

Journal of Organometallic Chemistry, 426 (1992) 173–185
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22252

Metall- π -Komplexe von Benzolderivaten

XXXVIX *. Di[1,4-bis(diphenylphosphano)- η^6 -benzol]chrom: ein Baustein für polynukleare Bimetallkomplexe? **

Christoph Elschenbroich, Jochen Sebbach, Bernhard Metz und Gottfried Heikenfeld

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Strasse, W-3550 Marburg (Deutschland)

(Eingegangen den 24. Juli 1991)

Abstract

Nucleophilic substitution at bis(1,4-dichloro- η^6 -benzene)chromium by means of lithi-umdiphenylphosphide affords di[1,4-bis(diphenylphosphano) η^6 -benzene]chromium (**5**). Two *para*-positioned organometallic diphos units and a central metal atom featuring variable charge and magnetism, render the complex **5** a versatile potential bridging ligand in oligomeric materials. Here the bifunctional chelating nature of **5** is exploited for the synthesis of the hetero-metallocyclophane [2,2,11,11-tetracarbonyl-1,1,3,3,10,10,12,12-octaphenyl-2,11-dinickela(0)-1,3,10,12-tetraphospha- η^{12} -[3.3]paracyclophane]chromium (**6**). According to ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR spectroscopic evidence the bridges $-\text{PPh}_2-\text{Ni}(\text{CO})_2-\text{PPh}_2-$ in **6** in the range $-80 < T < +50^\circ\text{C}$ are subject to rapid reversion. This also applies to the singly $-\text{PPh}_2-\text{Ni}(\text{CO})_2-\text{PPh}_2-$ bridged complex **2** which was prepared from bis(diphenylphosphano- η^6 -benzene)chromium (**1**) and $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Cyclic voltammetry uncovers a rich redox chemistry for the trinuclear complex **6** which, however, is reversible only for the first oxidation step $6^{+/\cdot}$. The anodic peak potentials which follow this first, chromium-centered, oxidation are assigned to the couples $\text{Ni}^{+/\cdot}$, $\text{Cr}^{2+/\cdot}$ and $\text{Ni}^{2+/\cdot}$. The reduction $6^{0/\cdot}$ occurs quasi reversibly; the relative ease, with which the stage 6^- is reached, points to electron delocalization over both $\text{Ni}(\text{CO})_2$ units. The radical cations 1^+ , 2^+ , 5^+ and 6^+ are also accessible through chemical oxidation, they are subjected to EPR spectroscopic study. The hyperfine interaction $a(^{31}\text{P})$, observed for 2^+ and 5^+ testifies to spin delocalization into the ligand periphery.

Zusammenfassung

Durch nucleophile Substitution an Bis(1,4-dichlor- η^6 -benzol)chrom mittels Lithiumdiphenylphosphid wird Di[1,4-bis(diphenylphosphano) η^6 -benzol]chrom (**5**) dargestellt. Zwei *para*-ständige metallor-

Correspondence to: Professor Ch. Elschenbroich, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Strasse, W-3550 Marburg, Deutschland.

* XXXVIII Mitteilung siehe Lit. 1.

** Im Gedenken an Professor Manfred L. Ziegler.

ganische diphos-Einheiten und ein in Ladung und Magnetismus variables Zentralmetall machen den Komplex **5** zum vielseitigen potentiellen Brückenliganden in oligomeren Komplexen. Die bifunktionell chelatisierende Natur von **5** wird zunächst zur Bildung des Hetera-metallo-cyclophans [2,2,11,11-Tetracarbonyl-1,1,3,3,10,10,12,12-octaphenyl-2,11-dinickela(0)-1,3,10,12-tetraphospha- η^{12} -[3.3]paracyclophan]chrom (**6**) genutzt. Gemäß ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR Spektroskopie zeigen die Brücken $-\text{PPh}_2-\text{Ni}(\text{CO})_2-\text{PPh}_2-$ in **6** im Bereich $-80 < T < +50^\circ\text{C}$ rasche Reversion. Gleiches gilt für den aus Bis(diphenylphosphano- η^6 -benzol)chrom (**1**) und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ dargestellten einfach $-\text{PPh}_2-\text{Ni}(\text{CO})_2-\text{PPh}_2-$ überbrückten Komplex **2**.

Der Dreikernkomplex **6** besitzt laut Cyclovoltammetrie eine reiche Redoxchemie, die aber nur für die Erstoxidation $6^{+/0}$ Reversibilität aufweist. Die dieser Erstoxidation am Zentralmetall Chrom folgenden anodischen Peakpotentiale werden den Stufen $\text{Ni}^{+/0}$, $\text{Cr}^{2+/1+}$ und $\text{Ni}^{2+/+}$ zugeordnet. Die Reduktion $6^{0/-}$ erfolgt quasireversibel; aus der relativ leichten Erreichbarkeit der Stufe 6^- wird auf Elektronendelokalisation über beide $\text{Ni}(\text{CO})_2$ Brückenglieder geschlossen. Die Radikalkationen 1^+ , 2^+ , 5^+ und 6^+ lassen sich auch durch chemische Oxidation gewinnen und mittels EPR Spektroskopie studieren. Hierbei zeugt die für 2^+ und 5^+ beobachtete Hyperfeinwechselwirkung $a(^{31}\text{P})$ von Spindelokalisation in die Komplexperipherie.

Einleitung

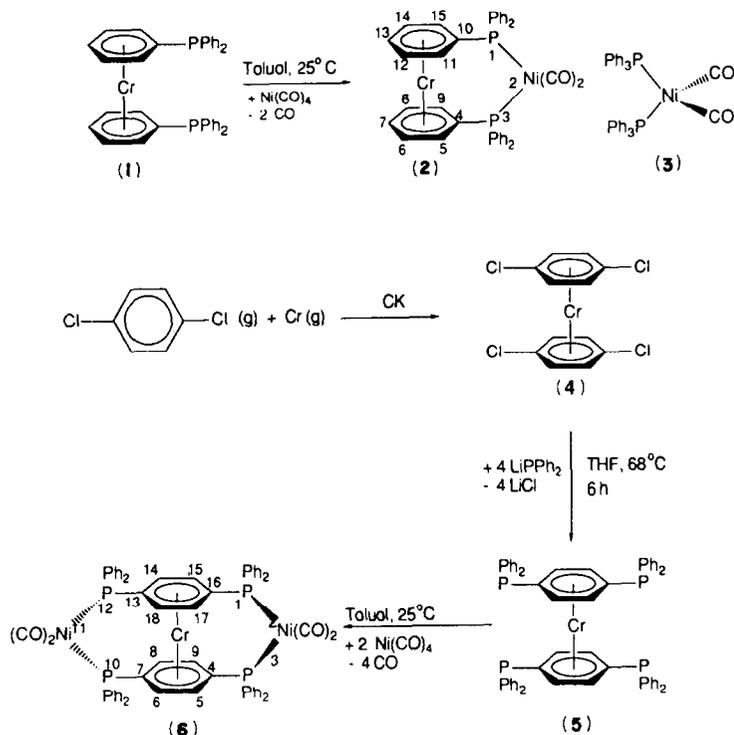
Die Verknüpfung redoxaktiver Komplexfragmente zu Kettenstrukturen interessiert in mehrfacher Hinsicht: sind die Einheiten paramagnetisch, so besteht Aussicht auf die Erzeugung molekularer Ferromagnete [2]; gelingt es, gemischte Valenz der Zentralmetalle einzuführen, so könnten eindimensionale elektrische Leiter resultieren [3]. Die Zentralmetalle in Bis(η^6 -aren)metall(d^5, d^6)-Komplexen erfüllen beide Voraussetzungen. Wir beschäftigen uns daher mit der Funktionalisierung von Vertretern dieser Substanzklasse um sie zu neuartigen Bausteinen für oligomere Sandwichkomplexe zu machen und berichten hier über das erste Beispiel, den metallorganischen Bis-Chelatliganden Di[1,4-bis(diphenylphosphano)- η^6 -benzol]chrom (**5**) und dessen Überführung in das Hetera-[3.3]metallo-cyclophan **6**. Als *Metallo-cyclophane* bezeichnen wir Bis(aren)metall-Komplexe, die interannulare Brücken tragen (vergl. Metallo-cenophane [4a]). In Homo-metallo-cyclophanen bestehen die Brücken ausschließlich aus C-Bausteinen, in Hetera-metallo-cyclophanen fungieren auch Heteroatome (Hauptgruppenelemente, Übergangsmetalle) als Brückenglieder [4b].

Ergebnisse und Diskussion

Den einfach $-\text{Ph}_2\text{P}-\text{Ni}(\text{CO})_2-\text{PPh}_2-$ überbrückten Komplex **2** gewinnt man durch Carbonylsubstitution, ausgehend von **1** [5]. Die Synthese des Tetrakis(diphenylphosphano)-Derivates **5** gelingt durch nucleophile Substitution an Bis(1,4-dichlor- η^6 -benzol)chrom (**4**) [6] mittels Lithiumdiphenylphosphid (Schema 1).

Die geringe Ausbeute, in der **5** erhalten wird, ist auf konkurrierende Ummetal-lierungs- und Kupplungsreaktionen zurückzuführen, denn die Analyse der Begleit-produkte liefert Hinweise auf die Bildung von Biphenylderivaten sowie 1,2,4-substituerter Arene. Glatt verläuft hingegen die Addition von zwei $\text{Ni}(\text{CO})_2$ -Frag-menten an **5** zu [2,2,11,11-Tetracarbonyl-1,1,3,3,10,10,12,12-octaphenyl-2,11-di-nickela(0)-1,3,10,12-tetraphospha- η^{12} -[3.3]paracyclophan]chrom(0) (**6**). Die Bildung von polymerem $[\text{2} \cdot \text{Ni}]_x$ wird auch bei Einsatz von überschüssigem **5** nicht beobachtet [7*].

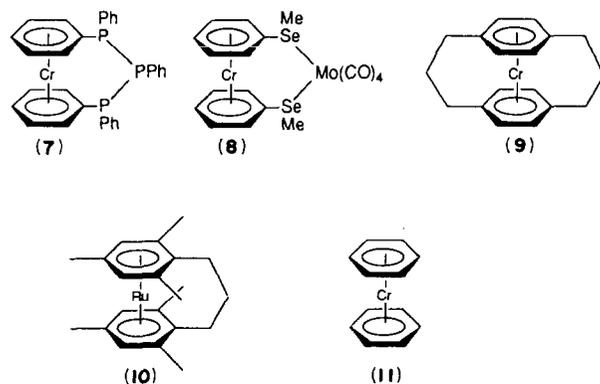
* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



Schema 1

Dreigliedrige interannuläre Brücken an Sandwichkomplexen weisen einen je nach ihrer Natur stark variierenden Grad der Flexibilität auf. So erfolgt auf der $^1\text{H-NMR}$ Zeitskala bei Raumtemperatur die Reversion der interannulären Brücke $-\text{S}_3-$ an Ferrocen langsam [8], die der Brücke $-(\text{Me})_2\text{As}-\text{Cr}(\text{CO})_4-\text{As}(\text{Me})_2-$ hingegen rasch [9].

Die Brücke im Hetera-chromocyclophan 7 [10] ist bei Raumtemperatur starr, im Hetera-chromocyclophan 8 [11] sowie in den Homo-metallocyclophanen 9 [12] und



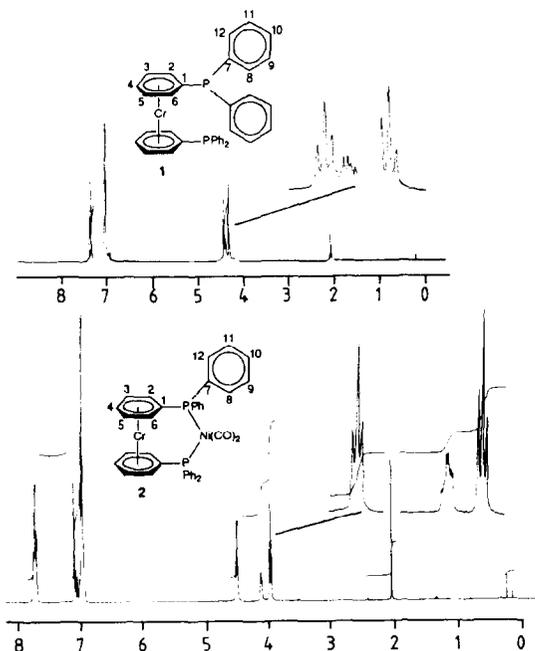


Fig. 1. ^1H -NMR Spektren der Verbindungen **1** (Toluol- d_6 , 400.13 MHz) und **2** (C_6D_6 , 300.13 MHz).

10^{2+} [13] dagegen revertierend. Ebenfalls rascher Reversion unterliegen die Brücken $-\text{PPh}_2-\text{Ni}(\text{CO})_2-\text{PPh}_2-$ im Hetera-chromocyclophan **6**. Dies folgt aus den ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR Spektren (Fig. 1–4, Tabelle 1).

Wie im Falle von **9** ist auch für **6** in Lösung das Vorliegen von Sessel- und Wannenformen anzunehmen, in denen die *p*-Phenylprotonen H-5,6,8,9 magnetisch inäquivalent sind. Das ^1H -NMR-Spektrum von **6** zeigt jedoch im Bereich der η^6 -Arenprotonen für $-80 < T < +50^\circ\text{C}$ nur ein Singulett, woraus auf rasche Reversion der Brücken $-\text{PPh}_2-\text{Ni}(\text{CO})_2-\text{PPh}_2-$ zu schließen ist. Die Barriere der Konformationsumwandlung ist offenbar für **6** wesentlich niedriger als für das [3.3]Chromocyclophan **9**, welches bereits bei $T < 0^\circ\text{C}$ Inäquivalenz der *p*-Phenylprotonen erkennen läßt [12]. Die auf der NMR Zeitskala rasche konformative Umwandlung von **6** manifestiert sich auch in der Äquivalenz der freien axialen und äquatorialen Phenylringe sowie der CO Liganden, die an Ni gebunden sind. Der Grund für die, verglichen mit **9**, raschere Reversion von **6** ist wohl darin zu suchen, daß für **6** auf dem Weg zum Übergangszustand Kompressionsspannung zwischen den Ringen $\eta^6\text{-Ph}$ und Ph_{ax} abgebaut wird (vergl. Schema 2). Rasche Reversion zeigt naturgemäß auch das einfach überbrückte Hetera-[3]chromocyclophan **2**, indem die *ortho*- und *meta*-ständigen Protonenpaare am η^6 -Aren bis $T = -70^\circ\text{C}$ äquivalent erscheinen.

Neben der konformativen Beweglichkeit interessiert an den Mehrkernkomplexen **2** und **6** auch das Redoxverhalten. Insbesondere ist die Frage nach einer möglichen gegenseitigen Beeinflussung der Elektronentransferzentren Cr und Ni zu stellen. Hierzu zerlegt man die Spezies **2** und **6** formal in die Komponenten Bis(diphenylphosphano- η^6 -benzol)chrom (**1**) und Bis(triphenylphosphano)(dicarbonyl)nickel (**3**) und vergleicht die Redoxpotentiale von **2** bzw. **6** mit denen von

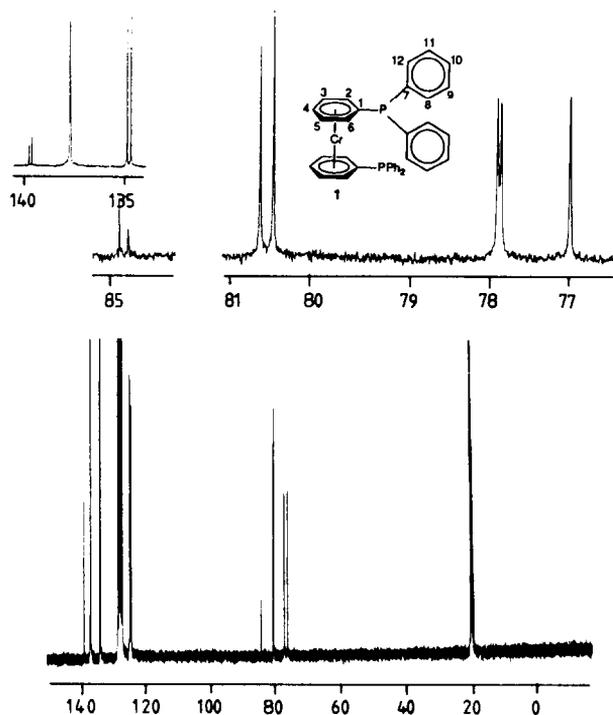


Fig. 2. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **1** (Toluol- d_8 , 100.61 MHz; T 80°C).

1 und **3** (Tabelle 2). Die Substitution von H gegen PPh_2 und die anschließende Koordination von $\text{Ni}(\text{CO})_2$ -Fragmenten bewirken für das Paar $(\text{Aren})_2\text{Cr}^{0/+}$ sukzessive anodische Verschiebungen der Redoxpotentiale. Die Verschiebung beträgt bei Übergang von Bis(benzol)chrom **11** auf **1** + 120 mV pro PPh_2 -Gruppe, beim Übergang von **1** auf **5** hingegen nur +85 mV pro PPh_2 -Rest; sie ist somit nicht einfach additiv, übertrifft aber die anodischen Verschiebungen durch PMe_2 -Substitution, die lediglich +50 mV/ PMe_2 betragen [14]. Ursachen für diese

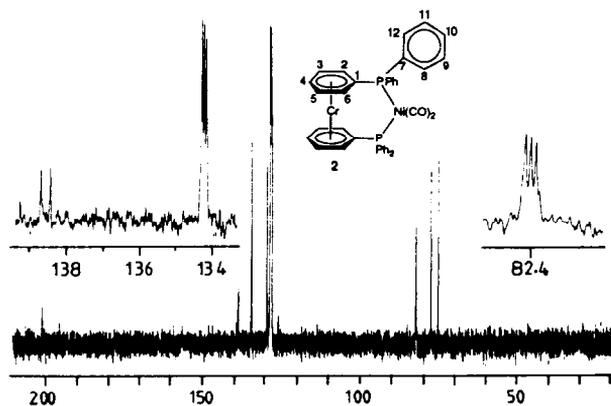


Fig. 3. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Nickelcarbonyladduktes **2** (C_6D_6 ; 100.61 MHz).

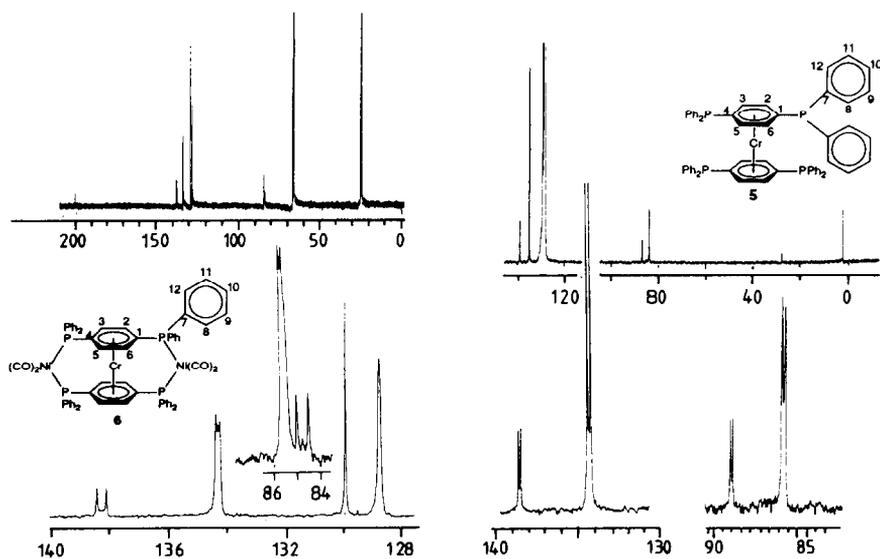


Fig. 4. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **5** (C_6D_6 , 100.61 MHz) und dessen Bis- $\text{Ni}(\text{CO})_2$ -Adduktes **6** ($\text{THF}-d_8$; 100.61 MHz).

anodischen Verschiebungen sind der *-I*-Effekt der P-Atome und der *-M*-Effekt der Phenylreste, die beide bewirken, daß die Elektronendichte auf dem Zentralmetall Cr, dem Ort des Redoxvorganges, sinkt. Weitere Verschiebungen nach positiven Potentialen begleiten die Knüpfung der interannularen Brücken durch Koordination von $\text{Ni}(\text{CO})_2$ -Einheiten. Auch diese Effekte sind nicht linear additiv, denn die Verschiebung $\Delta E_{1/2} = +75 \text{ mV}/\text{Ni}(\text{CO})_2$ (**5** \rightarrow **6**) übertrifft den entsprechenden Wert $\Delta E_{1/2} = +30 \text{ mV}/\text{Ni}(\text{CO})_2$ (**1** \rightarrow **2**) beträchtlich.

Während die bislang diskutierten reversiblen Redoxprozesse eindeutig das Zentralmetall Cr betreffen (vergl. EPR-Spektren der Radikalkationen, *vide infra*), kommen als Ort der Zweitoxidation sowohl Cr^+ als auch Ni^0 der interannularen Brücke in Frage. Gemäß Cyclovoltammetrie ist die Zweitoxidation von **2** und **6** irreversibel (Fig. 5). Dies spricht bereits gegen Chrom als Zentrum der Zweitoxidation, da im Falle hochsubstituierter, sterisch abgeschirmter Komplexe [15] sowie solcher, die aufgrund des Chelateffektes relativ substitutionsinert sind [(Beispiel: η^{12} -[2.2]Paracyclophan)chrom)], die Zweitoxidation des Zentralmetalls reversibel ist [1].

Zur Diskussion der Möglichkeit einer Zweitoxidation von **2**⁺ und **6**⁺ am Ni Atom vergleicht man mit dem cyclovoltammetrischen Verhalten des chromfreien Komplexes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ (**3**). Dieser weist zwei irreversible Oxidationswellen bei 0.76 und 1.24 V auf, die den Übergängen $\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^{\text{I}}$ und $\text{Ni}^{\text{I}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{II}}$ entsprechen sollten. Die Zahlenwerte in diesem und den folgenden Fällen dürfen nicht mit thermodynamisch wohlfundierten Standardpotentialen gleichgesetzt werden, da die beobachteten CV-Kurven Irreversibilität anzeigen. Eine qualitative Betrachtung sollte aber möglich sein. Das elektrochemische Verhalten von **3** ist in Einklang mit früheren Befunden, nach denen $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ (**12**) [16*] und $\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)_2$ [17] reversible Prozesse $[\text{NiL}_4] \rightleftharpoons [\text{NiL}_4]^+$ aufweisen, der Ersatz von R_3P durch CO in $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ jedoch zu Irreversibilität führt [18]. Die

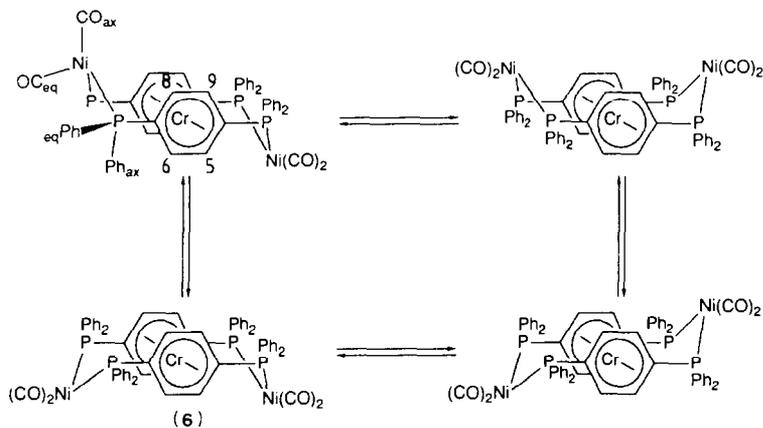
Tabelle 1

^{13}C -NMR- ^{31}P -NMR- und ^1H -NMR-Daten (chemische Verschiebungen ^a (ppm) und Kopplungen $J(\text{C}-i, \text{H}-i)$, $J(\text{C}-i, \text{P})$, $J(\text{H}-i, \text{H}-j)$, $J(\text{H}-i, \text{P})$ (Hz)) der Komplexe **1**, **2**, **5** und **6**

Komplex	5	6	6	2	1
Lsgm.	C_6D_6	C_6D_6	$\text{THF}-d_8$	C_6D_6	Toluol- d_8
$\delta(\text{C}-1)$	86.4(2)	83.9(2)	84.8(2)	^c	84.8(2)
$\delta(\text{C}-2, 6)$	83.3(3)	85.4(3)	85.3(3)	82.4(3)	80.8(2)
$\delta(\text{C}-3, 5)$				77.7(1)	77.6(2)
$\delta(\text{C}-4)$				75.3(1)	76.6(1)
$\delta(\text{C}-7)$	138.7(2)	137.8(2)	138.3(2)	138.6(2)	139.9(2)
$\delta(\text{C}-8, 12)$	134.5(3)	133.9(3)	134.3(3)	134.3(3)	134.7(2)
$\delta(\text{C}-9, 11)$	^b	129.5(1)	128.8(1)	128.4(3)	^b
$\delta(\text{C}-10)$	^b	^b	130.0(1)	129.2(1)	^b
$\delta(\text{C}-\text{CO})$	–	200.5	200.6	201.0	
$J(\text{C}-1, \text{P})$	14.3(2)	35.1(2)	33.2(2)	^c	12.7
$J(\text{C}-2, \text{P})$	19.3(3) ^c	9.0(3) ^c	8.8(3) ^c	13.9	19.1
$J(\text{C}-3, \text{P})$				< 10	5.3
$J(\text{C}-4, \text{P})$				< 2	< 2
$J(\text{C}-7, \text{P})$	14.8(2) ^{c,d}	33.5(2) ^{c,d}	33.2(2) ^{c,d}	31.4	14.5
$J(\text{C}-8, \text{P})$	10.4(3) ^c	7.5(3) ^c	7.5(3) ^c	15.1	20.4
$J(\text{C}-9, \text{P})$	^b	^b	< 10	8.8	^b
$J(\text{C}-10, \text{P})$	^b	< 2	< 2	< 2	^b
$J(\text{C}-2, \text{H}-2)$	169.7	^e	^e		
$J(\text{C}-8, \text{H}-8)$	160.0	^e	^e		
$J(\text{C}-10, \text{H}-10)$	158.1	^e		^e	
$\delta(^{31}\text{P})$	–7.1	32.2	31.9	32.7	–6.5
$\Delta\delta(^{31}\text{P})$	39.3	39.1	entfällt	39.2	entfällt
$\delta(\text{H}-2, 6)$	4.80 “t”	4.68 s ^f	4.33 s ^f	4.40 t	
$\delta(\text{H}-3, 5)$				4.13 “t”	4.36 m
$\delta(\text{H}-4)$				4.29 sext.	4.28 t
$\delta(\text{H}-8, 12)$	7.51 m	7.81 s	7.43 s	7.87 m	7.32 m
$\delta(\text{H}-9, 11)$	7.22 m	7.09 s	7.26 s	7.12 s	6.98 m
$\delta(\text{H}-10)$	7.22 m	7.09 s	7.26 s	7.15 s	6.98 m
$J(\text{H}-2, \text{H}-3)$				5.5	6.0
$J(\text{H}-3, \text{H}-4)$				5.5	6.0
$J(\text{H}-2, \text{P})$				5.5	6.0
$J(\text{H}-3, \text{P})$				5.5	6.0
$J(\text{H}-4, \text{P})$				2.5	2.5

^a Ziffern in Klammern geben die Linienzahl im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum an. ^b Signale liegen unter dem Lösungsmittelsignal. ^c Linienabstand, Multiplettstrukturen werden durch Spektren höherer Ordnung verursacht. ^d Filled-in dubletts. ^e Für Bestimmung zu geringe Löslichkeit; “t” Dreiliniemultiplett; Linienabstand 2.0 Hz. ^f Halbwertsbreite 10 Hz.

Substitution von PPh_3 durch CO bewirkt eine starke positive Verschiebung des anodischen Peakpotentials wie auch aus den Daten $E_{1/2}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2\text{V}(\text{CO})_4]^{0/-} = -0.70 \text{ V}$, $E_{1/2}[\text{V}(\text{CO})_6]^{0/-} = 0.06 \text{ V}$, beide reversibel [19], hervorgeht. Noch größer ist die anodische Verschiebung im Falle des Paares $E_{1/2}\{\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4, \mathbf{12}\}^{+0} = -0.78 \text{ V rev.}$ [16] und $E_{\text{pa}}(\mathbf{3}) = 0.69 \text{ V}$, irrev. Die Werte $E_{\text{pa}}(\mathbf{2}) = 0.83 \text{ V}$ und $E_{\text{pa}}(\mathbf{6}) = 0.85 \text{ V}$ sind somit der Erstoxidation der $\text{Ni}(\text{CO})_2$ -Gruppe zuzuordnen, wobei die anodische Verschiebung relativ zu $\mathbf{3}^{+0}$ die Tat-



Schema 2

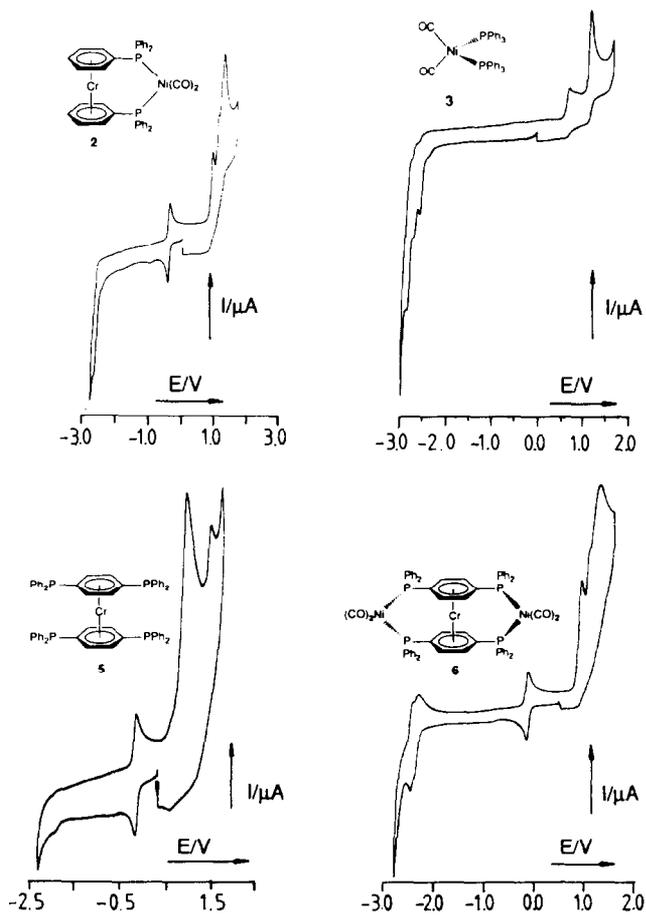


Fig. 5. Cyclovoltammogramme der $\text{Ni}(\text{CO})_2$ -Addukte 2, 3 und 6 ($T = -35^\circ\text{C}$) sowie des Komplexes 5 ($T = 25^\circ\text{C}$) im Medium 1,2-Dimethoxyethan/Tetraethylammoniumperchlorat.

Tabelle 2

Elektrochemische Daten^a (CV) für Diphenylphosphano-Derivate des Bis(benzol)chroms und ihre Dicarboxylnickel-Addukte

Verbindung	T (°C)	$E_{pc}(0/-)$ (V)	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}(+/0)^r$ (V)	$\Delta E_p(+/0)$ (mV)	i_{pa}/i_{pc}	E_{pa}^i (V)
11 ^b	25	-		-0.69	61	1.0	1.14
	-35			-0.72	87	0.95	0.97
1	25	-		-0.45	80	1.1	1.05
5	25	-		-0.28	80	1.1	1.01; 1.25
2	25	-2.74 (i)		-0.42	78	1.0	0.83; 1.11; 1.23
	-35	-2.73 (i)		-0.43	54	1.0	0.93; 1.10; 1.29
6	25	-2.36 (q)	80	-0.13	72	0.91	0.85; 1.07; 1.26
	-35	-2.37 (q), -2.49 (i)	80	-0.15	72	0.93	0.98; 1.20; 1.35
3	25	-2.60 (i);					0.69; 1.24
	-35	-2.58 (i); -2.70 (q)	70				0.76; 1.24
		-2.87 (q)	90				
12	25		80	-0.52		0.95	

^a In 1,2-Dimethoxyethan/0.1 M Tetraethylammoniumperchlorat an einer Glaskohlenstoff-Elektrode gegen gesättigte Kalomel-Elektrode; Vorschubgeschwindigkeit $v = 50$ mV/s; r = reversibel, q = quasireversibel, i = irreversibel. ^b Lit. 1.

sache widerspiegelt, daß die Ionisierung der $Ni(CO)_2$ Einheit in 2^+ und 6^+ aus Kationen erfolgt (die Erstoxidation erzeugte Cr^+). Überträgt man die Potentialdifferenz zwischen Erst- und Zweitoxidation der $Ni(CO)_2$ Gruppe von **3** auf die Komplexe **2** und **6**, so wären die intermediären Potentiale $E_{pa}(2^{3+/2+}) = 1.11$ V und $E_{pa}(6^{3+/2+}) = 1.07$ V der Zweitoxidation an der Bis(aren)chrom-Einheit zuzuschreiben. Ähnliche Werte werden auch für die $Ni(CO)_2$ -freien Spezies **1** und **5** gefunden (Tab. 2). Die Ähnlichkeit der anodischsten Peakpotentiale 1.23, 1.26 und 1.24 V in den CV-Kurven für **2**, **6** und **3** könnte darauf beruhen, daß die Kationen 2^{3+} und 6^{3+} das Zentralmetall Cr^{2+} verlieren und die "Viertoxidation" von **2** und **6** demnach der Zweitoxidation von **3** entspricht. Diese Deutung der CV-Kurven ist zwar in sich konsistent, quantitative Folgerungen bezüglich der gegenseitigen Redox-Beeinflussung der Metallzentren lassen sich aber (irreversibler Charakter der Wellen!) nicht treffen.

Auch die Reduktion ist elektrochemisch irreversibel (**2**, **3**) bzw. quasireversibel (**6**), so daß eine Deutung nur unter Vorbehalt statthaft ist. Ort der Reduktion ist sicher dominant die $Ni(CO)_2$ -Gruppe, da generell Carbonylmetalle eine höhere Elektronenaffinität besitzen als Arenmetalle [20]. Für $Ni(CO)_2$ als Redoxort spricht auch der Befund, daß im Falle der $Ni(CO)_2$ -freien Spezies **1** und **5** Reduktionswellen bis zur Grenze des Lösungsmittel/Leitsalzesystems (-2.90 V) nicht erhalten werden. Die kathodische Verschiebung von -140 mV zwischen den Werten $E_{pc}(3^{0/-})$ und $E_{pa}(2^{0/-})$ zeigt aber an, daß die $Ni(CO)_2$ -Einheit den $\eta^6: \eta^6$ -Einbau eines Cr-Atoms zwischen zwei PPh_3 -Liganden registriert. In Einklang mit der Polarität $Cr^{\delta+}(\eta^6-Aren)^{\delta-}$ [21] bewirkt dieser Einbau eine Stärkung des σ -Donator- und eine Schwächung des π -Akzeptorcharakters der PPh_3 -Liganden, was sich in höherer Elektronendichte auf der koordinierten $Ni(CO)_2$ -Gruppe bemerkbar macht. Deutlich stabiler ist offenbar das Radikalanion des Hetera-[3.3]chromocyclophans **6**, denn die Reduktion erfolgt hier bereits quasireversibel und bei, verglichen mit den Hetera-[3]chromocyclophan **2**, um 380 mV positiverem

Tabelle 3

EPR-Daten (Kopplungskonstanten (mT) und g -Werte der Komplexkationen 1^+ , 2^+ , 5^+ und 6^+ in flüssiger ($T = 25^\circ\text{C}$) und glasartig erstarrter Lösung ($T = -146^\circ\text{C}$)^a

	1^+ ^b	2^+ ^b	5^+	6^+
$a(^1\text{H})$	0.323	0.326	0.313	0.313
$a(^{53}\text{Cr})$	1.77	1.86	1.79	1.80
$a(^{31}\text{P})$	^c	0.075	0.100	^c
$\langle g \rangle$	1.9805	1.9873	1.9876	1.9877
g_{\parallel}	2.0027	2.0016	2.0014	2.0017
g_{\perp}	1.9780	1.9797	1.9811	1.9882
$A_{\parallel}(^1\text{H})$	^c	^e	^c	^c
$A_{\perp}(^1\text{H})$ ^d	^c	^e	^c	^c
$A_{\parallel}(^{53}\text{Cr})$ ^d	2.60	^e	2.53	2.67
$A_{\perp}(^{53}\text{Cr})$	0.14	^e	0.27	0.06

^a CHCl_3/DMF (1/1). ^b Methanol. ^c Nicht aufgelöst. ^d Berechnet aus $a = 1/3(A_{\parallel} + 2A_{\perp})$. ^e Keine Angabe.

Potential. Als Deutung der anodischen Verschiebung beim Übergang von $2^{0/-}$ auf $6^{0/-}$ ließe sich eine Abnahme des σ -Donator- und eine Zunahme des π -Akzeptorcharakters der P-Atome in **6** anführen, da die zentral Bis(aren)chrom-Einheit in **6** auf vier statt wie in **2** auf zwei Ph_2P -Gruppen einwirkt. Diese Erklärung wird allerdings durch den Befund entwertet, daß die Verbindungen **3**, **2** und **6** im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums nahezu identische Bandenlagen aufweisen (vergl. Experimenteller Teil). Somit dürften die Stabilisierung von 6^- auf die Delokalisation des ungepaarten Elektrons über beide $\text{Ni}(\text{CO})_2$ -Einheiten zurückzuführen sein, ein Effekt der sich wegen des nicht-magnetischen Charakters der Kerne $^{68,70}\text{Ni}$ leider nicht EPR-spektroskopisch nachweisen läßt. Diese Delokalisation ist Ausdruck der Mischung der untersten unbesetzten Orbitale der $\text{Ni}(\text{CO})_2$ -Fragmente mit π^* -Orbitalen des Liganden 1,4- $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$ [22].

Die gemäß CV reversible Erstoxidation von **2** und **6** ermöglicht es, die Radikalkationen 2^+ und 6^+ auch auf chemischem Wege darzustellen (Oxidation mit O_2 oder 4-Pyridincarbaldehyd) und EPR-spektroskopisch zu vermessen. Entsprechende Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt. Gemäß der Natur des einfach besetzten Orbitals in Bis(aren)metall(d^5)-Komplexen als einer Funktion von fast ausschließlich Metall ($3d_{z^2}$)-Charakter, ist der Einfluß peripherer Substituenten auf das EPR-Spektrum im allgemeinen gering. Als Ausnahmen sind Komplexe zu nennen, in denen zur Hyperkonjugation mit dem Sandwichgerüst befähigte periphere Gruppen in unterschiedlicher, starrer Fixierung vorliegen [23]. Im Falle der Radikalkationen 1^+ , 2^+ , 5^+ und 6^+ überrascht der unterschiedliche Einfluß der verbrückenden $\text{Ni}(\text{CO})_2$ -Koordination auf die ^{31}P -Hyperfeinwechselwirkung (Fig. 6): Während die Kopplung $a(^{31}\text{P})$ für das Tetraphosphanoderivat 5^+ aufgelöst erscheint, für das Addukt $\{5[\text{Ni}(\text{CO})_2]_2\}^+ = 6^+$ hingegen unterhalb der Erfassungsgrenze liegt, gilt für 1^+ und 2^+ das Umgekehrte. Auch in den Addukten $\{1 \text{ M}(\text{CO})_4\}^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) ist die ^{31}P -Hyperfeinwechselwirkung EPR-spektroskopisch nachweisbar [24]. Möglicherweise sinkt die Kopplung $a(^{31}\text{P})$ im Falle des Hetera-[3.3]chromocyclophans 6^+ unter die Auflösungsgrenze, weil sich die periphere Spindichte hier auf vier P-Atome verteilt, während sie sich in den Hetera-[3]chromocyclophanen $\{1 \text{ Ni}(\text{CO})_2\}^+$ und $\{1 \text{ Mo}, \text{W}(\text{CO})_4\}^+$ auf zwei P-

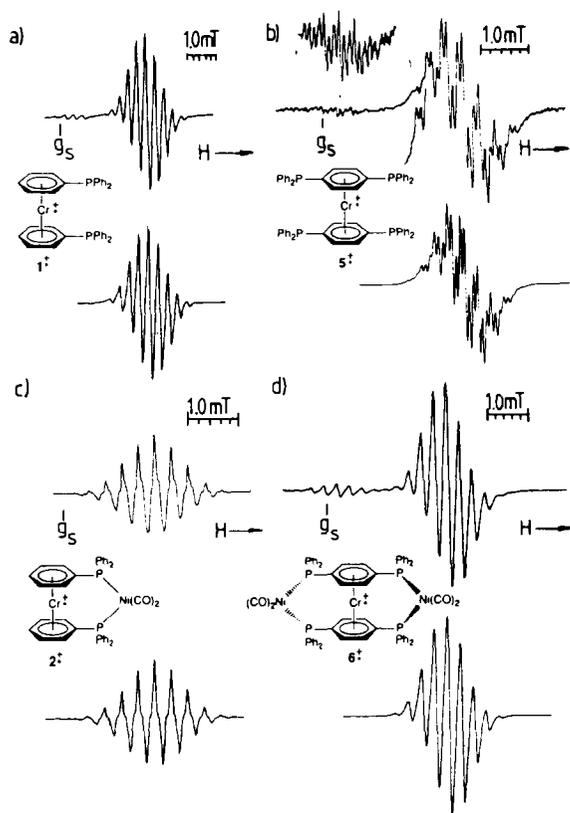


Fig. 6. Experimentelle und simulierte EPR-Spektren der Komplex-Kationen 1^+ , 2^+ , 5^+ und 6^+ in flüssiger Lösung, bei $T = 25^\circ\text{C}$. (a), (b) und (d) in CHCl_3/DMF (1/1), 1. Ableitung; (c) in CH_3OH , 2. Ableitung.

Atome konzentriert. Jedenfalls demonstrieren die EPR-Ergebnisse, daß Spinpopulation auch in die Ligandenperipherie gelangt, so daß paramagnetische Oligomere des Typs $(\text{OC})_2\text{Ni}[\text{Ni}]_n\text{Ni}(\text{CO})_2^{m+}$ bemerkenswerte kooperative Effekte aufweisen sollten. Die Darstellung repräsentativer Vertreter mit definiertem n und m ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

Experimentelles

{2,2-Dicarbonyl-1,1,3,3-tetraphenyl-2-nickela(0)-1,3-diphospha- η^2 -[3]cyclophan} chrom(0) (2)

Eine Lösung von Bis(diphenylphosphano- η^6 -benzol)chrom (1) [5] (607 mg, 1.05 mmol) und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (0.135 ml, 1.05 mmol) in 100 ml Toluol wird 6 h bei 25°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein ziegelroter Feststoff. Die chromatographische Reinigung (Al_2O_3 , 0% H_2O ; Toluol; erste Zone) und Umkristallisation aus Toluol/Petrolether (1/1) liefert 2 (570 mg, 78%) als rotbraune Kristallnadeln (Gef.: C, 66.47; H, 4.65. $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{CrNiO}_2\text{P}_2$ (691.30) ber.: C, 66.02; H, 4.37%). MS (FD) m/e (rel. Int.) 691 (100%) M^+ . IR $\nu(\text{CO})$ (THF): 2003s, 1945br cm^{-1} . Durch Luftoxidation im Zweiphasensystem Toluol/ H_2O ,

Fällung mit NH_4PF_6 und Umkristallisation aus Aceton/Diethylether läßt sich in nahezu quantitativer Ausbeute das grüne Radikalsalz 2^+ (PF_6^-) gewinnen (Gef.: C, 53.91; H, 4.20. $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{CrF}_6\text{NiO}_2\text{P}_3$ (837.26) ber.: C, 54.61; H, 3.59%).

Bis[1,4-bis(diphenylphosphano)- η^6 -benzol]chrom (5)

Eine Lösung von Bis(1,4-dichlor- η^6 -benzol)chrom (**4**) [6] (1.50 g, 4.33 mmol) und Lithiumdiphenylphosphid (3.80 g, 19.8 mmol) [25] in 400 ml THF wird 6 h bei 70°C (Rückfluß) gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* abgezogen und der orange-farbene Rückstand mit Toluol extrahiert. Nach Einengen der toluolischen Lösung auf 40 ml wird in 4 Portionen chromatographiert (Al_2O_3 , 1% H_2O , 50×3 cm). Aus der ersten, orangefarbenen Zone werden nach Einengen 1.42 g eines dunkelroten Öles erhalten, welches in 20 ml Toluol gelöst und mit 80 ml n-Okтан überschichtet wird. Man erhält **5** (180 mg, 3.5%) nach zweimaligem Umkristallisieren in Form orangefarbener Kristalle. (Gef.: C, 75.29; H, 5.36. $\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{CrP}_4$ (944.93) ber.: C, 76.27; H, 5.12%). MS (FD) *m/e* (re. Int.) 944 (100%) M^+ . Die Mutterlauge der Kristallisation enthält ein Substanzgemisch *meta*-di und höher substituierter Derivate.

{2,2,11,11-Tetracarbonyl-1,1,3,3,10,10,12,12-octaphenyl-2,11-dinickela(0)-1,3,10,12-tetraphospha- η^{12} -[3.3]paracyclophan}chrom(0) (6)

Unter kräftigem Rühren wird zu **5** (150 mg, 0.16 mmol) in 45 ml Toluol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (106 mg, 0.62 mmol) gegeben, wobei starke Gasentwicklung auftritt, die nach 10 min abklingt. Die orangefarbenen Lösung wird nach Rühren über Nacht von überschüssigem $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und Lösungsmittel befreit. Das verbleibende dunkelrote Öl erstarrt nach Zusatz von etwas Hexan zu einem ziegelroten Pulver von **6** (170 mg, 0.15 mmol, 92%). Durch Umkristallisation aus Toluol/Petrolether (1/5) läßt sich **6** in Form orangefarbener Kristalle gewinnen. (Gef.: C, 65.37; H, 4.34. $\text{C}_{64}\text{H}_{48}\text{Ni}_2\text{O}_4\text{P}_4$ (1174.38) ber.: C, 65.46; H, 4.20%). IR $\nu(\text{CO})$ (THF) 2004s, 1949s(br) cm^{-1} . Vergleiche **3**: IR $\nu(\text{CO})$ (THF) 2003s, 1943s(br).

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und der NATO (Scientific Affairs Division) gefördert.

Literatur

- 1 Ch. Elschenbroich, J. Sebbach und B. Metz, *Helv. Chim. Acta*, 74 (1991) 1718.
- 2 (a) O. Kahn, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 837; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 834; (b) J.S. Miller, A.J. Epstein und W.M. Reiff, *Acc. Chem. Res.*, 21 (1988) 114; *idem*, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 201.
- 3 (a) L.V. Interrante, (Hrsg.), *Extended Interactions between Metal Ions in Transition Metal Complexes*, ACS Symposium Series, Vol. 5, 1974, s. 1–408; (b) J.S. Miller und A.J. Epstein, *Progr. Inorg. Chem.*, 20 (1976) 1; (c) G. Wegner, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 352; (d) J.S. Miller (Hrsg.), *Extended Linear Chain Compounds*, Plenum Press, New York, 1982/1983, Vol. 1–3.
- 4 (a) U.T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 700; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 702; (b) Zur Nomenklatur der Phane, *vergl. F. Vögtle, Cyclophan-Chemie*, B.G. Teubner, Stuttgart, 1990, S. 23 f.
- 5 Ch. Elschenbroich und F. Stohler, *J. Organomet. Chem.*, 67 (1974) C51.

- 6 G. Heikenfeld, Dissertation, Marburg (1982); P. Lumme, P. van Bogh, J. Kahima und H. Karnns, *Inorg. Chim. Acta*, 71 (1983) 209; V.V. Litvak, P.P. Kun, I.I. Oleynik, O.V. Volkov und V.D. Shteingarts, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 189.
- 7 Der freie Ligand 1,4-(Ph₂P)₂C₆H₄ liefert unter diesen Bedingungen die polymere Substanz [1,4-(Ph₂P)₂C₆H₄·Ni(CO)₂]_n: F.W. Hoover und R.V. Lindsey Jr., *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 3051.
- 8 (a) A. Davison und J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 174 (1979) 321; (b) E.W. Abel, M. Booth und K.G. Orrell, *J. Organomet. Chem.*, 208 (1981) 213.
- 9 J.J. Bishop und A. Davison, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 826.
- 10 Ch. Elschenbroich, J. Sebbach und B. Metz, *Helv. Chim. Acta*, 74 (1991) 1718.
- 11 H. Burdorf und Ch. Elschenbroich, *Z. Naturforsch., Teil B*, 36 (1981) 94.
- 12 R. Benn, N.E. Blank, M.W. Haenel, J. Klein, A.R. Koray, K. Weidenhammer und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 45; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 44.
- 13 V.S. Kaganovich, A.R. Kudinov und M. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.*, 323 (1987) 111.
- 14 Ch. Elschenbroich, G. Heikenfeld, M. Wunsch, W. Massa und G. Baum, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 397; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 414.
- 15 R.J. Markle und J.J. Lagowski, *Organometallics*, 5 (1986) 595.
- 16 Auch im Lösungsmittel Acetonitril verhält sich das Paar 12^{+ / 0} reversibel, vergl. G. Bontempelli, F. Magno, G. Schiavon und B. Corain, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2579.
- 17 (a) M. Martelli, G. Pilloni, G. Zotti und S. Daolio, *Inorg. Chim. Acta*, 11 (1974) 155; (b) G.A. Bowmaker, P.D.W. Boyd, G.K. Campbell und J.M. Hope, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 1152.
- 18 (a) D. de Montauzon und R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.*, 104 (1976) 99; (b) N.G. Connelly und W.E. Geiger, *Adv. Organomet. Chem.*, 23 (1984) 1.
- 19 B. Metz, Diplomarbeit, Marburg (1989).
- 20 Den Carbonylmetallat-Anionen stehen als typische Spezies Bis(aren)metall-Kationen gegenüber, vergl. (a) Ch. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, 1990; (b) W.E. Geiger in *J. Organomet. Chem. Library*, 22 (1990) 142, *Organometallic Radical Processes*, W.C. Trogler (Hrsg.), Ch. 5.
- 21 H. Binder und Ch. Elschenbroich, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 665; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 659.
- 22 R. Gross-Lannert, W. Kaim, U. Lechner, E. Roth und C. Vogler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 579 (1989) 47.
- 23 Ch. Elschenbroich, J. Koch, J. Schneider und B. Spangenberg, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 41.
- 24 Ch. Elschenbroich und F. Stohler, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 198; *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*, 14 (1975) 174.
- 25 R. Uriarte, T.J. Mazanec, K.D. Tau und D.W. Meek, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 79.