

Bimetallische Allylkomplexe polycyclischer Kohlenwasserstoffe: Erste Beispiele aus der Übergangsmetallchemie[☆]

Jörg J. Schneider^{a,*}, Dirk Wolf^a, Uwe Denninger^{b,1}, Richard Goddard^b,
Carl Krüger^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität/GH-Essen, Universitätsstraße 5-7, D-45117 Essen, Germany

^b Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr, Germany

Eingegangen am 5 November 1998; eingegangen in revidierter Form am 8 Dezember 1998

Abstract

Exclusively, η^3 -allyl coordination is observed for the first nickel and cobalt bimetallic complexes containing the polycondensed aromatics anthracene, pyrene and perylene. Access to these compounds is achieved either via reaction of magnesiumanthracene or the dianions of pyrene and perylene with suitable monometallic precursors, or via a ligand exchange reaction from the arene bridged triple decker $[\{(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-Cp})\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-(toluene)}]$. The formation of conjugated π systems that remain uncomplexed in the π perimeters clearly determines the metal coordination site in the resulting complexes.

Zusammenfassung

Ausschliesslich η^3 -Allylkoordination wird für die ersten bimetallichen Nickel- und Cobaltkomplexe der polykondensierten Aromaten Anthracen, Pyren und Perylen beobachtet. Der Zugang gelingt entweder durch die Reaktion von Magnesiumanthracen oder aber der Dianionen von Pyren und Perylen mit entsprechenden metallorganischen Vorläuferkomplexen. Darüberhinaus führt auch der Ligandenaustausch zwischen dem arenverbrückten Tripeldeckerkomplex $[\{(1,2,4\text{-Tri-}t\text{-butyl-Cp})\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-(}\eta\text{-}\eta\text{-toluol)}]$ und den neutralen Polyaromaten, wie am Pyren gezeigt, zu diesem Komplexotyp. Die Bildung verbleibender π -Restsysteme mit maximaler π -Konjugation ist entscheidend für die Festlegung der Koordination der Metallligandfragmente in den bimetallichen Komplexen. © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Allyl complexes; Cobalt; Carbohydrates; Nickel; Polycyclene

1. Einleitung

Aufgrund ihrer leichten Reduzierbarkeit bieten polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (hydrocarbons) (PAHs) als Liganden für ML_n -Übergangsmetallfragmente ideale Voraussetzungen. Diese Eigenschaft prädestiniert sie auch für das Studium inter- und intramolekularer Ladungstransferprozesse zwischen Metallzentren. Beispiele für Synthesen mehrkerniger

Übergangsmetallkomplexe bei der diese Eigenschaft der PAHs ausgenutzt wird, sind überraschenderweise eher selten [1]. Für die Gruppe der Seltenerdmetalle hat sich dieser Zugang als überaus wertvoll erwiesen, wie gerade jüngst gezeigt werden konnte. Entsprechende Synthesen verlaufen aber zumeist komplex in Hinblick auf die Haptizität der Metallkoordination, die Umsetzung des Eduktkomplexes sowie den Koordinationsort des jeweiligen PAHs und lassen kein einheitliches Bild erkennen [2e].

[☆] Herrn Prof. Dr Christoph Elschenbroich zum 60. Geburtstag gewidmet.

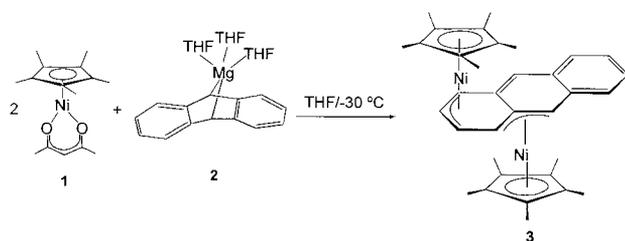
* Corresponding author. Tel.: +49-201-183-2413; fax: +49-201-183.

E-mail address: joerg.schneider@uni-essen.de (J.J. Schneider)

¹ Present address: Bayer AG, LS-P/ITL, U18, D-51368 Leverkusen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Wir berichten hier über Synthesen und Strukturen



Schema 1.

der ersten dia- und paramagnetischen bimetallichen Co- und Ni-Komplexe kondensierter Aromaten: $[\{(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{-(1,2,3):}\eta^3\text{-(4,4a,10)anthracen}\}]$ **3**, $[\{(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{-(1,2,3):}\eta^3\text{-(6,7,8)pyren}\}]$ **4a–4c**, $[\{(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{-(1,2,3):}\eta^3\text{-(10,11,12)perylene}\}]$ **5a** und $[\{(\eta^5\text{-1,2,4-tri-tert-Cp})\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{-(1,2,3):}\eta^3\text{-(6,7,8)pyren}\}]$ **7**. In allen drei Verbindungen wird ausschließlich eine η^3 -Allylkoordination der PAHs beobachtet die bislang nur für Komplexe der Seltenerdmetalle bekannt war. Wir haben drei unterschiedliche präparative Zugänge zur Darstellung der Verbindungsklasse $(\eta^3\text{-ML})\text{-(Polyaren)}\text{-(}\eta^3\text{-ML)}$ untersucht. Zumindest zwei davon sind von genereller Bedeutung und eröffnen Perspektiven um dieses Gebiet für Übergangsmetalle in Zukunft präparativ weitergehend zu erschließen.

Die Umsetzung von einem Äquivalent Magnesiumanthracen **2** [3] mit zwei Äquivalenten **1** [4] ergibt **3** in Form roter thermisch stabiler Kristalle (Schema 1).

Das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** weisen auf eine dinukleare unsymmetrische Struktur mit ausschließlich allylisch verbrückend gebundenem Anthracenliganden hin. So sind alle Protonen- als auch Kohlenstoffpositionen des komplexierten Anthracenliganden inäquivalent. Das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse [5] zeigt, dass die beiden $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Ni}$ -Fragmente antiperiplanar zur Molekülebene des planaren, verbrückend koordinierten Anthracens angeordnet sind, und beide eine allylische η^3 -Koordinationsart in zueinander benachbarten Ringeinheiten einnehmen

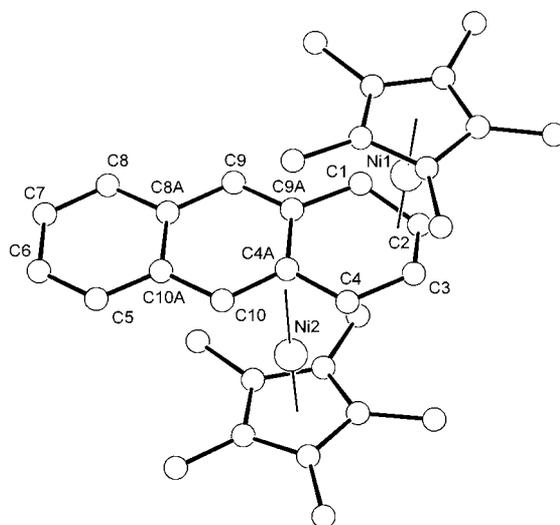
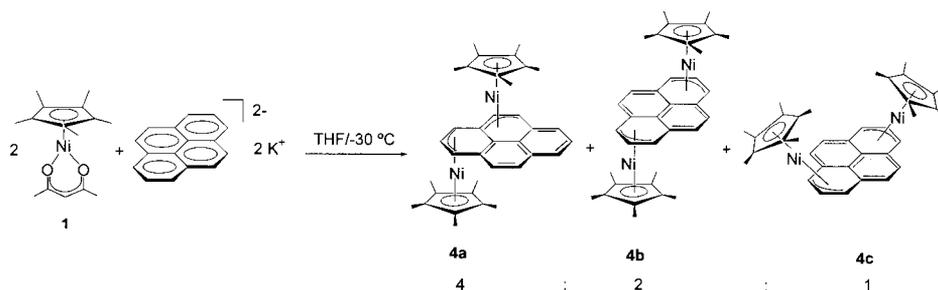


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Abstände in [Å]: C1–C2 1.422(5), C2–C3 1.406(5), C3–C4 1.453(5), C4–C4a 1.420(4), C9a–C1 1.450(5), C4a–C10 1.421(4), C4a–C9a, 1.458(4), Ni1–C1 2.035(3), Ni1–C2 1.913(4), Ni1–C9a 2.807, Ni2–C4 2.052(3), Ni2–C4a 1.933(3), Ni2–C10 2.058(3).

(Abb. 1). Dadurch erreicht jedes Ni-Atom eine 18 VE Konfiguration. Da neben Magnesiumanthracen bisher keine vergleichbaren Komplexe polykondensierter Kohlenwasserstoffe, die als Quelle für diese Liganden dienen können, bekannt sind, interessierten wir uns für alternative Synthesewege zu Organometallkomplexen von PAHs.

Die Reduktion von PAHs wie z.B. Pyren und Perylen mit Alkalimetallen bzw. Alkalimetallamalgam führt zur Ausbildung stabiler diamagnetischer Dianionen [6]. Wird das auf diese Weise erzeugte Dianion des Pyrens mit zwei Äquivalenten des Organonickelkomplexes **1** umgesetzt (Schema 2), so kommt es unter doppelter Salzeliminierung zur Ausbildung der regioisomeren dinuklearen Nickelkomplexe **4a–4c** die als Gemisch im Verhältnis 4:2:1 anfallen und in denen Pyren jeweils als verbrückender π -Perimeter in einer allylartigen η^3 -Koordinationsart vorliegt.



Schema 2.

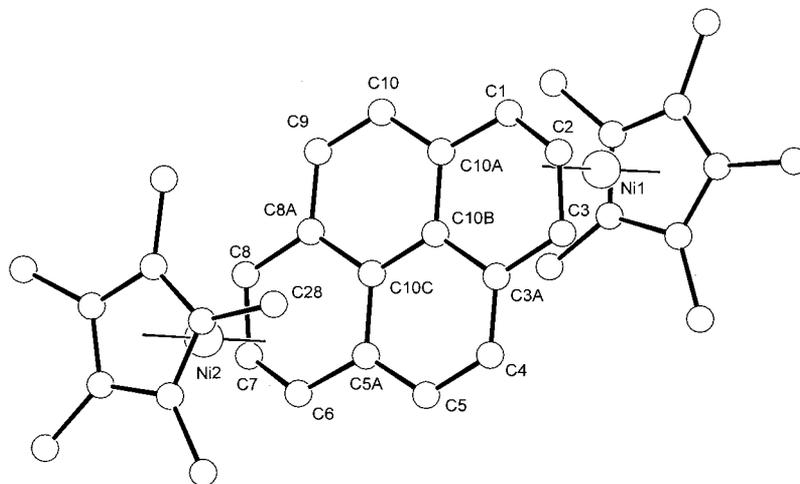


Abb. 2. Struktur von **4b** im Kristall. Ausgewählte Abstände in [Å]: Ni1–C1 2.041(5), Ni1–C2 1.918(6), Ni1–C3 2.040(5), Ni2–C6 2.027(5), Ni2–C7 1.915(5), Ni2–C8 2.050(5), C1–C2 1.400(8), C2–C3 1.405(9), C3–C3a 1.462(7), C1–C10a 1.451(7), C10a–C10b 1.420(7), C10b–C3a 1.430(7), C6–C7 1.408(8), C7–C8 1.409(9), C8–C8a 1.460(7), C8a–C10c 1.433(7).

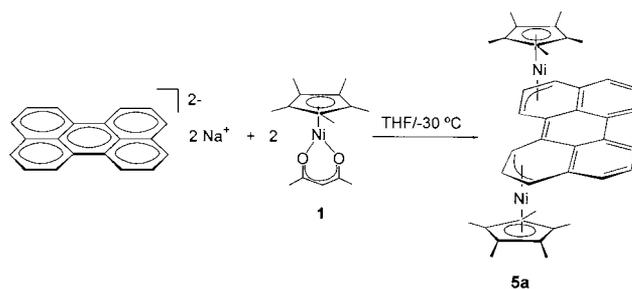
Eine vollständige Trennung der einzelnen Regioisomere **4a–4c** gelang bisher nicht. Die Ergebnisse einer, an einem durch manuelle Auslese erhaltenen Einkristall des Isomers **4b** durchgeführten Einkristallröntgenstrukturanalysen [5], bestätigen die aus den NMR-Spektren abgeleitete η^3 -Allylkoordination beider $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Ni}$ -Fragmente (Abb. 2). Dabei erfolgt die Koordination, übereinstimmend mit den Ergebnissen der NMR-Analyse, symmetrisch in der äußeren Ligandperipherie des PAH. Dadurch bleibt die zentrale aromatische Naphthalinteileneinheit des Pyrens erhalten.

Entsprechend Schema 3 führt die Umsetzung des Perylendianions mit zwei Äquivalenten **1** ebenfalls zur Koordination zweier allylartig η^3 -gebundenen $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Ni}$ -Fragmente an diesen π -Perimeter.

Im Gegensatz zum Pyren (Schema 2) bildet sich selektiv nur ein Reaktionsprodukt, **5a**, (Molekülpeak 638, korr. Isotopenmuster für eine Ni_2 -Spezies). In diesem verbrückt Perylen symmetrisch beide antarafacial koordinierten $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Ni}$ -Nickelfragmente (Abb. 3). Das entsprechende Isomer mit synfacial koordinierten $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Ni}$ -Einheiten, **5b**, wird—wahrscheinlich aus sterischen Gründen—nicht beobachtet. Für Isomer **5c** fehlen in den NMR-Spektren ebenfalls jegliche Hinweise. Eine Entscheidung zwischen **5a** und **5d** zugunsten des Regioisomers **5a** ließ sich durch ein NOESY-Spintransferexperiment treffen, das kein 2D- ^1H -Korrelationsignal zwischen H9 und H10 ergab; in dem jedoch alle anderen erwarteten Korrelationssignale auftraten (Abb. 4).

Zum ersten dinuklearen Cobaltkomplex des Pyrens **7**, der in Form schwarzvioletter Kristalle anfällt, gelangten wir durch Arenaustausch von Toluol gegen Pyren bei Raumtemperatur in Diethylether ausgehend vom Tripeldecker **6** (Schema 4).

Im Gegensatz zu den diamagnetischen Nickelkomplexen **3**, **4a–4c** und **5a** mit μ - η^3 : η^3 -polykondensierten Arenliganden ist **7** paramagnetisch und weist zwei Co^{II} -Zentren mit je 17 VE auf. Das stark temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektrum erlaubt bei 0°C die Beobachtung aller relevanten Signalgruppen. Bei Tem-



Schema 3.

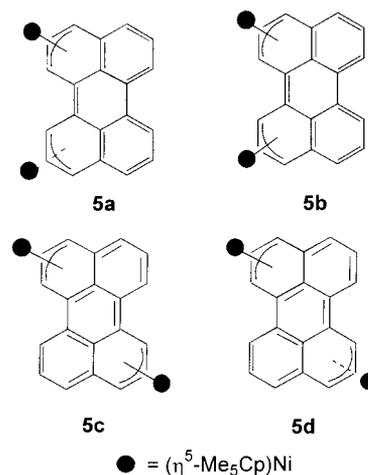


Abb. 3. Mögliche Regioisomere **5a–5d** des Komplextyps $\{[(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-perylene}\}\}$.

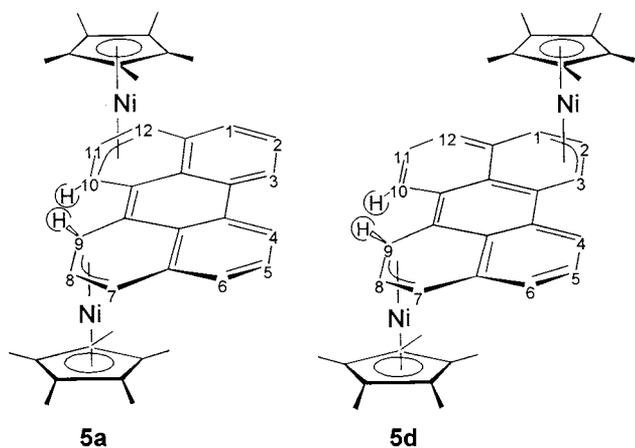
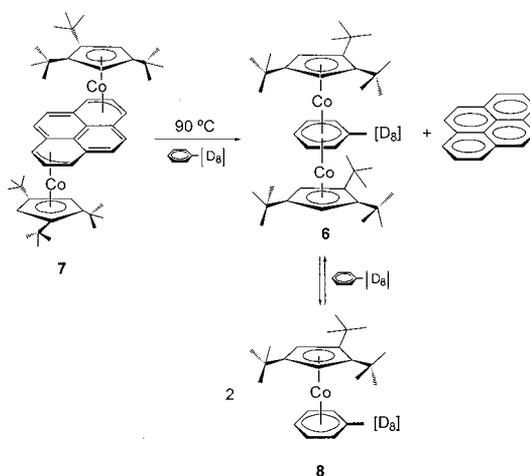
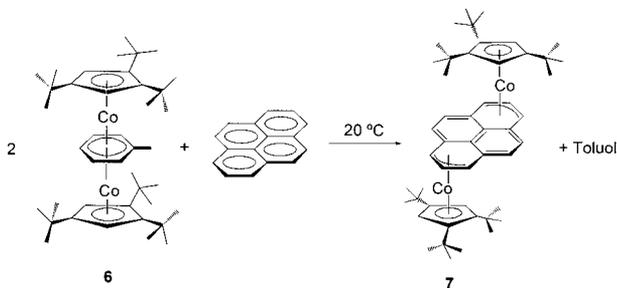


Abb. 4.



Schema 5.



Schema 4.

peraturreniedrigung bis auf -80°C werden die *tert*-Butyl-Gruppen sukzessive zu höherem Feld verschoben wobei ein $1/T$ -Verhalten (273–193 K) auftritt. Im Gegensatz dazu verschieben sich die ^1H -Resonanzen des verbrückenden Pyrenliganden bei Temperaturerhöhung auf 80°C sukzessive zu höherem Feld. Die Ringprotonen der 1,2,4-*tri-tert*-Butyl-Cp-Liganden bleiben gegenüber Temperaturvariation unbeeinflusst. Insgesamt deutet dieses Temperaturverhalten auf unterschiedliche

Spinübertragungsmechanismen für die verschiedenen Protonensorten in **7** hin. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse an **7** zeigt Abb. 5.

Die beiden 1,2,4 *tri-tert*-Butyl-(η^5 -Cp)Co-Fragmente sind wie in den Nickelkomplexen **3**, **4a–4c** und **5a** allylartig, und in Einklang mit dem enormen sterischen Raumanspruch der 1,2,4-*tri-tert*-Butyl-Cp-Liganden, durchaus erwartungsgemäß, antarafacial, in der äußeren Ligandperipherie (C1–C3 und C1*–C3*) des planar koordinierten Pyrenliganden angeordnet. Dadurch verbleibt, ebenso wie für **4b**, eine unkomplexierte aromatische Naphthalineinheit.

Obwohl Lösungen von **7** in Toluol bei 30°C stabil sind, erfolgt darin bei 90°C bereits im Verlaufe einiger Minuten Zerfall bzw. Rückreaktion zum Toluol verbrückten Tripeldecker **6**. Dieser steht im Gleichgewicht mit dem gemischten Sandwichkomplex **8** (Schema 5) [7]. Im ^1H -NMR Spektrum von **7** lassen sich schon nach 10 minütigem Erwärmen auf 90°C alle drei Komplexe **6**, **7** und **8** nebeneinander nachweisen. Dies belegt

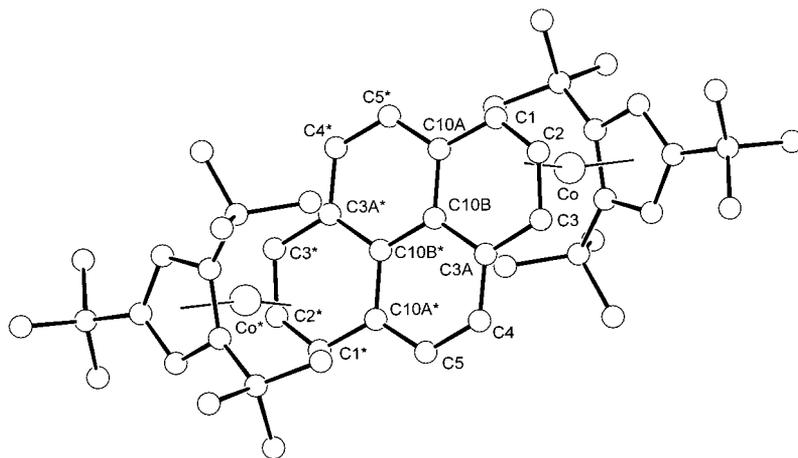


Abb. 5. Struktur von **7** im Kristall. Ausgewählte Abstände in [Å]: Co–C1 2.079(3), Co–C2 1.973(3), Co–C3 2.078(3), C1–C2 1.409(5), C2–C3 1.411(5), C3–C3a 1.451(4), C1–C10a 1.445(4), C10a–C10b 1.437(4), C3a–C10b 1.433(4).

die außerordentliche Labilität der η^3 -Pyren(Cobalt)-Koordination von **7**. Mit **7** liegt der erste Cobaltkomplex eines kondensierten Aromaten vor der eine solche Arenlabilität zeigt. Ähnliches Verhalten wurde für kationische Ru^{II} -Polyarenkomplexe beschrieben [1h].

Der Ort der Komplexierung der Ni- bzw. -Co-Metallfragmente an den Dianionen der kondensierten π -Perimeter Anthracen, Pyren und Perylen korreliert nicht mit den bevorzugten Stellen eines elektrophilen Angriffs dieser Arene. So findet die Addition von Nucleophilen übereinstimmend mit MO-Berechnungen, an den Stellen höchster Elektronendichte statt [8]. Für das Anthracendianion sind dies die 9,10 [6b], für das Pyren die 1,9-Positionen [9] und für das Perylendianion wird aufgrund der ausgeprägten Abhängigkeit vom verwendeten Metallierungs-/Protonierungsreagenz keine Regioselektivität des elektrophilen Angriffs festgestellt [10]. Eine einheitliche Erklärung des jeweiligen Komplexierungsortes dieser Liganden ergibt sich bei der Betrachtung der im komplexierten PAH verbleibenden, nicht koordinierten Doppelbindungssysteme der Komplexe **3**, **4a–4c**, **5a** und **7** (Abb. 6).

Für alle untersuchten Fälle wird deutlich, dass das thermodynamisch stabilste, delokalisierte π -System des jeweiligen PAH ausgebildet wird. Im Falle der beiden möglichen alternativen Strukturvarianten von **5a** und **5d** (Abb. 3) stellt die Phenanthrenim Vergleich zur Anthracenteilstruktur auf der Basis des HMO-Modells mit $\Delta\beta = 0.11$ den thermodynamisch stabileren Aromaten dar [11]. In völliger Übereinstimmung damit

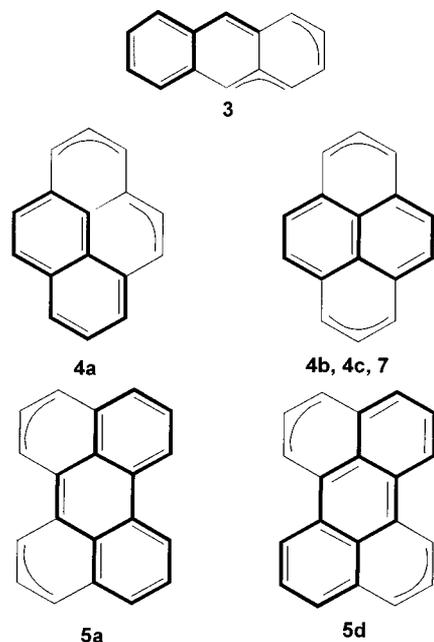


Abb. 6. Schematische Darstellung der unterschiedlichen Metall- η^3 -Ligand-Koordinationsstellen in **4a–4c**, **5a** und **7**. In fett hervorgehoben sind die konjugierten aber in **4a–4c**, **5a** und **7** unkomplexiert verbliebenen π -Restsysteme der Liganden Anthracen, Pyren und Perylen.

wird die Bildung von **5a** beobachtet. Die η^3 -Allyl-Komplexierung der $[(\eta^5-Cp^R)M]$ -Fragmente ($M = Ni, Co$) wird somit offensichtlich durch die Erhaltung von Polyanarenstruktureinheiten maximaler Aromatizität gesteuert.

3. Fazit

Die von uns beschriebenen Methoden der Übertragung reaktiver Organometallfragmente auf polykondensierte KW durch Arenaaustauschreaktion sowie durch die Komplexierung stabiler Dianionen von PAHs eröffnen Wege zur Verbindungsklasse mehrkerniger Übergangsmetallkomplexe dieser Liganden. Einerseits aufgrund der hohen Reaktivität der Tripeldeckerkomplexe, andererseits aufgrund des bekannten wohlfeilen Zugangs zu einer Palette stabiler Di- und Polyanionen versprechen beide Syntheserouten ein breites Anwendungspotential in Hinblick auf die Komplexierung von PAHs mit Übergangsmetall-Ligandfragmenten.

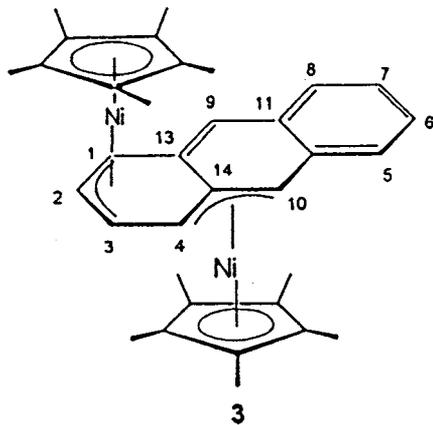
4. Experimenteller

Alle Versuche wurden unter Argon oder Stickstoff in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. MS: Finnigan MAT 311A/DF bei 70 eV. IR: 7199 Nicolet-FT-IR; alle Substanzen wurden als KBr-Presslinge vermessen. 1H - und ^{13}C -NMR: Bruker AM 200, AC 200 und AC 300; chemische Verschiebungen relativ zu TMS. Elementaranalysen: Dornis & Kolbe. Mülheim an der Ruhr, Höhenweg, bzw. Mikroanalytisches Laboratorium der Universität/GH-Essen.

3: Eine Suspension von 681 mg (1.65 mmol) Magnesiumanthracen **2** in Ether wird bei $-30^\circ C$ mit einer Lösung von 933 mg (3.18 mmol) **1** versetzt. Nach dem Aufwärmen auf $20^\circ C$ erhält man eine rote Lösung, die nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile und Extraktion mit Pentan an Al_2O_3 chromatographiert wird. Umkristallisation (Pentan/Ether) des roten Rückstandes ergibt 269 mg (30%).

3. 1H -NMR (300 K, d_8 -THF, 400.1 MHz): δ [ppm] = 1.34 (15H, s, CH_3-Cp^*), 1.61 (15H, s, CH_3-Cp^*), 2.16 (1H, d, $J_{H4/H3} = 4.7$ Hz, $H4$), 3.31 (1H, s, $H10$), 3.50 (1H, ddd, $J_{H3/H2} = 5.9$ Hz, $J_{H3/H1} = 1.1$ Hz, $H3$), 4.01 (1H, dd, $J_{H1/H2} = 5.5$ Hz, $H1$), 6.06 (1H dd, $H2$), 7.10 (1H, aft, $J_{H7/H6} = J_{H7/H8} = 7.5$ Hz, $J_{H7/H5} = 1.3$ Hz, $H7$), 7.14 (1H, ddd, $J_{H6/H5} = 7.6$ Hz, $J_{H6/H8} = 1.4$ Hz, $H6$), 7.17 (1H, s, $H9$), 7.23 (1H, dd, $H5$), 7.44 (1H, dd, $H8$). ^{13}C -NMR (300 K, d_8 -THF, 100.6 MHz): δ [ppm] = 9.3 (q, $J_{CH} = 126$ Hz, CH_3-Cp^*) 9.8 (q, $J_{CH} = 126$ Hz, CH_3-Cp^*), 54.2 (d, $J_{CH} = 162$ Hz, $C4$), 56.8 (d, $J_{CH} = 159$ Hz, $C10$), 59.7 (d, $J_{CH} = 161$ Hz, $C1$), 64.6 (d, $J_{CH} = 160$ Hz, $C3$), 80.5 (d, $J_{CH} = 171$ Hz, $C2$), 90.4

(s, C4a), 96.5 (s, C-CH₃-Cp*), 98.3 (s, C-CH₃-Cp*), 112.3 (d, $J_{\text{CH}} = 157$ Hz, C9), 124.5 (d, $J_{\text{CH}} = 160$ Hz, C6), 125.6 (d, $J_{\text{CH}} = 159$ Hz, C7), 126.5 (d, $J_{\text{CH}} = 157$ Hz, C8), 128.4 (d, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, C5), 135.9 (s, C8a), 138.0 (s, C10a), 140.2 (s, C9a). Numerierung entsprechend untenstehendem Schema. MS (70 eV), m/e (%): 564 (12) [M⁺], 384 (100) [M⁺ - C₁₄H₁₂], 178 (53) [C₁₄H₁₀⁺].—C₃₄H₄₀Ni₂ (566.07) Ber. 72.14, H 7.12 Ni 20.74; Gef. C 72.41, H 7.28, Ni 20.28.



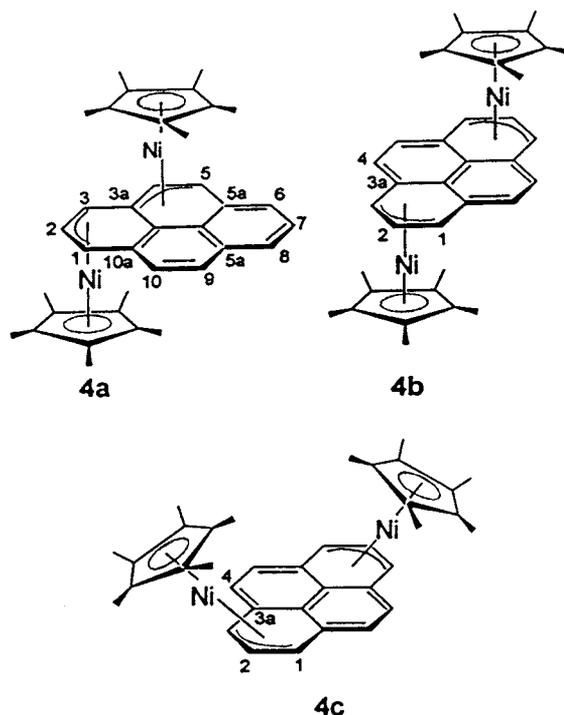
4a–c: Zu 50 mg (2.19 mmol) Natriumamalgam wird bei -30°C eine Lösung aus 584 mg (1.99 mmol) **1** und 1.34 mg (0.66 mmol) Pyren gelöst in wenig THF gegeben. Nach dem Aufwärmen auf 20°C erhält man eine rote Lösung, die von unumgesetztem Amalgam und Quecksilber abgetrennt wird und an Al₂O₃ mit Toluol chromatographiert wird. Das blaue Eluat wird weitestgehend eingengt, worauf bei 0°C 134 mg (34%) dunkle, metallisch schimmernde Kristalle der Isomerenmischung **4a–4c** erhalten werden.—Isomeregemisch: MS (70 eV), m/e (%): 588 (13) [M⁺], 384 (73) [M⁺ - C₁₆H₁₂], 202 (100) [C₁₆H₁₀⁺].

4a: ¹H-NMR (300 K, *d*₈-THF, 400.1 MHz): δ [ppm] = 1.26 (15H, s, CH₃-Cp*), 1.54 (15H, s, CH₃-Cp*), 3.57 (1H, dd, $J_{\text{H1/H2}} = 5.5$ Hz, $J_{\text{H1/H3}} = 1.5$ Hz, H1), 3.67 (1H, d, $J_{\text{H5/H4}} = 5.6$ Hz, H5), 3.85 (1H, dd, $J_{\text{H3/H2}} = 5.5$ Hz, H3), 5.85 (1H, t, H2), 6.50 (1H, d, H4), 6.66 (1H, d, $J_{\text{H10/H9}} = 8.4$ Hz, H10), 6.75 (1H, dd, $J_{\text{H7/H8}} = 8.1$ Hz, $J_{\text{H7/H6}} = 7.1$ Hz, H7), 6.90 (1H, dd, $J_{\text{H6/H8}} = 0.8$ Hz, H6), 7.06 (1H, d, H9), 7.12 (1H, dd, H8)—¹³C-NMR (300 K, *d*₈-THF, 100.6 MHz): δ [ppm] = 8.8 (q, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, CH₃-Cp*), 9.1 (q, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, CH₃-Cp*), 58.9 (d, $J_{\text{CH}} = 159$ Hz, C5), 60.7 (d, $J_{\text{CH}} = 159$ Hz, C1), 65.2 (d, $J_{\text{CH}} = 159$ Hz, C3), 75.0 (d, $J_{\text{CH}} = 172$ Hz, C2), 77.2 (d, $J_{\text{CH}} = 171$ Hz, C4), 77.7 (s, C3a), 97.3 (s, C-CH₃-Cp*), 97.9 (s, C-CH₃-Cp*), 116.0 (d, $J_{\text{CH}} = 158$ Hz, C6), 122.4 (d, $J_{\text{CH}} = 158$ Hz, C8), 122.8 (d, $J_{\text{CH}} = 158$ Hz, C9), 124.7 (s, C10c), 125.0 (d, $J_{\text{CH}} = 156$ Hz, C10), 126.5 (d, $J_{\text{CH}} = 158$ Hz, C7), 130.7 (s, C10a), 132.4 (s, C8a), 138.5 (s, C5a).

4b: ¹H-NMR (300 K, *d*₈-THF, 400.1 MHz): δ [ppm] = 1.50 (30H, s, CH₃-Cp*), 3.85 (4H, d, $J_{\text{H1/H2}} =$

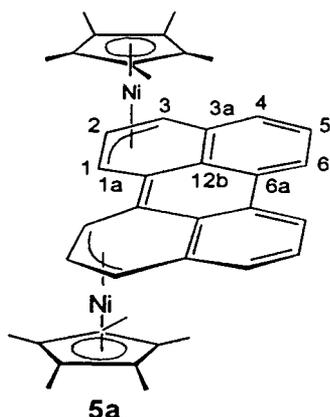
5.6 Hz, H1-, H3-, H6-, H8), 6.58 (4H, s, H4, H5, H9, H10), 6.61 (2H, t, H2-, H7)—¹³C-NMR (300 K, *d*₈-THF, 100.6 MHz): δ [ppm] = 9.7 (q, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, CH₃-Cp*), 62.1 (d, $J_{\text{CH}} = 159$ Hz, C1-, C3-, C6-, C8), 84.3 (d, $J_{\text{CH}} = 172$ Hz, C2-, C7), 98.3 (s, C-CH₃-Cp*), 118.7 (d, $J_{\text{CH}} = 157$ Hz, C4-, C5-, C9-, C10), 125.9 (s, C10b, C10c), 134.3 (s, C3a-, C5a-, C8a-, C10a).

4c: ¹H-NMR (300 K, *d*₈-THF, 400.1 MHz): δ [ppm] = 1.55 (30H, s, CH₃-Cp*), 3.82 (4H, d, $J_{\text{H1/H2}} = 5.7$ Hz, H1-, H3-, H6-, H8), 6.53 (4H, s, H4, H5-, H9-, H10), 6.64 (2H, t, H2-, H7)—¹³C-NMR (300 K, *d*₈-THF, 100.6 MHz): δ [ppm] = 9.6 (q, CH₃-Cp*), 61.5 (d, $J_{\text{CH}} = 159$ Hz, C1-, C3-, C6-, C8), 82.0 (d, $J_{\text{CH}} = 172$ Hz, C2-, C7), 97.9 (s, C-CH₃-Cp*), 119.9 (d, $J_{\text{CH}} = 157$ Hz, C4-, C5-, C9-, C10), 124.9 (s, C10b, C10c), 135.4 (s, C3a-, C5a-, C8a-, C10a). Numerierungen entsprechend untenstehenden Schemata: C₃₆H₄₀Ni₂ (590.10) Ber. C 73.28, H 6.83, Ni 19.89; Gef. 72.86, H 7.14, Ni 19.09.



5a: Darstellung entsprechend **4a–c**. Aus der resultierenden violetten Lösung wird **5a** (651 mg, 2.22 mol, 51%) als feinkristalliner Feststoff isoliert. ¹H-NMR (300 K, *d*₈-THF, 400.1 MHz): δ [ppm] = 1.41 (30H, s, CH₃-Cp*), 4.01 (2H, dd, $J_{\text{H3/H2}} = 5.7$ Hz, $J_{\text{H3/H1}} = 1.4$ Hz, H3-, H10), 4.75 (2H, d, $J_{\text{H1/H2}} = 5.6$ Hz, H1-, H12), 6.24 (2H, t, H2-, H11), 7.01 (2H, ABX-system, H4-, H9), 7.02 (2H, ABX-system, H5-, H8), 7.90 (2H, ABX-system, H6-, H7). ¹³C-NMR (300 K, *d*₈-THF, 100.6 MHz): δ [ppm] = 9.4 (d, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, CH₃-Cp*), 58.5 (d, $J_{\text{CH}} = 157$ Hz, C1.perylene), 60.9 (d, $J_{\text{CH}} = 160$ Hz, C3-, C10), 80.4 (d, $J_{\text{CH}} = 173$ Hz, C2-, C11), 98.4 (s, C-CH₃-Cp*), 118.7 (d, $J_{\text{CH}} =$

158 Hz, C6⁻, C7), 119.8 (d, $J_{\text{CH}} = 158$ Hz, C4⁻, C9), 125.2 (s, C12a), 125.7 (s, C1a), 126.2 (d, $J_{\text{CH}} = 159$ Hz, C5⁻, C8), 128.2 (s, C6a⁻, C6b), 138.8 (s, C3a⁻, C9a). Nummerierung entsprechend untenstehendem Schema. MS (70 eV), m/e (%): 638 (17) [M^+], 384 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_{20}\text{H}_{14}$], 252 (100) [$\text{C}_{20}\text{H}_{12}^+$]— $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{Ni}_2$ (640.16) Ber 75.05, H 6.61, Ni 18.34; Gef. 74.79, H 6.45, Ni 18.64.



7: Zu 50 ml einer roten Lösung von **1** (600 mg, 0.88 mmol) in Diethylether werden 0.17 g (0.88 mmol) festes Pyren gegeben und 12 Stunden gerührt. Dabei löst sich das Pyren langsam auf und es resultiert eine purpur-bis violettfarbene Lösung aus der sich langsam dunkle Kristalle abscheiden. Entfernen aller flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum und Umkristallisation des Rückstandes aus Toluol ergibt 490 mg, 0.62 mmol (70.8%) **7** in Form schwarz-violetter Kristalle. MS (70 eV), m/e (%): 786 (100) [M^+], 494 (37) [$\text{M}^+ - 1,2,4$, tri-*tert*-Butyl-Cp⁺], 202 (20) [Pyren⁺]. ¹H-NMR (273 K, Toluol [D₈], 300 MHz): δ (ppm) = -6.50 (s, 4H, Pyren), 2.50 (s, 18H, *tert*-Butyl), 2.50 (s, 36H, *tert*-Butyl), 6.0 (s, 4H, Pyren), 15.2 (4H, s, Pyren), 16.0 (2H, s, Pyren). $\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{Co}_2$ (786.90) Ber. C 76.31, H 8.71, Co 14.98, Gef. C 76.02, H 9.12, Co 14.80.

Anerkennung

Diese Arbeit wurde durch die DFG im Rahmen eines Heisenbergstipendiums sowie durch den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Dr R. Mynott und Herrn Dr D. Stöckigt sowie Mitarbeitern (MPI für Kohlenforschung, Mülheim) für die Anfertigung von NMR- und Massenspektren.

Literatur

- [1] Neutrale Komplexe polykondensierter KW: (a) A.J. Frings, Dissertation Ruhr Universität Bochum 1988. (b) K. Jonas, Pure Appl. Chem. 62 (1990) 1169. (c) K. Jonas, J. Organomet. Chem. 400 (1990) 165. (d) P. Klusmann, Dissertation Ruhr-Universität Bochum, 1993. (e) B.F. Bush, V.M. Lynch, J.J. Lagowski,

- Organometallics 6 (1987) 1267. (f) T. Hasegawa, M. Sekine, W.P. Schaefer, H. Taube, Inorg. Chem. 30 (1991) 449. (g) W.J. Evans, S.L. Gonzales, J.W. Ziller, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 2600. kationische Komplexe: (h) H. Rabaa, M. Lacoste, M.-H. Delville-Desbois, J. Ruiz, B. Gloaguen, N. Ardoin, D. Astruc, A. Le Beuze, J.-Y. Saillard, J. Linares, F. Varret, J.M. Dance, E. Marquestaut, Organometallics 14 (1995) 5078. (i) K.-D. Plitzko, G. Wehrle, B. Gollas, B. Rapko, J. Dannheim, V. Boekelheide, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 6556. (j) I. Chavez, A. Listernas, M. Otero, E. Romain, U. Müller, Z. Naturforsch. 45b (1990) 658. (k) U. Koelle, M.H. Wang, Organometallics 9 (1990) 195. (l) N.A. Vol'kenau, I.N. Bolesova, L.S. Shul'phina, A.N. Kitaigorodskii, D.N. Kratsov, J. Organomet. Chem. 288 (1985) 341. (m) A.M. Mc Nair, K.R. Mann, Inorg. Chem. 25 (1986) 2519.
- [2] D.M. Roitershtein, A.M. Ellen, M. Yu. Antipin, L.F. Rybakova, Yu.T. Struchkov, E.S. Petrov, Mendeleev Commun. (1992) 118. (b) A.V. Protchenko, L.N. Zakharov, M.N. Bachkarev, Yu.T. Struchkov, J. Organomet. Chem. 447 (1993) 209. (c) D.M. Roitershtain, L.F. Rybakova, E.S. Petrov, A.M. Ellen, M.Yu.T. Struchkov, M.Yu.T. Antipin, J. Organomet. Chem. 460 (1993) 39. (d) I.L. Fedushkin, M.N. Bochkarev, H. Schumann, L. Esser, G. Kociok-Köhn, J. Organomet. Chem. 482 (1995) 145. (e) K.H. Thiele, S. Bambirra, J. Sieler, S. Yelonek, Angew. Chem. 110 (1998) 3016; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 37 (1998) 2886.
- [3] B. Bogdanovic, N. Janke, C. Krüger, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, Angew. Chem. 97 (1985) 972; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24 (1985) 972. Wir danken Herrn Prof. Dr B. Bogdanovich, MPI für Kohlenforschung, Mülheim für die Überlassung des Magnesiumanthracens.
- [4] E.E. Bunel, L. Valle, J.M. Manriquez, Organometallics 4 (1985) 1680.
- [5] Kristallstrukturanalyse von **3**, **4b**, und **7**: Die Kristalle wurden auf einem Nonius CAD4-Diffraktometer (**3**, Cu-K_α = 1.54178 Å; **4b** und **7**, Mo-K_α = 0.71069 Å) bei Raumtemperatur gemessen. Zur Strukturlösung wurde SHELXS-86 verwendet. Zur Strukturverfeinerung wurden die Programme SHELX-92 und GMLX (**3**, **4b** verfeinert auf *F*) sowie SHELXL-93 (**7** verfeinert auf *F*²) eingesetzt.—**3**: C₃₄H₄₀Ni₂, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, Zellkonstanten $a = 13.288(1)$, $b = 25.766(2)$, $c = 16.807(1)$ Å, $V = 5754.4(1)$ Å³, $Z = 8$, $\mu(\text{Cu}-\text{K}_{\alpha}) = 13.29$ cm⁻¹, Kristallgröße 0.39 × 0.28 × 0.18 mm³; 5915 unabhängige, 6549 gemessene ($0 \leq h \leq 17$, $0 \leq k \leq 22$, $0 \leq l \leq 33$) und 4649 beobachtete ($I > 2\sigma(I)$) Reflexe; Restelektronendichte 0.45 e Å⁻³. 395 Parameter (C und Ni anisotrop, Positionen der H-Atome auf idealen Positionen angerechnet ($d_{\text{C-H}} = 0.980$ Å)); $R = 0.050$; $wR = 0.061$. **4b**: C₃₆H₄₀Ni₂, monoklin, Raumgruppe *P2₁/c*, Zellkonstanten $a = 13.922(2)$, $b = 13.953(2)$, $c = 15.000(2)$ Å, $\beta = 97.01(1)^\circ$, $V = 2891.9(1)$ Å³, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}-\text{K}_{\alpha}) = 13.30$ cm⁻¹, Kristallgröße 0.32 × 0.32 × 0.21 mm³; 6591 unabhängige, 7126 gemessene ($-19 \leq h \leq 19$, $0 \leq k \leq 19$, $0 \leq l \leq 20$) und 4421 beobachtete ($I > 2\sigma(I)$) Reflexe; Restelektronendichte 0.51 e Å⁻³. 343 Parameter (C und Ni anisotrop, Positionen der H-Atome von Cp* auf idealen Positionen angerechnet ($d_{\text{C-H}} = 0.980$ Å), alle anderen isotrop); $R = 0.057$; $wR = 0.064$.—**7**: C₃₄H₄₀Co₂, triklin, Raumgruppe *P1̄*, Zellkonstanten $a = 8.852(1)$, $b = 10.489(2)$, $c = 12.922(2)$ Å, $\alpha = 77.09(2)$, $\beta = 87.37(1)$, $\gamma = 64.78(1)^\circ$, $V = 1056.3(3)$ Å³, $Z = 1$, $\mu(\text{Mo}-\text{K}_{\alpha}) = 8.18$ cm⁻¹, Kristallgröße 0.63 × 0.32 × 0.25 mm³; 4258 unabhängige, 4544 gemessene ($-10 \leq h \leq 11$, $-12 \leq k \leq 13$, $0 \leq l \leq 16$) und 3177 beobachtete ($I > 2\sigma(I)$) Reflexe; Restelektronendichte 0.384 e Å⁻³. 371 Parameter (C und Co anisotrop, H-Atome isotrop); $R_1 = 0.0389$; $wR^2 = 0.0109$. Die kristallographischen Daten von **3**, **4b** und **7** (ohne Strukturaktoren) sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter der Hinterlegungsnummern **3**, CCDC 113840; **4b**, CCDC 113841 und **7**, CCDC 113842 hinterlegt. Kopien dieser Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (Fax: +44-1223-336-033; e-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

- [6] (a) N.L. Holy, Chem. Rev. 74 (1974) 243. (b) G. Stucky, Adv. Chem. Ser. 130 (1974) 56. (c) R.V. Slates, M. Szwarc, J. Chem. Phys. 69 (1965) 4124.
- [7] (a) J.J. Schneider, D. Wolf, C. Janiak, O. Heinemann, J. Rust, C. Krüger, Chem. Eur. J. (1998). (b) J.J. Schneider; D. Wolf, Z. Naturforsch. (1998).
- [8] (a) A. Streitwieser Jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, Wiley, New York, 1961. (b) E. Heilbronner, H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Grundlagen und Handhabung, Verlag Chemie, 1978, 2. Auflage.
- [9] R.G. Harvey, P.W. Rabideau, Tetrahedron Letts. 42 (1970) 3695.
- [10] R.G. Harvey, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Cambridge University Press, Cambridge, 1991, p. 210.
- [11] F.A. Carey, R.J. Sundberg, Organische Chemie, VCH, Weinheim, 1995, p. 504.