

Journal of Organometallic Chemistry, 391 (1990) 195–208
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 20957

Metall- π -Komplexe von Benzolderivaten

XXXV. * Bis(η^6 -bimesityl)chrom. Magnetische Abschirmung und konformative Beweglichkeit **

Ch. Elschenbroich*, Jörg Schneider und Heike Burdorf

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg (BRD)

(Eingegangen den 6. April 1990)

Abstract

Metal-atom ligand-vapor cocondensation affords the complexes bis(η^6 -bimesityl)chromium (**2**), (η^6 -bimesityl)(η^6 -benzene)chromium (**5**) and bis(η^6 -2,4,8,10-tetramethylbiphenyl)chromium (**4**), and conventional carbonyl substitution yields the compounds (η^6 -bimesityl)(tricarbonyl)chromium (**7**) and $\mu(\eta^6:\eta^6$ -bimesityl)bis[(tricarbonyl)chromium] (**8**). ^1H NMR data for **2** suggest that in the rotamer of lowest energy the two bimesityl ligands with regard to the sandwich axis have a twist angle, α , of about 90 or 270°, respectively. These two rotamers undergo torsional interconversion with an activation barrier of $\Delta G_c^* 75$ kJ/mol. The ^1H NMR spectra of **2**, **5**, **7** and **8** are assigned and the large chemical shift differences are traced to the unique positions the protons adopt in the periphery of the bis(η^6 -arene)metal core. The NOE difference spectrum of **2** is temperature dependent; rapid exchange on the T_1 scale is achieved at 53°C, a temperature at which, on the chemical shift time scale, slow exchange still prevails. In **4**, the *ortho*-methyl groups of the 8,10-dimethyl substituent relative to the central metal, exclusively occupy *exo*-positions. Correspondingly, the activation barrier for the conformational interconversion is decreased in **4** compared to **2**. Owing to the lower symmetry of the ligand *o,o',p,p'*-tetramethylbiphenyl (**3**), the binary complex (**3**)₂Cr is formed as a mixture of the forms *meso-4* and *rac-4*. Although **4** is already in the fast exchange region at room temperature, the ^1H NMR spectrum still displays a marked temperature dependence. The latter is caused by the fact that for *meso-4* the two equilibrating rotamers are enantiomers, whereas for *rac-4* they are

* Teil XXXIV siehe Ref. 1

** Herrn Prof. Dietrich Babel zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

diastereomers. Thus, in contrast to *meso-4*, for *rac-4* the population ratio of the two interconverting rotamers is temperature dependent.

Zusammenfassung

Metallatom-Ligand Cokondensation liefert die Komplexe Bis(η^6 -bimesityl)chrom (2), (η^6 -Bimesityl)(η^6 -benzol)chrom (5) und Bis(η^6 -2,4,8,10-tetramethylbiphenyl)chrom (4), konventionelle Carbonylsubstitution die Verbindungen (η^6 -Bimesityl)(tricarbonyl)chrom (7) und $\mu(\eta^6:\eta^6$ -Bimesityl)bis[(tricarbonyl)chrom] (8). Aufgrund $^1\text{H-NMR}$ spektroskopischer Befunde wird für 2 als rotamere Form niedrigster Energie eine solche festgelegt, in der die beiden Bimesitylliganden bezüglich der Sandwichachse einen Verdrehungswinkel von $\alpha = 90$ bzw. 270° aufweisen. Zwischen diesen beiden rotameren Formen erfolgt eine Pendelbewegung mit der Aktivierungsbarriere $\Delta G_c^* 75$ kJ/mol. Die $^1\text{H-NMR}$ Spektren von 2, 5, 7 und 8 werden vollständig zugeordnet und die großen Verschiebungsdifferenzen auf die exponierten, sterisch fixierten Lagen der jeweiligen Protonen zurückgeführt. Das NOE Differenzspektrum von 2 ist temperaturabhängig; das Gebiet des raschen Austausches auf der T_1 -Zeitskala wird bereits bei $T 53^\circ\text{C}$ erreicht, einer Temperatur bei der auf der Zeitskala der chemischen Verschiebung noch langsamer Austausch vorliegt. Für Verbindung 4 wird ausschließlich die Form realisiert, in der die *ortho*-Methylgruppen der Liganden bezüglich des Zentralmetalls *exo*-ständig sind mit entsprechender Senkung der Aktivierungsbarriere der Rotamerenumwandlung. Die niedrige Symmetrie des Liganden *o,o',p,p'*-Tetramethylbiphenyl 3 bedingt, daß der binäre Komplex (3)₂Cr als Gemisch der Formen *meso-4* und *rac-4* anfällt. Obgleich sich 4 bei Raumtemperatur bereits im Bereich raschen Austausches befindet, weist das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum noch eine deutliche Temperaturabhängigkeit auf. Sie wird darauf zurückgeführt, daß die beiden Formen des Rotamerengleichgewichts für *meso-4* Enantiomere, für *rac-4* hingegen Diastereomere darstellen. Im Gegensatz zu *meso-4* ist für *rac-4* das Populationsverhältnis der beiden Rotameren somit temperaturabhängig.

Einleitung

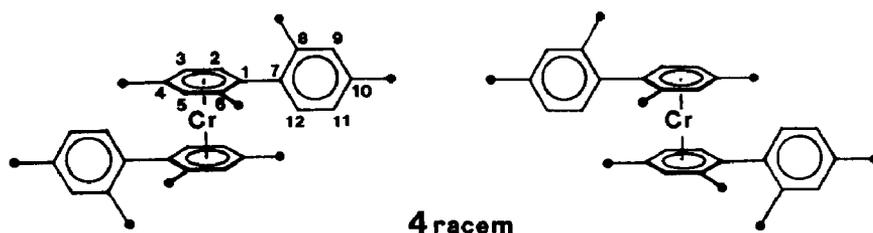
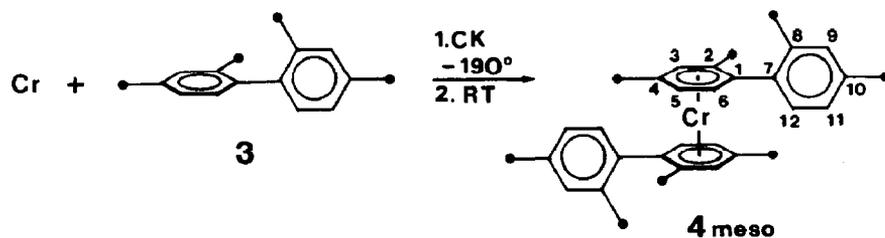
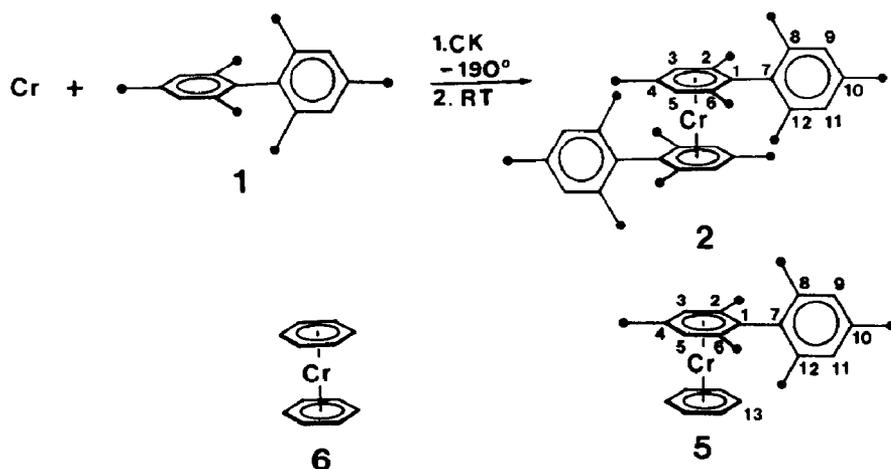
Bei der Konzeption neuer Bis(η^6 -aren)metall-Komplexe haben wir uns unter anderem von dem Ziel leiten lassen, durch Ausstattung der Komplexperipherie mit Protonen in wohldefinierter, starrer Lage über ein Studium der $^1\text{H NMR}$ Spektren Aussagen zur magnetischen Anisotropie des Bis(η^6 -aren)metall Grundkörpers zu treffen [2–6]. Eine weitere Fragestellung ist die nach dem Einfluß, den periphere Substitution auf die Rotationsbarriere innerhalb der Sandwicheinheit ausübt [7]. Der Einsatz von Bimesityl (1) als η^6 -Ligand in Komplexen vom Bis(aren)metall-Typ gestattet es, beide Aspekte zu beleuchten, worüber wir in dieser Arbeit berichten. Die Verwendung des Mesitylrestes als Sonde zum Ausmessen der magnetischen Anisotropie des Ferrocens ist literaturbekannt [8,9]. Verglichen mit Mesitylmetallocenen bieten Mesityl-substituierte Bis(aren)metall-Komplexe jedoch den Vorteil, den Einfluß der Metallkoordination ungestört durch Ladungswechsel zu demonstrieren. So steht dem Liganden Mesitylcyclopentadienylanion der Neutralkomplex

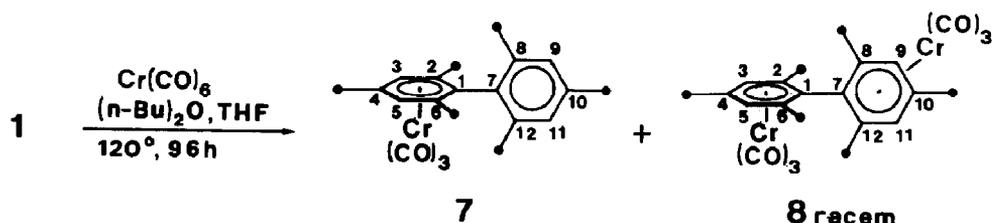
1,1'-Di(mesityl)ferrocen gegenüber, während im Falle des Paares Bimesityl und Bis(η^6 -bimesityl)chrom freier Ligand und Komplex ungeladene Species darstellen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese von Bis(η^6 -bimesityl)chrom(0) (**2**) erfolgte durch Metallatom-Ligand Cokondensation (CK). Auf analoge Weise wurde der Komplex **4** des Liganden 2,4,8,10-Tetramethylbiphenyl (**3**) gewonnen. Die ternäre Verbindung (η^6 -Bimesityl)(η^6 -benzol)chrom (**5**) entstammt einer Dreikomponenten-Cokondensation, wobei die Trennung von den begleitenden binären Komplexen **2** und Bis(η^6 -benzol)chrom (**6**) durch fraktionierte Sublimation gelingt.

Zu Vergleichszwecken haben wir auch die Halbsandwichkomplexe (η^6 -Bimesityl)(tricarbonyl)chrom (**7**) und μ -(η^6 : η^6 -Bimesityl)bis[(tricarbonyl)chrom] (**8**) [16] dargestellt.





Gemäß der sperrigen Natur des Liganden **1** und der Produktverzweigung im Falle von **5** sind die Ausbeuten der durch CK Synthese dargestellten Komplexe **2** und **5** gering. Etwas höher ist die Ausbeute für die Verbindung **4**, deren Ligand **3** jeweils eine Arenfläche enthält, die nicht durch eine *ortho*-Methylgruppe des anderen Arens sterisch abgeschirmt ist. Ein erstes $\text{Cr}(\text{CO})_3$ Fragment wird bereitwillig an **1** gebunden, ein zweites auch nach längerer Reaktionsdauer nur in geringem Maße. Die Sandwichkomplexe **2**, **4** und **5** stellen rote, sublimierbare Verbindungen dar, die Tricarbonylchrom-Addukte **7** und **8** sind gelb gefärbt und ebenfalls sublimierbar. Die Züchtung eines, für Röntgenbeugungsuntersuchungen geeigneten Einkristalls der Titelverbindung **2** gelang bisher nicht.

Während die orthogonale Anordnung der beiden Sechsringe sowohl im Liganden **1** [10] als auch in allen seinen Komplexen außer Frage steht, wäre eine Strukturbestimmung dennoch wünschenswert um koordinationsbedingte Deformationen zu ergründen. Im Falle der verwandten Verbindung 1,1'-Di(mesityl)ferrocen (**9**) wurde eine "slipped sandwich" Struktur gefunden (Verschiebung 17 pm) sowie ein Herausbiegen der $\text{C}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-C}(\text{Mesityl})$ Bindungsachse um 20° aus der Ebene des koordinierten Cyclopentadienylrestes [8,9]. Zwar wäre die Kenntnis der genauen Protonenlagen für eine quantitative Beschreibung der Abschirmungsanisotropie erforderlich – vorausgesetzt die Strukturparameter im Kristall sind auf die des gelösten Komplexes übertragbar – jedoch kann eine qualitative Diskussion, insbesondere die Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ Signale, auch auf der Basis eines idealisierten Strukturbildes geführt werden.

In Fig. 1 ist das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von *Bis*(η^6 -bimesityl)chrom (**2**) in seiner Temperaturabhängigkeit dargestellt, die $^1\text{H-NMR}$ spektroskopischen Daten der Komplexe **2**, **4**, **5**, **7** und **8** sowie der Liganden **1** und **3** sind in Tab. 1 aufgeführt. Das Spektrum des Komplexes **2** besteht bei Raumtemperatur aus 10 scheinbaren Singulets der relativen Intensitäten 1 (δ 7.00, 6.76, 4.47, 4.29, $^1\text{H}_{\text{Ar}}$) bzw. 3 (δ 3.12, 2.20, 2.01, 1.75, 1.57, 1.32, $^1\text{H}_{\text{Me}}$). Sowohl die Aryl- als auch die Methylprotonensignale treten zu gleichen Anteilen als Signale niedriger (δ 7.00, 6.76 bzw. 3.12, 2.20, 1.32) und höherer (δ 4.47, 4.29 bzw. δ 2.01, 1.75, 1.57) Amplitude auf. Dies gestattet bereits eine Unterscheidung zwischen Protonen am freien und am η^6 -gebundenen Aren, indem die Signale höherer Amplitude den Protonen des komplexierten Arens zuzuordnen sind, da π -Koordination im allgemeinen von einer Verringerung der Kopplungen $J(\text{HH})$ begleitet wird [11].

Während das einfache Erscheinungsbild der einzelnen Signale auf den hohen Methylsubstitutionsgrad zurückzuführen ist, der $^{1,2,3}J(\text{HH})$ Kopplungen ausschließt, deutet die Zahl der Signale auf eine niedrige Komplexsymmetrie hin. Letztere wird bereits durch die Inspektion eines Molekülmodells von **2** nahegelegt, die diverse Rotationsbarrieren, bedingt durch interannulare Wechselwirkungen, erkennen lässt (Fig. 2). In den ekliptischen Übergangszuständen der Rotamerenumwandlung soll-

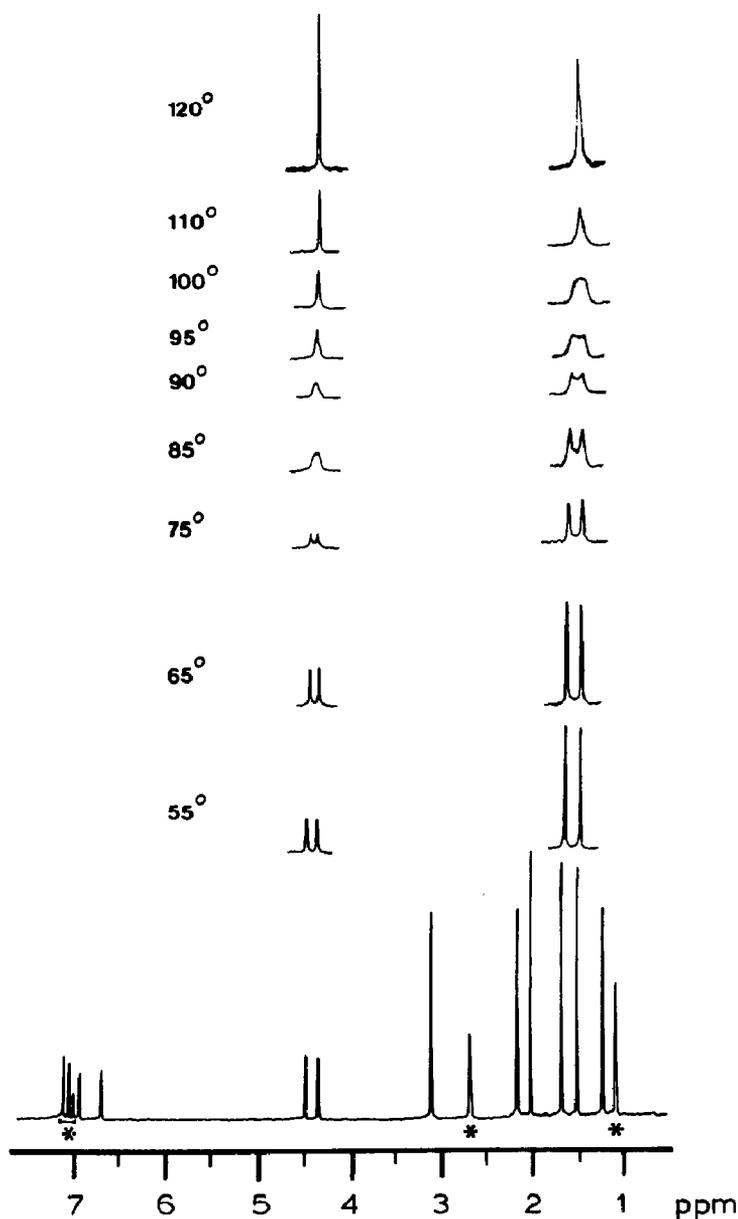
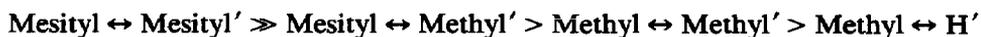


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (400 MHz) von Bis(η^6 -bimesityl)chrom (2) in Cumol- d_{12} bei verschiedenen Temperaturen. * Signale des Lösungsmittels.

ten diese abstoßenden Wechselwirkungen folgende Abstufung zeigen (' jeweils dem Gegenring angehörend):



Demgemäß dürfte die Konformation $\alpha 0^\circ$ (*syn*-periplanar) unerreichbar sein, was eine vollständige Rotation der Liganden um die Ring-Metall-Ring Achse verhindert. Man beachte, daß ein gegenseitiges Ausweichen der beiden Mesitylreste durch Verdrillung um die Bindungen C(1)–C(7) bzw. C(1')–C(7') unmöglich ist, da die Ringe durch die *ortho*-ständigen Methylgruppen in orthogonale Stellung gezwungen

Tabelle 1

¹H-NMR Daten für Bis(*η*⁶-aren)chrom-Komplexe und (*η*⁶-Aren)(tricarbonyl)chrom-Derivate der Liganden Bimesityl, 2,4,8,10-Tetramethylbiphenyl und Biphenyl^a

Position	Liganden: Komplex:	L	1	2	5	7	8	L	3	4 ^b	4 ^b	L	11 ^c	12 ^c
2		1.91	1.75	1.81	1.54	2.33	2.04	1.86	2.04	1.90	1.90	7.37	7.37	4.79 d
			(-0.16)	(-0.10)	(-0.37)	(0.42)		(-0.18)		(-0.14)	(-0.14)			(-2.58)
3		6.89	4.47	4.56	4.14	3.95	6.95	4.42	6.95	4.30	4.30	7.19	7.19	4.31 t
			(-2.42)	(-2.33)	(-2.75)	(-2.94)		(-2.53)		(-2.65)	(-2.65)			(-2.88)
4		2.21	2.01	1.93	1.77	1.66	2.18	1.95	2.18	1.91	1.91	7.10	7.10	4.26 t
			(-0.20)	(-0.28)	(-0.44)	(-0.45)		(-0.23)		(-0.27)	(-0.27)			(-2.84)
5		6.89	4.29	4.56	4.14	3.95	6.93 d	4.32 d	6.93 d	4.20 d	4.20 d	7.19	7.19	4.31 t
			(-2.60)	(-2.33)	(-2.75)	(-2.94)		(-2.61)		(-2.73)	(-2.73)			(-2.88)
6		1.91	1.57	1.81	1.54	1.20	7.04 d	4.51 d	7.04 d	4.44 d	4.44 d	7.37	7.37	4.79 d
			(-0.34)	(-0.10)	(-0.37)	(-0.71)		(-2.53)		(-2.60)	(-2.60)			(-2.58)
8		1.91	1.31	1.32	1.49	1.20	2.04	2.23	2.04	2.21	2.21	7.37	7.37	7.38 d
			(-0.59)	(-0.59)	(-0.42)	(-0.71)		(0.19)		(0.17)	(0.17)			(0.01)
9		6.89	6.76	6.73	6.70	3.95	6.95	7.06 d	6.95	7.00 d	7.00 d	7.19	7.19	7.14 t
			(-0.13)	(-0.16)	(-0.19)	(-2.94)		(0.11)		(0.05)	(0.05)			(-0.04)
10		2.21	2.20	2.17	2.08	1.66	2.18	2.19	2.18	2.06	2.06	7.10	7.10	7.06 t
			(-0.01)	(-0.04)	(-0.13)	(-0.45)		(0.01)		(-0.12)	(-0.12)			(-0.04)
11		6.89	7.00	6.97	6.75	3.95	6.93 d	6.90	6.93 d	6.89	6.89	7.19	7.19	7.14 t
			(0.11)	(0.08)	(-0.14)	(-2.94)		(-0.03)		(-0.04)	(-0.04)			(-0.04)
12		1.91	3.12	2.97	2.75	2.33	7.04 d	8.03 d	7.04 d	7.93 d	7.93 d	7.37	7.37	7.38 d
			(1.20)	(1.05)	(0.84)	(0.42)		(0.99)		(0.89)	(0.89)			(0.01)
13				4.08										
				(-3.07) ^d										

^a Chemische Verschiebungen in ppm, bei 37 °C gegen Me₄Si (intern); alle Signale erscheinen als Singulets, wenn nicht anders vermerkt. Zahlen in Klammern geben die Koordinationsverschiebungen an ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Ligand}}$). ^b meso-4 bzw. rac-4, Zuordnung unsicher. ^c 11 = Biphenyl, 12 = Bis(*η*⁶-biphenyl)chrom. ^d $\Delta\delta$ bezogen auf C₆H₆, δ 7.15.

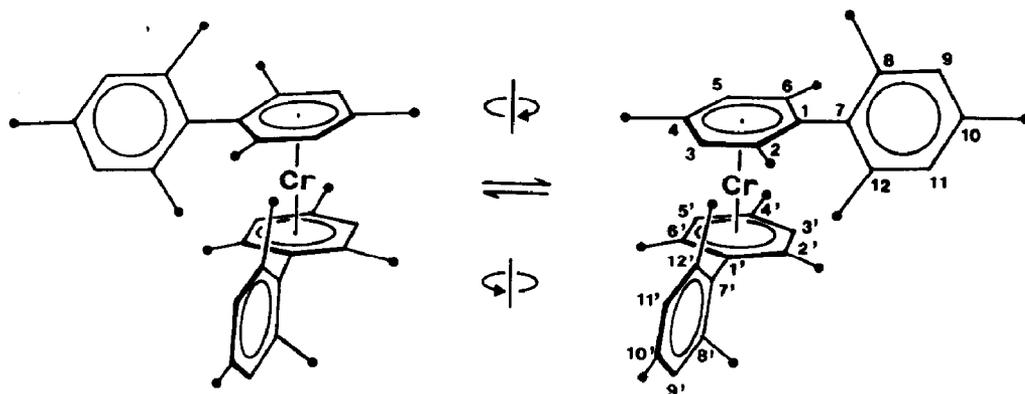


Fig. 2. Rotamerenenumwandlung in Bis(η^6 -bimesityl)chrom (2) zwischen den Energieminima der Torsionswinkel $\alpha \approx 90$ bzw. 270° .

werden. Auch eine *anti*-periplanare Konformation ($\alpha 180^\circ$) ist wegen der *endo*-Methyl(Mesityl) \leftrightarrow Methyl' Abstoßung energiereich. Von den gestaffelten Konformationen ist die *syn*-clinale Form ($\alpha 30^\circ$) durch große Nähe der Substituenten Mesityl und Mesityl' gekennzeichnet, so daß als günstigste Rotamere solche mit $\alpha 90$ bzw. 150° (*anti*-clinale) verbleiben. Beide Rotamere besitzen die Symmetrie C_2 und die gleiche Anzahl interannularer Wechselwirkungen der jeweiligen Typen (vergl. Fig. 3). Aus der Temperaturabhängigkeit des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums kann jedoch auf die Bevorzugung der $\alpha 90^\circ$ Konformation geschlossen werden (*vide infra*).

Die vollständige Zuordnung des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums von 2 gelingt unter Berücksichtigung der Aspekte Koordinationsverschiebung, Van der Waals-Effekt,

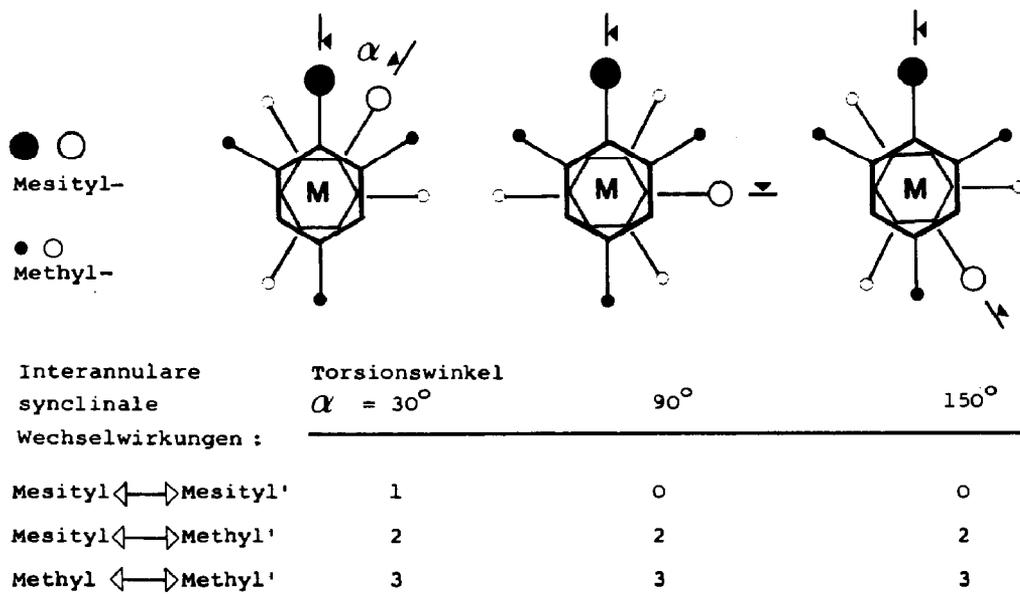
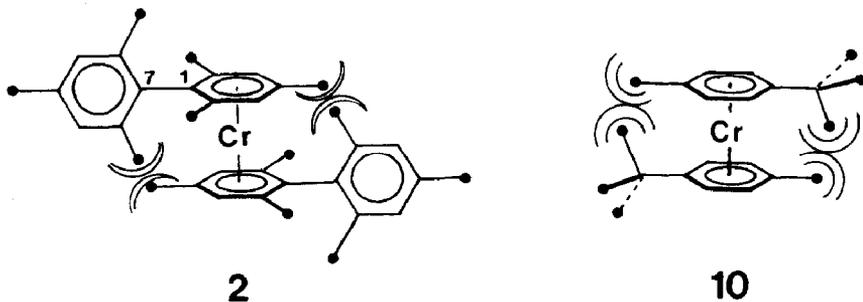


Fig. 3. Gestaffelte rotamere Formen von Bis(η^6 -bimesityl)chrom (2) in Newman-Projektion mit einem Vergleich der Zahl abstoßender interannularer Wechselwirkungen.

Ringstrom-Effekt und behinderte innere Rotation unter Zuhilfenahme eines einzigen Entkopplungsexperimentes. Von den Resonanzen der drei inequivalenten Methylgruppen des peripheren Mesitylrestes ist das, gegenüber dem freien Liganden am geringsten verschobene Signal δ 2.20 der Position H(10) zuzuordnen. Die beiden *ortho*-ständigen Methylgruppen an diesem Ring weisen eine Verschiebungsdifferenz von 1.79 ppm auf. Das Signal bei tiefem Feld δ 3.11 wird den *endo*-Methylprotonen H(12) zugeschrieben und die starke Entschirmung durch die Van der Waals-Wechselwirkung mit dem Ringproton bzw. den Methylprotonen des gegenüberliegenden Ringes gedeutet. Zusätzlich ist anzuführen, daß die Methylprotonen H(12) im entschirmenden Bereich der magnetischen Anisotropie des Gegenrings liegen. Damit kommt das verbleibende Signal niedriger Amplitude δ 1.31 den *exo*-Methylprotonen H(8) zu. Die Differenzierung zwischen den Signalen der Arenprotonen H(9) und H(11) am peripheren Mesitylrest erfolgt durch homonukleare Entkopplung: Einstrahlen bei der Resonanz des Kerns H(12) bewirkt eine Verschärfung des Signals δ 7.00, H(11). Mit Ausnahme des Signals δ 2.01 sind alle Absorptionen des η^6 -Arens temperaturabhängig. Die Paare H(3,5) und H(2,6) unterliegen einem Austauschprozess, sie erreichen bei 85 bzw. 100°C den Koaleszenzpunkt. Dieser Befund weist auf einen dynamischen Vorgang hin, der zwei äquivalente Rotamere ineinander überführt. Prinzipiell sind zwei innere Rotationen denkbar, die sich in ihrer Amplitude unterscheiden, nämlich ein Pendeln zwischen den Torsionswinkeln α 150 und 210° sowie ein solches zwischen den Winkeln α 90 und 180°. Wir geben letzterer Variante den Vorzug (und legen damit die Konformation niedrigster Energie mit α 90° fest), da nur dann der beträchtliche Verschiebungsunterschied der Methylprotonen H(2,6) im Gebiet des langsamen Austauschs verständlich wird. Eine Rotamerenumwandlung mit der kleinen Amplitude $\Delta\alpha$ 60° sollte hingegen die Methylprotonen H(2,6) in ihrer Resonanzlage nahezu unbeeinflusst lassen. Somit ist das temperaturunabhängige Signal δ 2.01 der Position H(4) zuzuschreiben, die in der Spiegelebene der Pendelbewegung liegt. Aus den Verschiebungsdifferenzen $\Delta\nu$ und den Koaleszenztemperaturen der jeweiligen Protonenpaare kann nach üblichem Verfahren [12] die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_c^* der Konformerenumwandlung bestimmt werden. In guter Übereinstimmung erhält man für die Arenprotonensignale H(3,5) mit T_c 85°C und $\delta\nu$ 54.5 Hz, die Werte k_c 121.3 Hz und ΔG_c^* 74.0 kJ/mol bzw. für die Methylprotonensignale H(2,6) mit T_c 100°C und $\delta\nu$ 67.9 Hz die Werte k_c 151.2 Hz und ΔG_c^* 76.6 kJ/mol. Die Rotationsbarriere im Komplex **2** übertrifft somit deutlich die entsprechende Größe, die für Bis(1-methyl-4-*t*-butyl- η^6 -benzol)chrom (**10**) ermittelt wurde (ΔG_c^* 40.4 kJ/mol [7]). Diese Abstufung ist plausibel, wenn man das unterschiedliche Ausmaß sterischer Konfrontation im ekliptischen Übergangszustand der Rotamerenumwandlung für die Komplexe **2** und **10** betrachtet und berücksichtigt, daß die Rotation der ¹Bu-Gruppe in **10** kaum behindert ist.



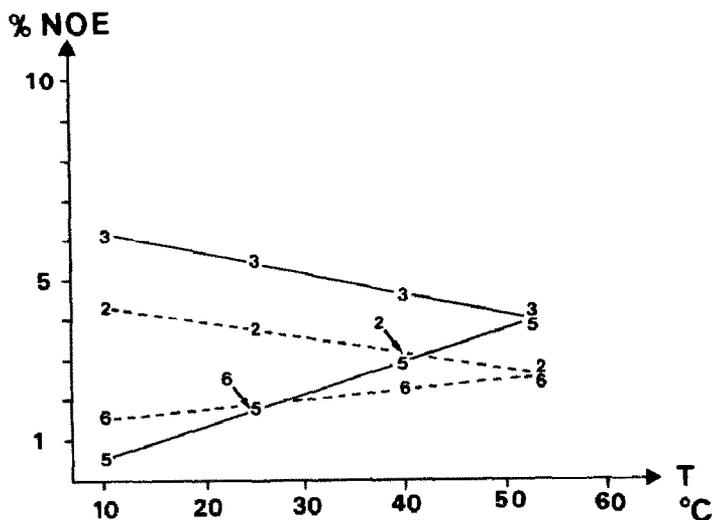


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit der NOE-Verstärkungen (%) für die am Austausch beteiligten Protonenpaare 3,5 bzw. 2,6 von Bis(η^6 -bimesityl)chrom (2) in C_6D_6 .

Die beiden Projektionen der Komplexe 2 und 10 stellen insofern idealisierte Verhältnisse dar, als mögliche Winkeldeformationen und Streckungen des Metall-Ligand Bindungsabstandes (vergl. Ref. 8, 9) nicht berücksichtigt sind. Ein Ausweichen durch Kippung der Sandwichachse im *anti*-periplanaren Übergangszustand ist aber auszuschließen, da in den *para*-Positionen der η^6 -Arene identische Deformationsmomente angreifen. Sterische Entlastung durch Verdrillung längs der Achse C(1)–C(7) wird durch die Anwesenheit zweier orthoständiger Methylgruppen am η^6 -Aren blockiert.

Die 1H -NMR Zuordnung für 2 wird schließlich auch durch NOE Differenzspektroskopie erhärtet. So erzeugt bei 25°C Sättigung des Signals δ 3.12 (H(12)) NOE Verstärkungen (> 1%) der Signale δ 7.00 (6.4%, H(11)), δ 4.47 (5.5%, H(3)), δ 4.29 (1.9%, H(5)), δ 1.75 (3.9%, H(2)), δ 1.57 (1.9%, H(6)), Sättigung bei δ 1.31 (H(8)) hingegen NOE-Verstärkungen (> 1%) für δ 6.76 (6.9%, H(9)), δ 4.47 (1.1%, H(3)), δ 4.29 (1.2%, H(5)), δ 3.12 (1.4% H(12)), δ 2.20 (1.2%, H(10)), δ 2.01 (1.8%, H(4)), δ 1.75 (2.8%, H(2)) und δ 1.57 (3.6%, H(6)). Diese Abstufung bestätigt die für die *endo*- bzw. *exo*-Methylgruppen der Mesitylsubstituenten getroffene Zuordnung sowie einen Verdrillungswinkel $\alpha \approx 90^\circ$ im Rotameren niedrigster Energie.

Die Inspektion der NOE Daten läßt allerdings erkennen, daß diese nicht, wie prinzipiell gefordert, mit r^{-6} korrelieren (r = Abstand zwischen gesättigtem und beobachtetem Proton) sondern je nach Meßtemperatur, mehr oder weniger stark von einer r^{-6} Distanzbeziehung abweichen. Besonders deutlich ist die Temperaturabhängigkeit der NOE Verstärkungen bei Sättigung von H(12) für die Protonensorten H(3,5) und H(2,6). Wie in Fig. 4 dargestellt, sinkt die Differenz der NOE Verstärkungen für die am chemischen Austausch beteiligte Protonen mit steigender Temperatur, um bei 53°C zu verschwinden. Offenbar ist für $T < 53^\circ C$ die durch chemischen Austausch bewirkte Übertragung des NOE Effektes noch unvollständig, d.h. $f_3\{12\} > f_5\{12\}$ und $f_2\{12\} > f_6\{12\}$. Bei $T 53^\circ C$ hingegen gilt $f_3\{12\} = f_5\{12\}$ und $f_2\{12\} = f_6\{12\}$; bei dieser Temperatur ist auf der NOE-, d.h.

der T_1 -Zeitskala bereits das Gebiet des raschen Austausches erreicht, obgleich auf der Zeitskala der chemischen Verschiebung (T_c 85 bzw. 100 °C) noch der Fall des langsamen Austausches gilt [13].

Ersetzt man einen der Bimesitylliganden in **2** durch Benzol oder durch $(CO)_3$, so wird auf der 1H -NMR Zeitskala die Inequivalenz der Positionen 2,5 bzw. 3,6 aufgehoben, da in $(\eta^6\text{-Bimesityl})(\eta^6\text{-benzol})\text{chrom}$ (**5**) bzw. $(\eta^6\text{-Bimesityl})\text{-}(tricarboxyl)\text{chrom}$ (**7**) bereits bei Raumtemperatur freie Rotation der Einheiten $(C_6H_6)Cr$ bzw. $(CO)_3Cr$ erfolgt (vergl. die Daten in Tab. 1). Der Befund, daß in **5**, verglichen mit **2**, das Methylprotonensignal bei tiefstem Feld eine Verschiebung erfährt (δ 3.12 \rightarrow δ 2.97), nicht aber das Signal bei höchstem Feld (δ 1.32) ist eine weitere Bestätigung der Zuordnung *endo*-CH₃(12) und *exo*-CH₃(8) für **2**. In den $Cr(CO)_3$ -Addukten **7** und **8** des Bimesityls **1** ist der Unterschied der chemischen Verschiebungen für die Methylgruppen CH₃(8) und CH₃(12) kleiner, da die *endo/exo*-Differenzierung wegen des, verglichen mit Bimesityl als Gegenligand, geringeren Raumbedarfs des $Cr(CO)_3$ Fragmentes, eingeschränkt ist.

Weniger übersichtliche Verhältnisse liegen in dem binären Komplex *Bis*(η^6 -2,4,8,10-tetramethylbiphenyl)*chrom* (**4**) vor, denn die Cokondensationssynthese liefert hier, wie der großen Linienzahl im 1H -NMR Spektrum zu entnehmen ist, ein Gemisch der Formen *meso*-**4** und *rac*-**4**. Außerdem sollte, da die C(1)–C(7) Bindungsachse von jeweils nur einer *ortho*-ständigen Methylgruppe flankiert ist, eine Verdrillung der beiden Arenebenen vorliegen, die von der Orthogonalität abweicht. Das Fehlen einer Methylresonanz nahe δ 3.0 im 1H -NMR Spektrum von **4** zeigt eindeutig, daß nur die Konformation mit *exo*-ständiger Methylgruppe am nicht koordinierten Aren auftritt. Das *endo*-ständige *ortho*-Arenproton H(12) weist die beträchtliche Koordinationsverschiebung $\Delta\delta$ 0.99 ppm auf. Sie dürfte hauptsächlich daraus folgen, daß H(12) bei der Komplexbildung in den entschirmenden Bereich des zweiten η^6 -Arens gelangt. Die koordinationsbedingte Schwächung des Ringstromes im benachbarten η^6 -Aren wirkt auf H(12) ebenfalls entschirmend. Eine detailliertere Analyse wird durch die Unkenntnis des inter-Aren Verdrillungswinkels verhindert, aufgrund derer die genaue Lage des Protons H(12) nicht festgelegt werden kann. Zweifellos führt jedoch der Ersatz der *endo*-ständigen *ortho*-Methylgruppe am freien Aren durch ein H-Atom zu einer beträchtlichen Senkung der Barrieren für die Rotamerenumwandlung. So weist das 1H -NMR Spektrum von **4** (Fig. 5) im Bereich der Protonenresonanz koordinierter Arene nur vier Dubletts und zwei Singuletts auf, die zu gleichen Anteilen den Diastereomeren *meso*-**4** und *rac*-**4** zuzuordnen sind. Offenbar befindet sich die, für **2** diskutierte Pendelbewegung im Falle des Komplexes **4** bei Raumtemperatur bereits im Gebiet des raschen Austausches, da andernfalls die doppelte Signalzahl zu erwarten wäre. Dennoch zeigt das 1H -NMR Spektrum von **4** eine merkliche Temperaturabhängigkeit, die im Bereich $4 < \delta < 5$ ppm besonders ausgeprägt ist. Sie dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die nebeneinander vorliegenden Formen *meso*-**4** und *rac*-**4** mit steigender Temperatur einen unterschiedlichen Gang der chemischen Verschiebungen aufweisen. Da der Temperaturgradient der chemischen Verschiebungen für **2** nur $\Delta\delta(H(3,5)) 6 \times 10^{-4}$ ppm/°C bzw. $\Delta\delta(H(2,6)) 1 \times 10^{-4}$ ppm/°C beträgt (ermittelt im Bereich des langsamen Austausches, bezogen auf die Alkylprotonen des Lösungsmittels Cumol- d_{12}), muß im Falle von **4** ein zusätzlicher Effekt wirksam sein. Wie in Fig. 6 gezeigt, sind für *meso*-**4** die beiden im Rotamerengleichgewicht stehenden Formen **A** und **B** enantiomer, d.h. für die Populationen gilt stets $P_A = P_B$

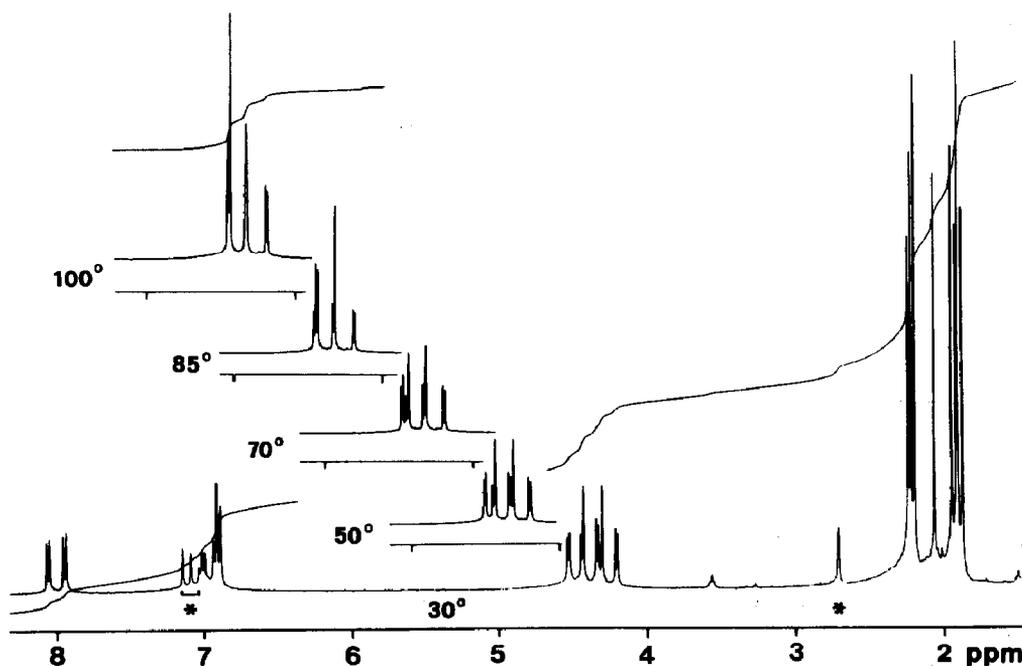


Fig. 5. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (400 MHz) von Bis(η^6 -2,4,8,10-tetramethylbiphenyl)chrom (*meso*-4 + *rac*-4) in Cumol- d_{12} mit der Temperaturabhängigkeit des Signals im Bereich der η -Arenprotonen. * Signale des Lösungsmittels.

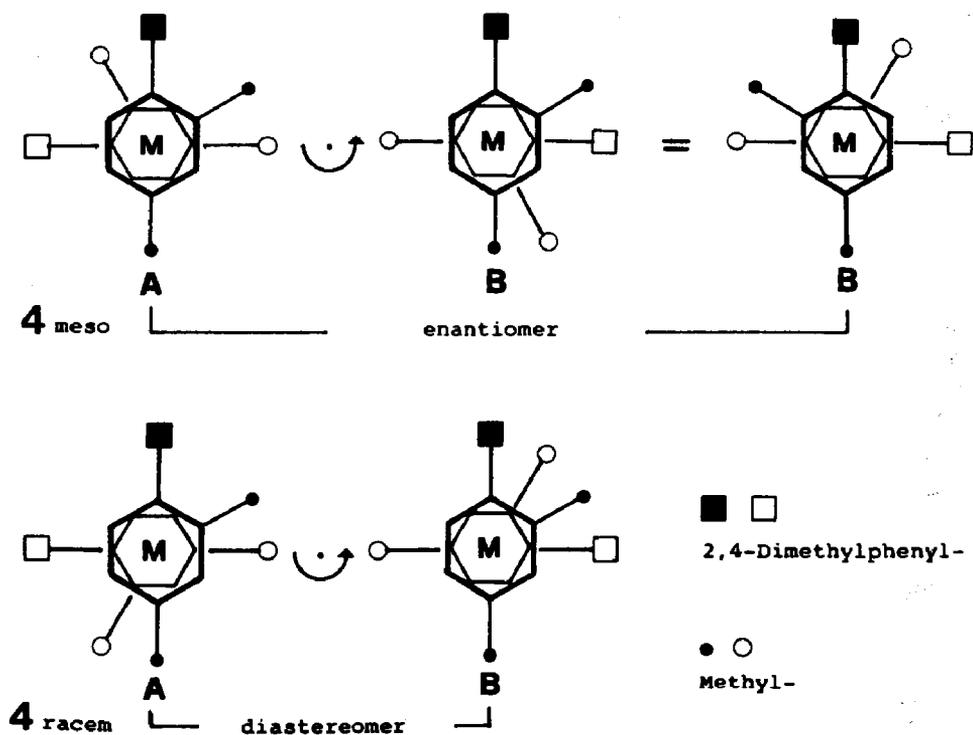


Fig. 6. Rotamerenumwandlung in Bis(η^6 -2,4,8,10-tetramethylbiphenyl)chrom (*meso*-4 bzw. *rac*-4) zwischen den Energieminima der Torsionswinkel $\alpha = 90$ bzw. 270° .

und $K_{meso} = P_A/P_B = 1$. Im Falle von *rac-4* hingegen sind die Formen A und B diastereomer, so daß $P_A > P_B$ und $K_{rac} = P_A/P_B > 1$. Die Temperaturabhängigkeit des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums von **4** erscheint somit als eine Folge der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K_{rac} .

Wie den $^1\text{H-NMR}$ Befunden zu entnehmen ist, entstehen bei der Cokondensationssynthese *meso-4* und *rac-4* in nahezu gleichen Anteilen. Es wird zu prüfen sein, ob sich durch Erhöhung des Raumbedarfes der Substituenten an Biphenyl Diastereoselektivität der Komplexbildung erzielen läßt.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden, wenn nicht anders beschrieben, in N_2 -Atmosphäre unter Verwendung getrockneter, N_2 -gesättigter Lösungsmittel ausgeführt. Spektroskopische Messungen erfolgten an den Geräten WH 400, Fa. Bruker ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$); EE 12, Fa. Varian (EPR); CH 7, Fa. Varian (EIMS); PE 457, Fa. Perkin Elmer (IR). Zur Gewinnung hochaufgelöster NMR Spektren wurden die abgeschmolzenen Proben entweder getempert (12 h/70°C) oder einem Kaliumspiegel ausgesetzt. Beides dient der Entfernung letzter Spuren von Bis(aren)chrom-Radikalkationen. 2,2',4,4',6,6'-Hexamethylbiphenyl (Bimesityl) wurde durch Ullmann-Kupplung dargestellt [14], 2,2',4,4'-Tetramethylbiphenyl nach Semmelhack [15] ausgehend von 2-Brom-*m*-Xylol.

1. *Bis*(η^6 -bimesityl)chrom (**2**)

In einem statischen, evakuierten, mit flüssigem N_2 gekühlten Reaktor (10^{-3} mbar, 4 L) werden während 2 h aus einer konischen Wolframdrahtspirale 200 mg (4 mmol) Chrom und aus einer separat beheizbaren, internen Dampfquelle 7 g (29 mmol) Bimesityl (**1**) kokondensiert. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird der Reaktorinhalt in 80 ml Toluol aufgenommen und über eine Schicht (2 cm) Kieselgel filtriert. Die leuchtend rote Lösung wird zur Trockne gebracht und aus dem Rückstand überschüssiger Ligand bei 60°C (10^{-3} mbar) absublimiert. Durch Steigerung der Sublimationstemperatur auf 170°C gewinnt man **2** als rotes, mikrokristallines Material. Es ist gut löslich in THF, Toluol, mäßig löslich in Petrolether, aus dem es in hellroten, verwachsenen Kristallbrocken erhalten werden kann. Ausbeute: ca. 40 mg (0.08 mmol), 2% bezogen auf verdampftes Chrom. (Gef.: C, 81.88; H, 8.58. $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Cr}$ (528.4) ber.: C, 81.78; H, 8.58%). MS (EI, 70 eV) *m/e* (rel. Int.): 528(7.41) M^+ , 290(23.44) $M^+ - 1$, 238(100) 1^+ , 203(82.27) $1^+ - \text{CH}_3$, 208(27.27) $1^+ - 2\text{CH}_3$, 193(14.96) $1^+ - 3\text{CH}_3$, 52(7.04) $^{52}\text{Cr}^+$. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 37°C, Koordinationsverschiebung $\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Ligand}}$): 98.2 (C(1), -39.3); 87.0 (C(2), -48.6); 75.4 (C(3), -53.4); 86.5 (C(4), -49.7); 85.4 (C(5), -43.4); 83.1 (C(6), -52.4); 139.0 (C(7), 1.5); 135.6 (C(8), 0.0); 128.9 (C(9), -0.1); 136.0 (C(10), -0.2); 129.3 (C(11), 0.5); 134.8 (C(12), -0.8); 19.2, 20.0, 20.3, 20.9, 24.4, 30.1 (CH_3). EPR 2^+ (Luftoxidation, CHCl_3/DMF 1/1, 25°C): $\langle g \rangle = 1.9865$, $a(^{52}\text{Cr})$ 1.87 mT.

2. (η^6 -Bimesityl)(η^6 -benzol)chrom (**5**)

Innerhalb einer Stunde werden 3 g (12.6 mmol) Bimesityl, 4 g (51 mmol) Benzol und 400 mg (7.7 mmol) Chrom kokondensiert. Das Reaktionsprodukt wird in 50 ml Toluol aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Aus dem Rückstand der

eingengten roten Lösung werden zunächst bei 80 °C (10^{-3} mbar) überschüssige Liganden und gebildetes Bis(benzol)chrom (**6**, 80 mg) absublimiert.

Zwischen 90 und 110 °C sublimiert (η^6 -Bimesityl)(η^6 -benzol)chrom (**5**) als orangerotes Material. (Ausbeute: ca. 10 mg). Weitere Temperaturerhöhung auf 180 °C liefert den binären Komplex **2** (ca. 25 mg). Als Reinheitskriterium für **5** diente das ^1H -NMR Spektrum (Tab. 1). MS (EI, 70 eV) m/e (rel. Int.): 368(9.20) M^+ , 290(6.03) $M^+ - \text{C}_6\text{H}_6$, 238(100) 1^+ , 223(94.20) $1^+ - \text{CH}_3$, 208(35.12) $1^+ - 2\text{CH}_3$, 193(25.41) $1^+ - 3\text{CH}_3$, 78(80.33) C_6H_6^+ , 52(15.30) $^{52}\text{Cr}^+$. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 37 °C, ($\Delta\delta$)): 101.1 (C(1), -36.4); 86.8 (C(2), -48.7); 80.6 (C(3), -48.2); 87.6 (C(4), -48.6); 80.6 (C(5), -48.2); 86.8 (C(6), -48.7); 139.1 (C(7), 1.7); 135.3 (C(8), -0.2); 129.0 (C(9), 0.25); 135.9 (C(10), -0.2); 129.2 (C(11), 0.4); 134.8 (C(12), -0.8); 78.0 (C(13), -50.7); 18.9, 19.4, 20.4, 20.9, 22.2 (CH_3). EPR 5^+ (CHCl_3 , DMF 1/1, +25 bzw. -140 °C): $\langle g \rangle = 1.9864$, $a(^{53}\text{Cr})$ 1.78 mT, $a(^1\text{H})$ 0.385 mT, $g_{\parallel} = 2.0052$, $g_{\perp} = 1.9794$.

3. Bis(η^6 -2,4,8,10-Tetramethylbiphenyl)chrom (**4**)

Die Synthese erfolgt aus 4,5 g (21 mmol) 2,4,8,10-Tetramethylbiphenyl **3** und 400 mg (7.7 mmol) Chrom wie für **2** beschrieben. Nach Abziehen des Lösungsmittels und überschüssiger Liganden fällt **4** als rotbraunes Öl an. Dieses wird in einem Zweiphasensystem (je 50 ml Petrolether, Methanol, H_2O) an Luft oxidiert. Die gelbbraune wäßrige Phase wird mit Petrolether gewaschen und zur Reduktion unter Eiskühlung in eine Suspension aus 80 ml Toluol, 100 g KOH und 25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ eingebracht. Man rührt bis zur vollständigen Entfärbung der wäßrigen Phase und gewinnt aus der organischen Phase nach Einengen durch Sublimation **4** als rotbraunes, nach kurzer Zeit erstarrendes Öl. Ausbeute: 100 mg (0.2 mmol), 2.6% bezogen auf verdampftes Chrom (Gef.: C, 81.86; H, 8.30. $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{Cr}$ (472.3) ber.: C, 81.32; H, 7.67%). MS (EI, 70 eV) m/e (rel. Int.): 472(10.95) M^+ , 262(39.35) $M^+ - 3$, 210(100) 3^+ , 195(68.56) $3^+ - \text{CH}_3$, 180(23.86) $3^+ - 2\text{CH}_3$, 165(18.43) $3^+ - 3\text{CH}_3$, 52(20.17) $^{52}\text{Cr}^+$. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 37 °C) *meso-4* + *rac-4*: 138.6, 138.5, 138.3, 136.3, 133.1, 132.9, 130.6, 130.5, 128.9, 126.2, 125.9 (C(Aren, frei)); 97.9, 97.8, 89.7, 89.2, 89.0, 88.7, 82.1, 81.9, 81.3, 80.9, 79.2, 78.1 (C(η -Aren)); 21.1, 21.0, 20.3, 20.1, 20.0, 19.8, 19.4, 19.0 (CH_3). EPR 4^+ (CHCl_3 /DMF 1/1, 25 bzw. -140 °C): $\langle g \rangle = 1.9960$, $a(^{53}\text{Cr})$ 1.82 mT, $a(^1\text{H})$ 0.398 mT, $g_{\parallel} = 2.0068$, $g_{\perp} = 1.9787$.

4. (η^6 -Bimesityl)(tricarbonyl)chrom (**7**) und $\mu(\eta^6 : \eta^6$ -Bimesityl)bis[(tricarbonyl)chrom] (**8**) [16]

1 g (4.2 mmol) Bimesityl (**1**) und 1.1 g (5.0 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 60 ml Di-n-butyl-ether und 20 ml THF werden während 5 d bei 120 °C umgesetzt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende gelbe Rückstand wird in 30 ml Diethyl-eter/Petrolether (1/1) aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Aus diesem Filtrat fällt während 2 d bei -22 °C das Bis(tricarbonylchrom)-Addukt **8** als hellgelber Niederschlag aus. Aus der Mutterlauge kristallisiert unter Tiefkühlung (-78 °C) das Mono(tricarbonylchrom)-Addukt **7** als gelbes bei 100 °C (10^{-3} mbar) sublimierbares Produkt.

Ausbeute **7**: 680 mg (43.3%) (Gef.: C, 68.06; H, 6.29. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Cr}$ (374.1) ber.: C, 67.36; H, 5.92%). MS (EI, 70 eV) m/e (rel. Int.): 374(10.11) M^+ , 318(10.23) $M^+ - 2\text{CO}$, 290(100) $M^+ - 3\text{CO}$, 238(8.34) 3^+ , 223(8.01) $3^+ - \text{CH}_3$, 52(55.69) $^{52}\text{Cr}^+$. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6H_6 , 37 °C, ($\Delta\delta$)): 110.6 (C(1), -26.8); 110.9 (C(2) -24.7); 90.4

(C(3), -38.3); 110.9 (C(4), -25.3); 90.4 (C(5), -39.0); 111.3 (C(6), -24.3); 137.6 (C(7), 0.1); 136.1 (C(8), 0.5); 129.4 (C(9), 0.62); 137.1 (C(10), 0.9); 130.3 (C(11), 1.5); 130.5 (C(12), -5.1); 19.3, 20.2, 20.5, 20.8, 22.1 (CH₃); 234.9 (CO). IR (Toluol): 1882, 1960 cm⁻¹.

Ausbeute **8**: 15 mg (1.5%) (Gef.: C, 56.57; H, 4.63. C₂₄H₂₂O₆Cr₂ (510.1) ber.: C, 56.25; H, 4.72%). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 37°C, (Δδ)): 111.8 (C(1), -25.6); 91.1 (C(2), -44.50); 90.2 (C(3), -38.6); 110.2 (C(4), -26.0); 90.2 (C(5), -38.6); 91.1 (C(6), -44.5); 111.8 C(7); 91.1 C(8); 90.2 C(9); 110.2 C(10); 90.2 C(11); 91.1 C(12); 19.9, 20.5, 21.7 (CH₃); 233.7 (CO). IR (Toluol): 1883, 1959 cm⁻¹.

Dank

Diese Untersuchung wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und durch den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Prof. S. Berger danken wir für wertvolle Hinweise.

Literatur

- 1 Ch. Elschenbroich, J. Hurley, B. Metz, W. Massa und G. Baum, *Organometallics*, 9 (1990) 898.
- 2 Ch. Elschenbroich, B. Spangenberg und H. Mellinghoff, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3165.
- 3 Ch. Elschenbroich, J. Schneider, H. Prinzbach und W.-D. Fessner, *Organometallics*, 5 (1986) 2091.
- 4 Ch. Elschenbroich, J. Schneider, B. Spangenberg und P. Schiess, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 41.
- 5 Ch. Elschenbroich, J. Schneider und H. Mellinghoff, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) 37.
- 6 Ch. Elschenbroich, J. Schneider, M. Wunsch, J.-L. Pierre und P. Baret, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 177.
- 7 Ch. Elschenbroich, R. Möckel und U. Zenneck, *J. Organomet. Chem.*, 219 (1981) 177.
- 8 U. Eberhardt, B. Deppisch und H. Musso, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 119.
- 9 B. Fuchs, R. Fröhlich und H. Musso, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1968.
- 10 R. Fröhlich und H. Musso, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4649.
- 11 (a) E.O. Fischer, Ch. Elschenbroich und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) 481. (b) V. Graves und J.J. Lagowski, *ibid.*, 120 (1976) 397.
- 12 G. Binsch und H. Kessler, *Angew. Chem.* 92 (1980) 445.
- 13 (a) D. Neuhaus und M.P. Williamson, *The Nuclear Overhauser Effekt in Structural and Conformational Analysis*, VCH, New York, 1989. (b) J.K.M. Sanders und B.K. Hunter, *Modern NMR Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford, 1987, Ch. 7. (c) J. Henning und H.H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 292.
- 14 P.E. Fanta, *Chem. Rev.*, 64 (1964) 613.
- 15 M.F. Semmelhack, P.A. Helquist und C.D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5108.
- 16 R.D. Rieke, S.N. Milligan, L.D. Schulte, *Organometallics*, 6 (1987) 699.