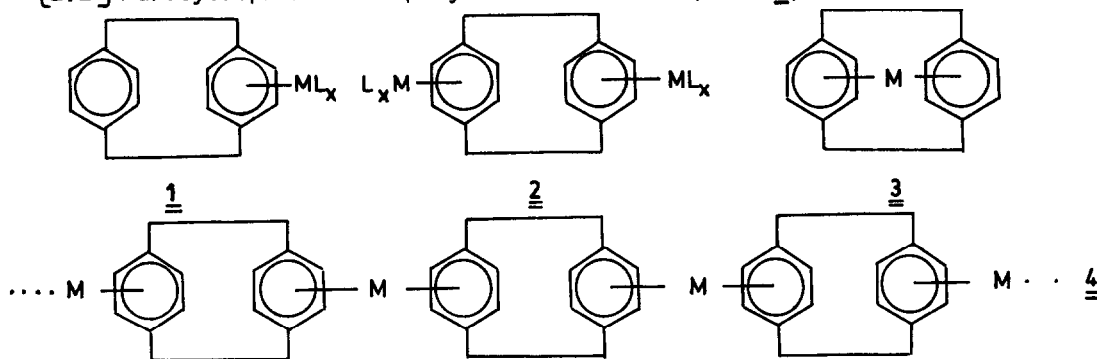


DARSTELLUNG NEUER CHROMTRICARBONYL-KOMPLEXE VON [2.2] PARACYCLOPHANEN ¹⁾

Aboul Fetouh Mourad und Henning Hopf *

Institut für Org. Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg, BRD

[m.n] Cyclophane sind als π -Liganden von Interesse, da sie auf vier verschiedene Weisen mit Übergangsmetallen Koordinationskomplexe bilden können: Für den Fall des [2.2] Paracyclophans sind Mono-(1) und Bis-Komplexe (2) mit "externem" Metallatom möglich, das Metallatom kann sich - wie in 3 - zwischen den Benzolringen befinden und schließlich sind wegen der bidenten Natur des [2.2] Paracyclophans auch polymere Strukturen (z.B. 4) denkbar:

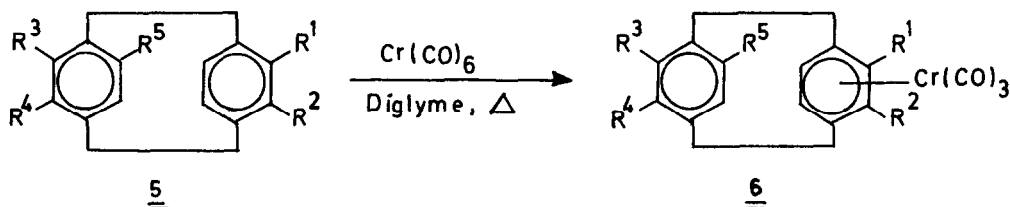


Nachdem die Darstellung des Tricarbonylchrom(0)-Komplexes 1 ($ML_x = Cr(CO)_3$) bereits 1960 beschrieben worden ist ²⁾ und in der Folgezeit vereinzelt über einige weitere Monokomplexe berichtet wurde ^{3,4)}, hat die Substanzklasse der "Metallophenane" mit der Synthese von Derivaten 2 ($ML_x = Cr(CO)_3$) ⁵⁾ und insbesondere von (η^{12} -[2.2] Paracyclophan)chrom(0) 3 ($M = Cr$) ⁶⁾ neue Aktualität erhalten. Für die Bildung polymerer Substanzen (unbekannter Struktur) gibt es bislang nur massenspektrometrische Hinweise ⁷⁾.

Trotz dieser jüngsten Erfolge kann von einer systematischen Untersuchung der obigen Metall- π -Komplexe nicht die Rede sein.

Da unterschiedlich substituierte ⁸⁾ und mehrfach verklammerte ^{9,10)} Deri-

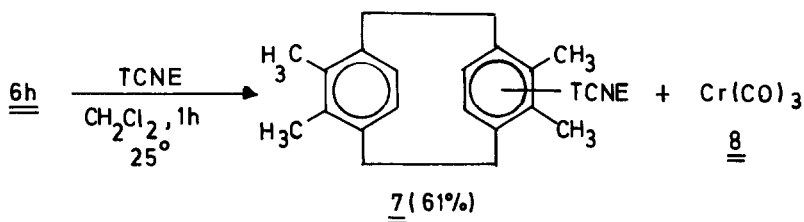
vate des [2.2]Paracyclophans durch eine neue Synthesemethode gut zugänglich geworden sind, wurde damit begonnen, die Frage des Zusammenhangs von Substitutionsgrad und -typus und Stabilität von [2.2]Paracyclophanchromtricarboxyl-Komplexen genauer zu studieren. Die vorliegende Arbeit, in der erste Resultate mitgeteilt werden, beschreibt die Umsetzung von neun [2.2]Paracyclophanen (5a - i) mit Chromhexacarbonyl in Diglyme bei 130-150°C unter Stickstoff ²⁾:



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Ausbeute, %
a)	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	H	0
b)	CF ₃	CF ₃	CF ₃	CF ₃	H	0
c)	CN	CN	CN	CN	H	Spur
d)	H	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	H	H	Spur
e)	H	CH ₂ OH	CH ₂ OH	H	H	Zersetzung von Cr(CO) ₆
f)	H	CH ₂ Br	CH ₂ Br	H	H	Zersetzung von Cr(CO) ₆
g)	H	CH ₃	CH ₃	H	H	38
h)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	42
i)	R ¹ -R ⁵ : CH ₂ CH ₂ , R ² =R ³ =R ⁴ : H					40

Von den tetrasubstituierten Derivaten 5a - c reagiert nur die Cyanoverbindung in schlechter Ausbeute (< 1%). Daß zwei Methoxycarbonylgruppen ausreichen, das [2.2] Paracyclophan-System so stark zu desaktivieren, daß unter den obigen Bedingungen praktisch keine Komplexierung mehr eintritt, zeigt Derivat 5d. Der entsprechende Monoester (R¹ = CO₂CH₃, R²=R³=R⁴=R⁵: H) reagiert hingegen glatt zum Chromtricarboxyl-Komplex ³⁾. Im Falle der Bis(hydroxymethyl)- bzw. Bis(brom-

methyl) Verbindungen (5e bzw. 5f) wird keine Komplexbildung beobachtet; vielmehr scheint sich das Chromhexacarbonyl zu zersetzen. Problemlos verläuft hingegen die Komplexbildung der elektronenreicheren Systeme 5g, h und i. Von den durch die üblichen spektroskopischen Methoden sowie die Elementaranalyse (vgl. Tab.) charakterisierten, intensiv gelben Feststoffen 6 weist 6h die größte Beständigkeit auf. Wird dieses Derivat bei Raumtemperatur in Methylenchlorid mit Tetracyanoethylen (TCNE) umgesetzt, so tritt Ligandenaustausch unter Bildung des violett-schwarzen TCNE-Komplexes 7 ein, der sich in den spektroskopischen Daten und Schmelzpunkt (Mischschmp.) nicht von dem direkt aus 5h und TCNE hergestellten Produkt unterscheidet:



Die Frage nach dem Verbleib des freigesetzten anorganischen Liganden 8 ist noch nicht geklärt; es ist nicht ausgeschlossen, daß sich 8 in einem aktivierten Zustand befindet und sich deshalb die obige, in der Phän-Chemie bislang nicht beobachtete Reaktion zur Übertragung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments auf andere Akzeptoren eignet. Auch die Stereochemie dieser Substitution bedarf einer genaueren Untersuchung.

Für nützliche praktische Hinweise bei der Durchführung der obigen Reaktionen danken wir Doz. Dr. W. Malisch und Dipl.Chem. W. Ries (Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg), für finanzielle Hilfe dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur:

- 1) 9. Mitteilung über Cyclophane. 8. Mitteilung. K.L. Noble, H. Hopf, M. Jones, Jr. und S.L. Kammula, Angew.Chem., 90, 629 (1978). Angew.Chem.internat.Edit., 17, 602 (1978).
- 2) D.J. Cram und D.I. Wilkinson, J.Amer.Chem.Soc., 82, 5721 (1960).
- 3) E. Langer und H. Lehner, Tetrahedron, 29, 375 (1973).

- 4) F.Cristiani, D.DeFilippo, P.Deplano, F.Devillanova, A.Diaz, E.F.Trogu und G.Verani, *Inorg.Chim.Acta*, **12**,119(1975).
- 5) H.Ohno, H.Horita, T.Otsubo, Y.Sakata und S.Misumi, *Tetrahedron Letters*, 265 (1977).
- 6) Ch.Elschenbroich, R.Moeckel und U.Zenneck, *Angew.Chem.*, **90**,560(1978).
Angew.Chem.internat.Edit., **17**, 531(1978).
- 7) Ch.Elschenbroich, Privatmitteilung.
- 8) I.Bohm, H.Herrmann, K.Menke und H.Hopf, *Chem.Ber.*, **111**,523(1978).
- 9) S.Trampe, K.Menke und H.Hopf, *Chem.Ber.*, **110**,371(1977).
- 10) W.Gilb, K.Menke und H.Hopf, *Angew.Chem.*, **89**,171(1977).*Angew.Chem.internat. Edit.*, **16**,199(1977).

Charakterisierung der Derivate 6g, h und 1 sowie 7:

Verb.	Schmp., °C	IR (KBr, cm ⁻¹)	UV(Acrylnitril, λ_{\max} (nm), ϵ).	NMR(CDCl ₃ , int. TMS, δ).
<u>6g</u>	165-167	1950(vs) 1890-1860 (vs)	332(9690)	<u>komp1.Ring</u> : 2.03(s,3H, CH ₃), 4.25(d, J _m =1.8Hz, 1H), 4.52(d, J _o =5.0Hz, 1H), 4.65(dd, J _o =5.0, J _m =1.8Hz, 1H); <u>nicht-komp1.Ring</u> : 2.25(s,3H, CH ₃), 6.43(d, J _m =1.8Hz, 1H), 6.50(d, J _o =5.0Hz, 1H), 6.75(dd, J _o =5.0, J _m =1.8 Hz, 1H); 3.15 (m, 8H, CH ₂ CH ₂).
<u>6h</u>	230-231	1950(vs) 1860-1830 (vs)	334(5500)	<u>komp1.Ring</u> : 4.63(s,2H, Ar-H), 1.93(s,6H, CH ₃); <u>nicht-komp1.Ring</u> : 6.57 (s,2H, Ar-H), 2.10(s,6H, CH ₃), 2.77 (m, 8H, CH ₂ CH ₂).
<u>6i</u>	175-177	1950(vs) 1880-1850 (vs)	335(8400)	<u>komp1.Ring</u> : 4.79(m,3H), <u>nicht-komp1.Ring</u> : 6.50(m, 3H), 4.12(m, 12H, CH ₂ CH ₂).
<u>7</u>	137-140	2960(s) 1480(s) 870(vs) 799(vs) 722(vs)	227(17300) 255(15000) 261(15000) 270(13100) 460(1500)	1.77(s, 12H, CH ₃), 3.00 (m, 8H, CH ₂ CH ₂), 6.47 (s, 4H, Ar-H).