

( $\eta^{12}$ -[3.3]PARACYCLOPHAN)CHROM(O) UND ( $\eta^{12}$ -[3.3]PARACYCLOPHAN)  
 CHROM(I)HEXAFLUOROPHOSPHAT. [\*\*\*]

Ali R. Koray und Manfred L. Ziegler [\*]

Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

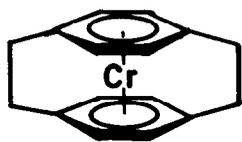
Norman E. Blank und Matthias W. Haenel

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

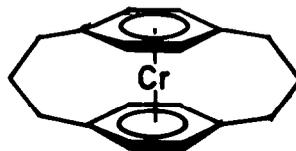
The title compounds 2 and 3 were synthesized and characterized.

Vor kurzem wurde die Synthese von ( $\eta^{12}$ -[2.2]Paracyclophan)chrom(O)(1) publiziert<sup>1)</sup>. Wir berichten nun über die Darstellung von ( $\eta^{12}$ -[3.3]Paracyclophan)chrom(O)(2) durch Cokondensation von [3.3]Paracyclophan(5)<sup>2)</sup> und Chrom im Metallverdampfer<sup>3)</sup> sowie seines Radikalkations 3, das aus 2 durch Oxidation mit Luftsauerstoff erhalten und als Hexafluorophosphat gefällt werden kann.

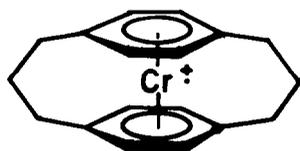
Durch Sublimation ( $10^{-4}$ Torr/120°C) des gelbgefärbten Cokondensats erhält man etwa 2% 2 zusammen mit unumgesetztem 5. Der Neutralkomplex 2 läßt sich durch Luftoxidation in Toluol/Wasser zu 3, anschließende Reduktion mit alkalischer Dithionitlösung und Sublimation ( $10^{-4}$ Torr/120°C) rein erhalten<sup>4,1)</sup>. Der gelbe Festkörper ist in Lösung extrem oxidationsempfindlich, im festen Zustand dagegen länger haltbar. 2 wurde charakterisiert anhand des Massenspektrums [70eV: m/e=288(100%, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>Cr<sup>+</sup>,M<sup>+</sup>), 260(1% C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Cr<sup>+</sup>,M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 236(3% C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>), 170(5%), 144(1,5%,M<sup>2+</sup>), 52(63%,Cr<sup>+</sup>) und des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums (80MHz, TMS int.).



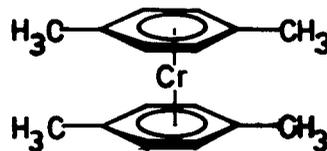
1



2



3



4

In Benzol- $d_6$  findet man für die aromatischen Protonen ein Singulett bei  $\delta = 3.88(8H)$ , für die Methylenbrücken ein Signal (Halbwertsbreite 4Hz) bei  $\delta = 2.0(12H)$ , das wir durch Zusammenfallen der benzyllischen und nichtbenzyllischen Methylenprotonen aufgrund der durch das Chromatom hervorgerufenen unterschiedlichen Verschiebungen zu höherer Feldstärke interpretieren<sup>5)</sup>. Die Verschiebung der aromatischen Protonen zu hoher Feldstärke (2.72 ppm) ist vergleichbar der in Bis(Benzol)chrom(O) Derivaten<sup>5)</sup>, widerspricht aber der für 1 angegebenen<sup>1)</sup>. Entsprechend des Konformerengleichgewichts zwischen Wannen- und Sesselform des [3.3]Paracyclophans<sup>6,2)</sup> beobachtet man bei  $-70^\circ\text{C}$  (Toluol- $d_8$ ) eine Aufspaltung sowohl der aromatischen als auch der Methylenprotonen. Die Zuordnung der beiden aromatischen AA'BB'-Systeme sowie die Analyse des dynamischen Konformerengleichgewichts bei höherer Feldstärke ist im Gange.

3 wurde als  $\text{PF}_6^-$ -Salz in Form von zitronengelben Nadeln (Zers.)  $170^\circ\text{C}$  erhalten. Charakterisiert wurde es anhand seiner Elementaranalyse (C,H,Cr) und des ESR-Spektrums, eine Röntgenstrukturanalyse ist in Arbeit<sup>7)</sup>. Das ESR-Spektrum von 3 [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $g=1.9897$ ,  $a(^1\text{H}_{\text{Aromat}})=3.81\pm 0.05$  Gauss(8H),  $a(^{53}\text{Cr})=17.11\pm 0.2$  Gauss] fügt sich gut in die Spektren der Radikalkationen von 1 [ $g=1.9905$ ,  $a(^1\text{H}_{\text{Aromat}})=4.0\pm 0.05$  Gauss(8H),  $a(^{53}\text{Cr})=16.5\pm 0.2$  Gauss]<sup>1)</sup> und 4 [ $g=1.9865$ ,  $a(^1\text{H}_{\text{Aromat}})=3.7\pm 0.05$  Gauss(8H),  $a(^{53}\text{Cr})=17.8\pm 0.2$  Gauss]<sup>1)</sup> ein.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln.

[\*] Korrespondenzautor

[\*\*] Metallkomplexe von Cyclophanen, 2. Mitteilung. - 1. Mitteilung: A.R. Koray und M.L. Ziegler, *J.Organomet.Chem.* im Druck. Transannuläre Wechselwirkungen bei [3.3]Phanen, 4. Mitteilung. - 3. Mitteilung: Lit.<sup>2)</sup>.

- 1) C. Elschenbroich, R. Möckel, U. Zenneck, *Angew.Chem.* 90, 560 (1978).
- 2) M.W. Haenel und A. Flatow, *Chem.Ber.* 112, 249 (1979).
- 3) Verwendet wurde ein Metallverdampfer eigener Bauart, der die gleichzeitige Verdampfung von Ligand und Metall gestattet.
- 4) E.O. Fischer, H.P. Fritz, *Angew.Chem.* 73, 353 (1961).
- 5) Vgl. hierzu die chemischen Verschiebungen von Bis(Ethylbenzol)chrom(O): A.N. Nesmeyanov, L.P. Yur'eva, B.I. Kozyrkin, N.N. Zaitseva, V.A. Svoren', V.I. Robas, E.B. Zaveloich, and P.V. Petrovskii, *Izv.Akad. Nauk SSSR, Ser.Khim.* 1975, 2006. V. Graves and J.J. Lagowski, *J.Organomet.Chem.* 120, 397 (1976).
- 6) F.A.L. Anet, M.A. Brown, *J.Am.Chem.Soc.* 91, 2389 (1969).
- 7) Tetragonal,  $a=b=11.385(4)\text{Å}$ ,  $c=6.580(8)\text{Å}$ ,  $Z=2$ .

(Received in Germany 9 April 1979)