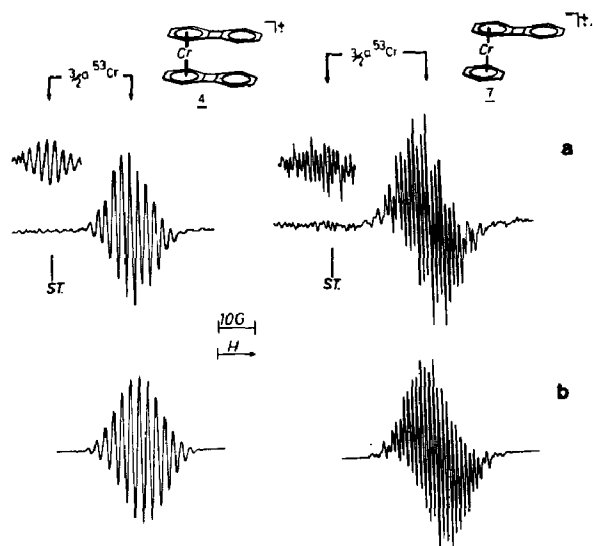


Fig. 4. ESR-Spektren der Radikalkationen 3⁺ und 4⁺ (CHCl₃/DMF, -50 °C). a = Experiment, b = Simulation (Varian Spectrosystem 100, Linienform Gauss/Lorentz Mischung, Kopplungskonstanten aus Tab. 3).

Im Gegensatz zu den ¹H-Resonanzen liegen die Koordinationsverschiebungen der ¹³C-Resonanzen des Biphenylens – zugeordnet mittels selektiver ¹H-Entkoppelung und unter Berücksichtigung des Derivates (2,3,6,7-Tetradeuterobiphenylen)₂Cr, 3 (β-D)₄ – im für η⁶-Koordination von Arenen in Sandwichkomplexen normalen Bereich [vgl. hierzu Δδ(¹³C(1,4); 4) und Δδ(¹³C(2,3); 4) mit Δδ(¹³C(9); 4)].

ESR-Spektroskopie

Die kinetisch inerte Natur der Sandwichkomplexe des Biphenylens gestaltet das Studium ihrer Radikalkationen unproblematisch. Die isotropen ESR-Spektren der Radikalkationen 3⁺ und 4⁺ sind in Fig. 4 gezeigt; die entsprechenden spektroskopischen Parameter finden sich in Tabelle 3. Auffälligstes Kennzeichen der Spektren ist die reiche ¹H-Hyperfeinstruktur. Sie wird durch die Inequivalenz der Protonen

Tabelle 3

ESR-Parameter des Ligand-Radikalanions 1⁻ sowie der Komplex-Radikalkationen 3⁺ und 4⁺

	1 ⁻ ^a	3 ⁺ ^b	4 ⁺ ^b
⟨g⟩		1.9903	1.9911
g		1.9998	2.0089
g _⊥		1.9749	1.9810
a(¹ H)(mT)			
H(1,4)	(-) 0.019	(+) 0.250	(+) 0.240
H(2,3)	(-) 0.270	(+) 0.442	(+) 0.450
H(9)			(+) 0.350
a(⁵³ Cr)(mT)		1.782	1.749

^a In Dimethoxyethan, Gegenion K⁺, Raumtemperatur [22]. ^b In Dimethylformamid/Chloroform (1/1) bei -50 °C (flüssige Lösung) bzw. -100 °C (glasartig erstarrte Lösung).

der η^6 -koordinierten Ringe des Biphenylens verursacht; die Zuordnung ist durch Betrachtung des Tetradeuterderivates $3(\beta\text{-D})_4$ gesichert. Die Inequivalenz der Protonen H(1,4) und H(2,3) ist bemerkenswert, da bislang in substituierten Bis(η^6 -aren)metall(d^5)-Komplexen mit paralleler Anordnung der Sechsringe Unterschiede in den ^1H -Hyperfeinkopplungskonstanten nicht aufgelöst werden konnten. Die Gründe hierfür sind in der Dominanz des Metall(d^5) \rightarrow Ligand σ -Delokalisationsmechanismus' der Spinübertragung zu suchen, der von der Aufhebung der Entartung der Ligand- π -MO durch Substitution nicht beeinflusst wird [18]. Unterschiedliche Spinpopulationen und damit unterschiedliche Hyperfeinkopplungskonstanten für η^6 -Aren-Protonen sind jedoch in drei Situationen zu erwarten:

- a Es liegt eine *gewinkelte Sandwichstruktur* vor, in der das einfach besetzte Orbital $\text{Cr}(3d_{z^2})$ unterschiedliche Überlappungen mit den C-H-Fragmenten der koordinierten Arene aufweist. Gewinkelte Sandwichstrukturen sind auch durch beträchtliche Mischung der Metall- d -Orbitale gekennzeichnet, die den Übergang von D_{5d} (bzw. D_{5h}) nach C_{2v} begleitet [19a]. Die Metall \rightarrow Ligand Spindelokalisation wird hierdurch modifiziert, und die Symmetrierniedrigung des Komplexes spiegelt sich in linienreicherer ^1H -Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums wider. Dieser Fall wurde erstmalig für den Radikalkationkomplex eines [3.3]-Orthocyclophanderivatives beobachtet (Interplanarwinkel der Sechsringe $\approx 18^\circ$) [19b].
- b Das Metall weicht von zentraler Lage bezüglich des π -Perimeters ab ("*slipped sandwich*"). Auch hierdurch werden unterschiedliche M-C-Abstände erzeugt und die Äquivalenz der Ringprotonen wird aufgehoben.
- c Die Ligand- π -MO im Grenzoritalbereich besitzen an den C-Atomen besonders *große Unterschiede der Koeffizienten*. Der zweite Beitrag zur Spindichte auf den Ringprotonen, eine Folge der Spinpolarisation $\text{Cr}(3d_{z^2})^1 (\pi\text{-Ligand})^2$ und $(\pi\text{-Ligand})^2_{\text{pol}} (\sigma\text{-C-H})^2$ [20], fällt dann regional sehr unterschiedlich aus, was zu deutlich differierenden Kopplungskonstanten $a(^1\text{H})$ führen sollte. Aufgrund der Folge zweier Polarisierungsschritte ist das Vorzeichen der auf diese Weise am Ort des Ringprotons erzeugten Spindichte – wie auch im Falle des Beitrages durch direkte σ -Delokalisation – positiv.

Für die Biphenylen- π -Komplexe **3** und **4** trifft offenbar der Fall c zu, denn es liegt keine Abwinkelung der Sandwichachse vor und die Abweichung von zentraler Lage über den Ringmitten erscheint zu klein, um die stark unterschiedlichen Kopplungskonstanten $a(^1\text{H})$ zu deuten.

In der Diskussion des Spinpolarisationsbeitrages zur Erzeugung von Spindichte auf den Ringprotonen in **3** $^+$ und **4** $^+$ ist es informativ, auf die ESR-Daten der Radikationen **1** $^+$ und **1** $^-$ des freien Liganden Biphenylen zu verweisen. Für diese werden, allerdings in verstärktem Maße, kleine Hyperfeinkopplungskonstanten $a(^1\text{H}(1,4,5,8))$ und große Werte $a(^1\text{H}(2,3,6,7))$ gefunden [21]. Die Spindichteverteilung über die Protonen der Ligand-Radikationen folgt aus der einfachen Besetzung des HOMO (ψ_6 , B_{3g}) bzw. des LUMO (ψ_7 , B_{2g}), die beide kleine Koeffizienten an C(1,4,5,8) bzw. große Koeffizienten an C(2,3,6,7) besitzen [22].

Im Falle der Komplex-Radikalkationen **3** $^+$ und **4** $^+$ ist hingegen davon auszugehen, daß das einfach besetzte HOMO $\text{Cr } 3d_{z^2}$ [Analogie zu $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}^+$] gefüllte MO mit hohem π -Ligandenanteil polarisiert, wobei dieser Effekt dort am stärksten ausfallen sollte, wo das entsprechende Ligandorbital große Koeffizienten aufweist. In Fig. 5 sind symmetriegerechte Kombinationen zweier Ligand-HOMO- (ψ_6 , B_{3g}) und eines $\text{Cr}(3d_{y^2})$ -Orbitals ($\text{M} \leftarrow \text{L}$, π) sowie zweier Ligand-LUMO- (ψ_7 , B_{2g})

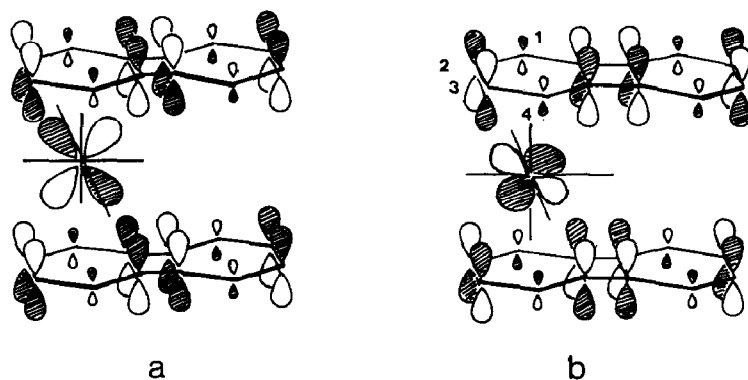


Fig. 5. Wechselwirkungen der Grenzorbitale des Biphenylens mit Cr(3d)-Orbitalen geeigneter Symmetrie. (a) HOMO $\psi_6(B_{3g})$ mit Cr(3d_{yz}); (b) LUMO $\psi_7(B_{2g})$ mit Cr(3d_{xy}).

und eines Cr(3d_{xy})-Orbitals ($M \rightarrow L$, δ) dargestellt. In beiden Fällen liegen große Koeffizienten des Ligandanteils an den Positionen 2 und 3 vor, kleine an den Positionen 1 und 4. Die Wirkung der Alternative c ließe dann für H(2,3) große und für H(1,4) kleine Hyperfeinkopplungen erwarten. Inwieweit zusätzliche Spinpolarisationsbeiträge mit möglicherweise abweichender räumlicher Verteilung die Hyperfeinstruktur prägen, kann nur nach detailliertem Studium der Elektronenstruktur der Komplexkationen 3^+ und 4^+ entschieden werden. Hierbei wird davon auszugehen sein, daß die Spinpolarisation doppelt besetzter Bindungsorbitale mit sinkender Orbitalenergie abnimmt.

Experimentelles

Die Handhabung der Cr⁰-Komplexe hat unter einer N₂-Schutzgasatmosphäre zu erfolgen. Zur Spektrenregistrierung dienen die Geräte Bruker WH 400 (¹H-NMR, ¹³C-NMR), Varian EE 12 (ESR) und Varian CH 7 (MS/EI). Biphenylen wurde wie in der Literatur beschrieben dargestellt [23]. Die Deuterierung des Biphenylens in 2,3,6,7-Position erfolgte nach einer Vorschrift von Figeys et al. [12].

Bis(η^6 -biphenylen)chrom(0) (3)

5 g (33 mmol) Biphenylen (1) und 500 mg (9.6 mmol) Chrom, beide intern verdampft, werden während 3 h bei $-196^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar in einem 4 l-Reaktor cokondensiert. Das Rohprodukt wird in 200 ml THF gelöst und zur Abtrennung von überschüssigem Chromschlamm über Glaswolle filtriert. Die karminrote Lösung wird zur Trockne gebracht und überschüssiges Biphenylen wird bei $50^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar absublimiert. Es verbleibt ein tiefrotes amorphes Pulver, das bei $180\text{--}190^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar sublimiert oder durch Umkristallisation aus siedendem Toluol gereinigt wird. Bis(η^6 -biphenylen)chrom wird nach letzterer Variante in Form rotschwarzer, stäbchenförmiger Kristalle erhalten.

Ausbeute: ca. 200 mg (0.43 mmol), 5% bezogen auf verdampftes Chrom. (Gef.: C, 81.15; H, 4.95. C₂₄H₁₆Cr (356.4) ber.: C, 80.89; H, 4.53%). MS(EI, 70 eV) *m/e* (rel. Int.) 356(41.6) *M*⁺, 204(48.4) *M*⁺ – L, 152(43.1) *L*⁺, 52(100) ⁵²Cr⁺.

(η^6 -Biphenylen)(η^6 -benzol)chrom(0) (4)

Im Laufe von 2 h werden 8 g (53 mmol) Biphenylen (interne Verdampfung), 20 ml (225 mmol) Benzol (externe Verdampfung) und ca. 300 mg (5.7 mmol) Chrom

bei $-196^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ mbar kokondensiert. Durch sorgfältiges Regeln der Heizquellen ist auf möglichst gleichmäßige Verdampfung der Edukte zu achten. Das tiefrote Kokondensat wird über eng gestopfte Glaswolle filtriert, um überschüssigen Chromschlamm abzutrennen und danach zur Trockne eingeengt. Überschüssiges Biphenylen wird bei $50^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ mbar absublimiert. Dabei sublimiert gleichzeitig gebildetes Bis(benzol)chrom (**5**, 50–80 mg). Durch langsame Temperatursteigerung auf $80\text{--}100^{\circ}\text{C}$ während 40 h kann **4** in Form eines violettroten Pulvers gewonnen werden. Weitere Temperaturerhöhung auf 180°C liefert Bis(η^6 -biphenylen)chrom (**3**, 180 mg) als Sublimat. Nach Umkristallisation aus Benzol fällt **4** als weinrote, stäbchenförmige Kristalle an. Ausbeute: 60 mg (0.22 mmol) 4% bezogen auf verdampftes Chrom.

(Gef.: C, 76.41; H, 4.99. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cr}$ (282.3) ber.: C, 76.58; H, 4.99%). MS (EI, 70 eV) m/e (rel. Int): 282(18.6) M^+ , 204(15.9) $M^+ - \text{C}_6\text{H}_6$, 152(100) $\text{C}_{12}\text{H}_8^+$, 78(50.0) C_6H_6^+ , 52(21.7) $^{52}\text{Cr}^+$.

Umsetzung von **3** mit Chromhexacarbonyl

160 mg (0.45 mmol) **3** und 100 mg (0.45 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in einem Gemisch aus 250 ml Di-*n*-butylether und 20 ml THF während 12 h am Rückfluß gekocht (130°C). Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand bei $160\text{--}180^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ mbar sublimiert. Hierbei sublimiert zunächst freies Biphenylen, dann ein Gemisch ($\sim 1/1$) von **3** und μ -(η^6 : η^6 -Biphenylen)[(η^6 -biphenylen)chrom] (η^6 -tricarbonylchrom) (**6**) als roter Feststoff der sich weiteren Versuchen der Trennung widersetzt. Die Identifizierung von **6** in diesem Gemisch gründet sich auf IR- und $^1\text{H-NMR}$ Daten.

IR (in Toluol) 1977, 1912 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Isopropylbenzol- d_{12} , 90°C): δ (η^6 -Aren, **3**), 4.26(m), 4.35(m); δ (η^6 -Aren, **6**) 4.14(m), 4.17(m), 4.20(m), 4.25(m), 4.63(s,br.); δ (Aren, **3**) 6.21(m), 6.48(m); δ (Aren, **6**) 6.18(m), 6.48(m).

Tabelle 4

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für **3** (ohne H-Atome) ($U_{\text{äq}} = 1/3\sum_i\sum_j U_{ij}a_i^*a_j^*a_i\cdot a_j$)

Atom	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Cr ^a	0.4060(1)	0.3894(1)	0.6238(1)	0.0245(4)
C(1)	0.4526(4)	0.5115(2)	0.2078(3)	0.035(1)
C(1a)	0.5022(4)	0.4457(2)	0.3153(3)	0.029(1)
C(2)	0.6219(5)	0.5780(3)	0.1585(3)	0.041(2)
C(3)	0.8259(5)	0.5772(3)	0.2180(3)	0.039(2)
C(4)	0.8772(4)	0.5109(2)	0.3301(3)	0.035(2)
C(4a)	0.7132(4)	0.4448(2)	0.3757(2)	0.029(1)
C(5)	0.6944(4)	0.2890(2)	0.5762(3)	0.035(2)
C(5a)	0.6427(4)	0.3585(2)	0.4725(3)	0.029(1)
C(6)	0.5310(5)	0.2177(3)	0.6192(3)	0.039(2)
C(7)	0.3248(5)	0.2192(3)	0.5610(3)	0.040(2)
C(8)	0.2706(4)	0.2916(2)	0.4567(3)	0.036(2)
C(8a)	0.4316(4)	0.3592(2)	0.4119(2)	0.029(1)

^a Besetzungsfaktor 0.5.

Röntgenstrukturanalyse

Ein schwarz-roter Kristall von **3** ($0.6 \times 0.4 \times 0.08 \text{ mm}^3$) wurde nach orientierenden Filmaufnahmen (Präzessionskamera) auf einem 4-Kreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit graphitmonochromatisierter Mo- K_α -Strahlung vermessen: Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 2$; Gitterkonstanten, verfeinert aufgrund der Beugungswinkel von 20 Reflexen a 624.8(2), b 1216.8(9), c 998.7(27) pm, β 91.00(7)°, V 758,2(2) Å³, d_c 1.559 g cm⁻³. Die Intensitätsdaten wurden mit ω -scans über $(0.8 + 0.3\text{tg}\theta)^\circ$ – und jeweils 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung – aufgenommen; die variable Meßzeit betrug max. 30 s/Reflex. Insgesamt wurden 3269 Reflexe, davon 1444 unabhängige, im Bereich von $\theta = 2\text{--}28^\circ$ registriert, von denen 1206 mit $F_0 > 3\sigma$ verwandt wurden. Die Struktur [25] konnte mit direkten Methoden gelöst [24] und im Vollmatrix-Verfahren [25] auf $R_w = 0.042$ ($R = 0.046$, $R_g = wR = 0.047$) verfeinert werden (Gewichte $w = 1.6/\sigma^2(F_0)$). Dabei wurden alle schwereren Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren versehen. Die Lageparameter der H-Atome konnten sämtliche lokalisiert und frei mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53192, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Unser Dank gilt auch Herrn Dr. Stefan Berger (NMR-Spektroskopie).

Literatur

- 1 Ch. Elschenbroich, J. Hurley, W. Massa und G. Baum, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 684.
- 2 E.O. Fischer, Ch. Elschenbroich und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) 481.
- 3 (a) E.P. Kündig und P.L. Timms, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 912; (b) E.P. Kündig und P.L. Timms, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 991; (c) E.P. Kündig, *Helv. Chim. Acta*, 64 (1981) 1288.
- 4 (a) Ch. Elschenbroich und R. Möckel, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 87; (b) Ch. Elschenbroich, R. Möckel, W. Massa, M. Birkhahn und U. Zenneck, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 334.
- 5 (a) Ch. Elschenbroich, E. Bilger und R. Möckel, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1357; (b) Ch. Elschenbroich und R. Möckel, *ibid.*, 39 (1984) 375.
- 6 P.D. Morand und C.G. Francis, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 56.
- 7 R. Möckel, Dissertation, Universität Marburg (1982).
- 8 E.P. Kündig, S. Spichiger und G. Bernardinelli, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) 183.
- 9 B.F. Bush, V.M. Lynch und J.J. Lagowski, *Organometallics*, 6 (1987) 1267.
- 10 J.K. Fawcett und J. Trotter, *Acta Cryst.*, 20 (1966) 87.
- 11 T.C. Mak und J. Trotter, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1.
- 12 H.P. Figeys, N. Defay, R.H. Martin, J.F.W. McOmie, B.E. Ayres und J.B. Chadwick, *Tetrahedron*, 32 (1976) 2571.
- 13 C.P. Brock und J.D. Dunitz, *Acta Cryst.*, B 38 (1982) 2218.
- 14 (a) V. Kunz und H. Nowacki, *Helv. Chim. Acta*, 50 (1967) 1057; (b) M. Cais, M. Kaftory, D.H. Kohn und D. Tatrasky, *J. Organomet. Chem.*, 184 (1979) 103; (c) J.W. Hull und W.L. Gladfelter,

- Organometallics, 1 (1982) 264; (d) E.L. Muetterties, J.R. Bleeker, E.J. Wucherer und T.A. Albright, Chem. Rev., 82 (1982) 499; (e) T.A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C.P. Lillya und P.A. Dobosh, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 3396.
- 15 R.D. Rodgers, J.L. Atwood, T.A. Albright, W.A. Lee und M.D. Rausch, Organometallics, 3 (1984) 263.
 - 16 A. Ceccon, A. Gambaro, A.M. Romanin und A. Venzo, J. Organomet. Chem., 239 (1982) 345.
 - 17 J. Runsink und H. Günther, Org. Magn. Reson., 13 (1980) 210.
 - 18 Ch. Elschenbroich, R. Möckel, U. Zenneck und D. Clack, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83 (1979) 1008.
 - 19 a. J.W. Lauher und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 1729.
 - 19 b. Ch. Elschenbroich, J. Schneider, H. Prinzbach und W.-D. Fessner, Organometallics, 5 (1986) 2091.
 - 20 Ch. Elschenbroich, J. Koch, J. Schneider und B. Spangenberg, J. Organomet. Chem., 317 (1986) 41.
 - 21 A. Carrington und J. dos Santos-Veiga, Mol. Phys., 5 (1962) 285.
 - 22 E. Heilbronner, H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Band III, Weinheim (1970), S. 122.
 - 23 F.M. Logullo, A.M. Seitz und L. Friedman, Org. Synth., 48 (1968) 12.
 - 24 P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M.M. Woolfson, MULTAN80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, York (England) und Louvain (Belgien) 1980.
 - 25 G.M. Sheldrick, SHELX76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, 1976.
 - 26 C.K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustration, Report ORNL-3794, Oak Ridge, Tennessee 1965.