

mit einem modifizierten CNDO/2-Programm, reparametrisiert zur optimalen Anpassung an PE-Daten^[6], ergeben für die drei obersten besetzten Molekülorbitale ψ_{30} , ψ_{29} , ψ_{28} die in Abbildung 2 wiedergegebene Zusammensetzung.

Die berechnete Orbitalreihenfolge wird auch nach qualitativen Störungsargumenten erwartet – wie aus (1) ersichtlich. Hingewiesen sei insbesondere auf ψ_{29} (Abb. 2), dessen Erscheinungsbild dem des ungestörten Benzolorbitals π_{as} in (1) entspricht. Darüber hinaus zeigt das Korrelationsdiagramm (Abb. 2), wie sich die einzelnen Orbitale beim schrittweisen Koppeln der Teilsysteme bewegen: Bleiben π -Wechselwirkungen zunächst abgeschaltet^[7], so wird die unterschiedliche induktive Anhebung beider Benzolorbitale deutlich. Berücksichtigung der π -Wechselwirkungen in einer weiteren Rechnung zeigt, daß nahezu ausschließlich π_s und das „Carbanion“-Orbital $\pi_{C\equiv P}$ mischen. Somit spiegelt das relativ zu Benzol um etwa 1 eV angehobene π_{as} die extreme induktive Störung^[5c] durch das „Carbanion“-Zentrum wider.

In Anbetracht der oft mäßigen Qualität semiempirischer Rechnungen korrelieren die CNDO/2-Eigenwerte $-\epsilon_i^{SCF}$ (Abb. 2) über Koopmans-Theorem $-\epsilon_i^{SCF} = IE_n$ ^[8] zufriedenstellend mit den PE-Ionisierungsenergien IE_n (Abb. 1). Da aber Koopmans-Theorem insbesondere bei extremer Ladungsumverteilung im resultierenden Radikalkation^[8] – wie bei Yliden denkbar – versagen kann, war die unabhängige Zuordnung durch PE-Spektrenvergleich verwandter Verbindungen (Abb. 3) wichtig.

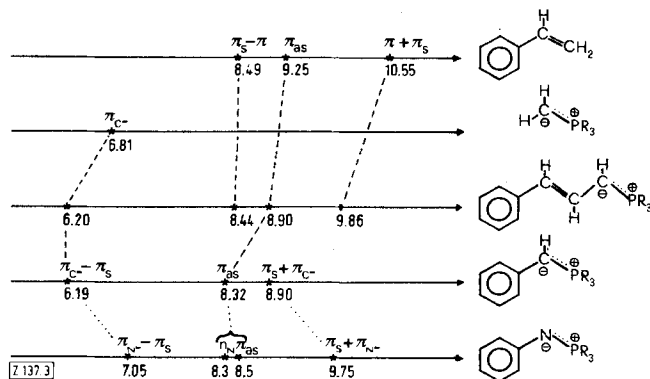


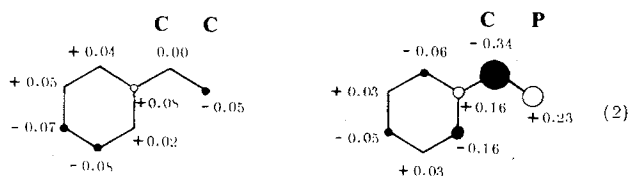
Abb. 3. Ionisierungsenergie-Korrelationsdiagramm für die obersten besetzten π -Niveaus von Benzyliden-trimethylphosphoran und geeigneter Modellverbindungen.

Ausgangspunkt des Vergleichs sind Styrol^[5b,9], dessen π -Orbitalsequenz mit lagekonstantem $\pi_{as} = 9.25$ eV nach (1) durch Mischen $\pi_s \pm \pi_x$ ($X: C \equiv C$) abzuleiten ist, und das einfachste Ylid mit $IE_1 = 6.81$ eV. Bereits im Cinnamyliden-phosphoran, wo drei Bindungen den Phenylring vom ylidischen Zentrum trennen, wird die π_{as} -Ionisierungsenergie durch die relativ hohe Ladungsdichte im benachbarten „Allyl-Anion“ um 0.35 eV erniedrigt. Die π -Wechselwirkung mit dem Ylid-System zeigt sich in der erniedrigten ersten Ionisierungsenergie $\Delta IE_1 = -0.6$ eV. Wesentlich an der Cinnamyliden-Vergleichsverbindung ist jedoch vor allem, daß sterisch kein Anlaß für eine Änderung der Styrol-Geometrie besteht. Im Benzyliden-phosphoran schließlich führt die Ladungsbällung am ylidischen Kohlenstoff zu weiterer Verschiebung von π_{as} bis auf 8.32 eV.

Mit aufgenommen in Abbildung 3 wurden die Ionisierungsenergien des isoelektronischen Phenylimino-phosphorans: die π_{as} -Destabilisierung belegt auch hier eine hohe negative Ladung am Nachbar-Stickstoff; die erheblich größere π -Aufspaltung verschiebt π_s auf 9.75 eV – und damit über die entsprechende Ionisierungsenergie des ungestörten Benzol-Systems hinaus.

Zusammenfassend betrachtet, stört der Ersatz der endständigen CH_2 -Gruppe des Styrols durch die $(CH_3)_3P$ -Einheit die ursprüngliche Ladungsverteilung drastisch und erzwingt be-

trächtlichen Benzylianion-Charakter. Dies verdeutlichen die CNDO-Gesamtatomladungen:



Vergleichbare Ladungsverschiebungen werden auch für alle anderen angeführten Ylid-Systeme berechnet – in völliger Übereinstimmung mit gemessenen ^{13}C -NMR-Verschiebungen^[10].

Eingegangen am 6. August 1974 [Z 137]

[1] 40. Mitteilung über Photoelektron-Spektren und Moleküleigenschaften. – 39. Mitteilung: H. Bock, „Photoelectron Spectra and Bonding in Phosphorus compounds“, Pure Appl. Chem., im Druck.

[2] Zugleich 3. Mitteilung über Elektronenstruktur und Reaktivität von Ylid-Systemen. – 2. Mitteilung: K.-H. A. Ostojia Starzewski, H. tom Dieck u. H. Bock, J. Organometal. Chem. 65, 311 (1974).

[3] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 101, 595 (1968).

[4] Die ^{13}C -chemische Verschiebung von $\delta = +200$ ppm relativ zu CS_2 [H. Schmidbaur, W. Buchner u. D. Scheutzw, Chem. Ber. 106, 1251 (1973)] kommt der von H_3CMgJ ($\delta = +207$ ppm) oder $LiCH_3$ ($+206$ ppm) gleich.

[5] Einen allgemeinen Überblick über Störungen durch Substituenteneffekte geben L. Libit u. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1370 (1974). Charakteristische Einzelfälle beschreiben: a) H. Bock, G. Wagner u. J. Kroner, Chem. Ber. 105, 3850 (1972); b) J. P. Maier u. D. W. Turner, J. C. S. Faraday II 69, 521 (1973); c) C. Batich, E. Heilbronner, V. Hornung, A. J. Ashe III, D. T. Clark, U. T. Cobley, D. Kilcast u. I. Scanlan, J. Amer. Chem. Soc. 95, 928 (1973). Vgl. auch zit. Lit.

[6] J. Kroner, D. Proch, W. Fuß u. H. Bock, Tetrahedron 28, 1585 (1972).

[7] Durch Nullsetzen der entsprechenden Nichtdiagonal-Elemente in der CNDO-Hartree-Fock-Matrix, vgl. z. B. W. Enflin, H. Bock u. G. Becker, J. Amer. Chem. Soc. 96, 2757 (1974).

[8] Vgl. z. B. E. Heilbronner in R. Daudel u. B. Pullman: Proc. First Int. Congr. Quantum. Chem. D.Reidel Publ. Co., Dordrecht/Holland 1974.

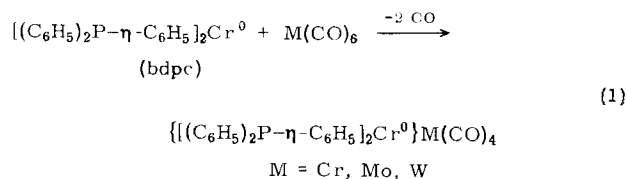
[9] Vgl. z. B. [5b] oder T. Kobayashi, K. Yokota u. S. Nagakura, J. Electron Spectry. 2, 449 (1973).

[10] K.-H. A. Ostojia Starzewski, unveröffentlicht.

[Bis(diphenylphosphino- η -benzol)chrom]-tetracarbonylmetall-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram^{[1][**]}

Von Christoph Elschenbroich und Felix Stohler^[*]

Zweizählige Phosphan-Chelatliganden gelten als wohluntersuchte Verbindungsklasse^[3]. Ein neuer Aspekt ist jedoch die Überführung eines derartigen Liganden in eine paramagnetische Form. Sie gelingt am Beispiel von Bis(diphenylphosphino- η -benzol)chrom(0)^[2] (bdpc) bereits durch Luftoxidation und ermöglicht, das Verhalten dieses „Liganden“ in Substitutions- und Solvolysereaktionen ESR-spektroskopisch zu verfolgen.



[*] Priv.-Doz. Dr. Ch. Elschenbroich und Dipl.-Chem. F. Stohler
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.477.371) unterstützt. Wir danken der Ciba-Geigy AG, Basel, für die Ausführung von Elementaranalysen.

Wir berichten über die Synthese zweikerniger Bis(aren)chrom-tetracarbonylmetall-Komplexe, die nach Gl. (1) als rotbraune, nur wenig luftempfindliche Kristalle erhalten werden.

Ihre Zusammensetzung wurde durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung gesichert; spektroskopische Daten zeigt Tabelle 1.

Erhöhung der CO-Bindungsordnung beim Übergang $(\text{bdpc})\text{M}(\text{CO})_4 \rightarrow [(\text{bdpc})\text{M}(\text{CO})_4]^+$ läßt sich mit im Vergleich zu neutralem bdpc verringertem σ -Donor- und erhöhtem π -Acceptorcharakter des kationischen Liganden bdpc^+ erklären. Die durch mehrstündiges Einleiten von O_2 in Lösungen der entsprechenden Neutralkomplexe in Tetrahydrofuran erhält-

Tabelle 1. Spektroskopische Daten für bdpc, bdpc^+ , $(\text{bdpc})\text{M}(\text{CO})_4$ und $[(\text{bdpc})\text{M}(\text{CO})_4]^+$.

	IR: $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]		$^1\text{H-NMR}$ [ppm] [c]		$a(10^3 \text{ } ^1\text{H})$ [e]	ESR [G] [d]		$\langle g \rangle$
	[a]	[b]	$\tau(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\tau(\eta\text{-C}_6\text{H}_5)$		$a(2^{31}\text{P})$	$a(1^{53}\text{Cr})$	
bdpc	—	—	2.7 m (10H)	5.7 m (5H)	—	—	—	—
$(\text{bdpc})\text{Cr}(\text{CO})_4$	1893 B ₁	1863	2.6 m (10H)	5.5 m (5H)	—	—	—	—
	1900 B ₂	1885						
	1921 A ₁ (2)	1904						
	2019 A ₁ (1)	2012, 2020 [f]						
$(\text{bdpc})\text{Mo}(\text{CO})_4$	1898 B ₁	1865	2.5 m (10H)	5.4 m (5H)	—	—	—	—
	1911 B ₂	1898						
	1928 A ₁ (2)	1916						
	2028 A ₁ (1)	2021, 2035 [f]						
$(\text{bdpc})\text{W}(\text{CO})_4$	1894 B ₁	1862	2.6 m (10H)	5.6 m (5H)	—	—	—	—
	1900 B ₂	1891						
	1921 A ₁ (2)	1908						
	2024 A ₁ (1)	2019, 2030 [f]						
$[(\text{bdpc})\text{Cr}(\text{CO})_4]^+$	—	1880 Sch 1894	—	—	3.27	≤ 0.8	18.1	1.9871
	—	1925 Sch						
	—	2020						
	—	1895 Sch						
$[(\text{bdpc})\text{Mo}(\text{CO})_4]^+$	—	1910	—	—	3.22	0.87	18.0	1.9869
	—	1935						
	—	2036						
	—	1885 Sch						
$[(\text{bdpc})\text{W}(\text{CO})_4]^+$	—	1900	—	—	3.24	1.12	17.9	1.9864
	—	1929 Sch						
	—	2034						
	—	—						
bdpc^+	—	—	—	—	3.25	< 0.7	17.7	1.9866

[a] Lösung in Methylcyclohexan; Zuordnung wie für $\text{cis}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ [8].

[b] KBr-Preßling; Gegenion J^- .

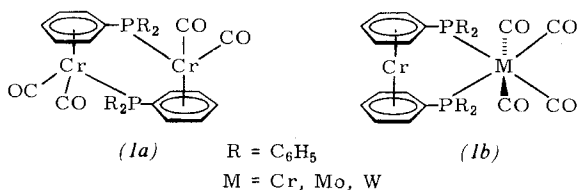
[c] In $[\text{D}_8]-\text{THF}$, TMS als interner Standard. Zur Vermeidung von Linienverbreiterungen und Kontaktverschiebungen verursacht durch Anwesenheit geringer Mengen gleichstrukturierter Radikalkationen [9], wurden die Meßlösungen vor Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bis zum Verschwinden des ESR-Signals an einem K-Spiegel reduziert.

[d] In THF bei $+25^\circ\text{C}$.

[e] Äquivalent innerhalb der Auflösungsgrenze (Protonen an π -gebundenen Phenylgruppen).

[f] Aufspaltung aufgrund intermolekularer Wechselwirkung.

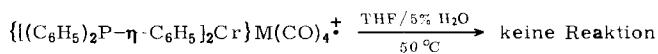
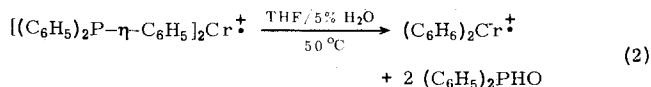
Im IR-Spektrum der gelösten Komplexe $(\text{bdpc})\text{M}(\text{CO})_4$ erscheinen im Bereich der CO-Streckschwingungen vier Banden, die für lokale Symmetrie C_{2v} der $\text{M}(\text{CO})_4$ -Gruppe in Verbindungen des Typs $\text{cis-L}_2\text{M}(\text{CO})_4$ charakteristisch sind^[4]. Somit (und aufgrund der ESR-Befunde, vide infra) kann zwischen den Strukturalternativen (1a)^[5] und (1b) unterschieden und den neuen Komplexen Struktur (1b) zugeschrieben werden.



π -Koordination von Cr^0 an je eine Phenylgruppe der Triphenylphosphanliganden in $\text{cis}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ ($\nu(\text{CO})$: 2022, 1929, 1911, 1899 cm^{-1} ^[4]) ist praktisch ohne Einfluß auf die CO-Streckschwingungsfrequenzen (vgl. Tabelle 1), obwohl sie die Elektronendichte in den aromatischen Ringen erhöht^[6, 7]. Beträchtliche Verschiebungen ($+10$ bis $+30 \text{ cm}^{-1}$) erfahren die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen jedoch, wenn der Chelatligand bdpc zu seinem Radikalkation oxidiert wird. Die

lichen grünen Radikalkationen $[(\text{bdpc})\text{M}(\text{CO})_4]^+$ geben via ESR-Spektroskopie zu erkennen, daß bei der Oxidation ein Elektron dem Bis(aren)chrom-Teil des Moleküls entnommen wird und die Spindichte im wesentlichen in diesem Teil des Radikalkations lokalisiert ist. So sind die ESR-Spektren der Spezies $[(\text{bdpc})\text{M}(\text{CO})_4]^+$ dem des Liganden-Radikalkations bdpc^+ sehr ähnlich, und eine Kopplung mit ^{53}Cr , $^{95,97}\text{Mo}$ oder ^{183}W des $\text{M}(\text{CO})_4$ -Restes wird nicht beobachtet. Hingegen bewirkt die Substitution je eines H-Atoms an den π -gebundenen Benzolringen durch eine $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe Triplettaufspaltung (2^{31}P , $I = 1/2$) jeder ^1H -Hyperfeinkomponente.

Die Koordination eines $\text{M}(\text{CO})_4$ -Restes an bdpc modifiziert dessen chemische Eigenschaften in charakteristischer Weise: Während bdpc thermisch sehr stabil ist^[2] (unzersetzt schmelz- und sublimierbar), beginnt $(\text{bdpc})\text{M}(\text{CO})_4$ bei $140^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr Triphenylphosphan abzuspalten; die $\text{M}(\text{CO})_4$ -Gruppe in $(\text{bdpc})\text{M}(\text{CO})_4$ schwächt die π -Bindung Cr—Aren. Anderer-



seits wird die Resistenz der Bindung $C(\eta\text{-aren})\text{--P}$ gegen solvolytische Spaltung erhöht, wenn bdpc^+ die Rolle des Chelatliganden an $\text{M}(\text{CO})_4$ einnimmt.

Reaktion (2) kann über die Änderung der ESR-Hyperfeinstruktur – Übergang von 10 zu 12 äquivalenten Protonen mit veränderter Kopplungskonstante ($a^1\text{H} = 3.25\text{ G}$, bdpc^+ bzw. 3.46 G , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}^+$) – bequem verfolgt werden. Die unterschiedliche Reaktivität von bdpc^+ und $[(\text{bdpc})\text{M}(\text{CO})_4]^+$ in Solvolysereaktionen der $C(\eta\text{-aren})\text{--P}$ -Bindung dürfte auf die bei $(\text{bdpc})\text{M}(\text{CO})_4$ erzwungene syn-Stellung der beiden $C(\eta\text{-aren})\text{--P}$ -Bindungen zurückzuführen sein. Während *endo*-Angriff von Solvens-Molekülen bei dieser Form offenbar unmöglich ist, erfordert ein *exo*-Angriff, daß das P-haltige Fragment in *endo*-Richtung austritt, was durch die zweite Gruppierung $C(\eta\text{-aren})\text{--P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ erschwert wird.

Arbeitsvorschrift:

Die Umsetzungen sind mit trockenen, luftfreien Lösungsmitteln und unter Schutzgas (N_2) auszuführen. 600 mg (1.04 mmol) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-}\eta\text{-C}_6\text{H}_5]_2\text{Cr}^{0[2]}$ und 317 mg (1.20 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ werden in 25 ml Diglyme unter mechanischer Rückführung absublimierenden Carbonylmetalls 2 h unter Rückfluß erhitzt (170°C). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum wird der Rückstand mit 75 ml eines siedenden Gemisches aus Methylcyclohexan und Tetrahydrofuran (2:1) extrahiert. Aus dem Extrakt kristallisiert rotbraunes $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-}\eta\text{-C}_6\text{H}_5]_2\text{Cr}^0\}\text{Mo}(\text{CO})_4$, Ausbeute: 410 mg (51 %).

Analog – aber in, trotz verlängerter Reaktionsdauer (4 h), etwas niedrigerer Ausbeute – wird der entsprechende Cr- sowie W-Komplex erhalten.

Eingegangen am 26. Juli,
in veränderter Form am 16. August 1974 [Z 138]

[1] Metall- π -Komplexe von Benzolderivaten, 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung:

[2]. 5. Mitteilung: Ch. Elschenbroich u. F. Stohler, *Chimia* 28, 730 (1974).

[2] Ch. Elschenbroich u. F. Stohler, *J. Organometal. Chem.* 67, C 51 (1974).

[3] W. Levason u. C. A. McAuliffe, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* 14, 173 (1972).

[4] R. Poilblanc u. M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1962, 1301.

[5] J. A. Bowden u. R. Colton, *Aust. J. Chem.* 26, 43 (1973).

[6] R. P. Barinsky, *Zh. Strukt. Khim.* 1, 200 (1960).

[7] H. Binder u. Ch. Elschenbroich, *Angew. Chem.* 85, 665 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 659 (1973).

[8] F. T. Delbeke, E. G. Claeys, G. P. Van der Kelen u. Z. Eeckhaut, *J. Organometal. Chem.* 25, 213 (1970).

[9] Ch. Elschenbroich, *J. Organometal. Chem.* 22, 677 (1970).

Optische Aktivität orientierter Moleküle^[**]

Von Hans-Georg Kuball und Ties Karstens^[*]

Untersuchungen der Rotationsdispersion (ORD) sowie des Circular dichroismus (CD) isotroper Lösungen haben sich als wertvolle Methode zur Strukturaufklärung erwiesen. Da aus der Theorie^[1] der optischen Aktivität folgt, daß ORD und CD von der Strahlrichtung des Lichtes im Molekül abhängig sind, sollten Untersuchungen an orientierten Molekülen weitere Strukturinformationen liefern. Bisher konnte dieser Effekt nur in strömenden Medien oder in elektrischen Feldern

an orientierten hochpolymeren Molekülen^[2] nachgewiesen werden.

Kleinere Moleküle lassen sich mit diesen Verfahren nicht mehr hinreichend orientieren^[3, 4]. Einen sehr hohen Orientierungsgrad erhält man jedoch durch ihre Einlagerung in flüssige Kristalle – insbesondere in nematische Phasen – und deren Ausrichtung in elektrischen oder magnetischen Feldern. Eingelagerte optisch aktive Moleküle führen jedoch nematische Phasen in cholesterische Phasen^[5] über. Die optische Aktivität der Lösung wird dann im wesentlichen nur noch vom flüssigen Kristall, aber nicht mehr vom eingelagerten Molekül bestimmt^[3, 4] (induzierte optische Aktivität). Diese in der Lösung induzierte optische Aktivität kann aber durch eine weitere optisch aktive Komponente kompensiert werden. Dazu wird als Lösungsmittel eine Mischung aus zwei Verbindungen benutzt, die für sich allein cholesterische Phasen entgegengesetzter Helicität bilden. Bei einer bestimmten Temperatur (T_{nem}) verhält sich diese Mischung, die im allgemeinen eine cholesterische Phase bildet, wie eine nematische Phase^[6] (kompensierte nematische Phase). T_{nem} ist eine Funktion des Mischungsverhältnisses (hier Cholesterylchlorid und Cholesteryllaurat im Gewichtsverhältnis 1.8:1; $T_{\text{nem}} \approx 36^\circ\text{C}$, je nach Zusatz). Wird die optisch aktive Substanz gelöst, so geht die nematische Phase aufgrund der induzierten optischen Aktivität in eine cholesterische Phase über. Durch Veränderung der Tempe-

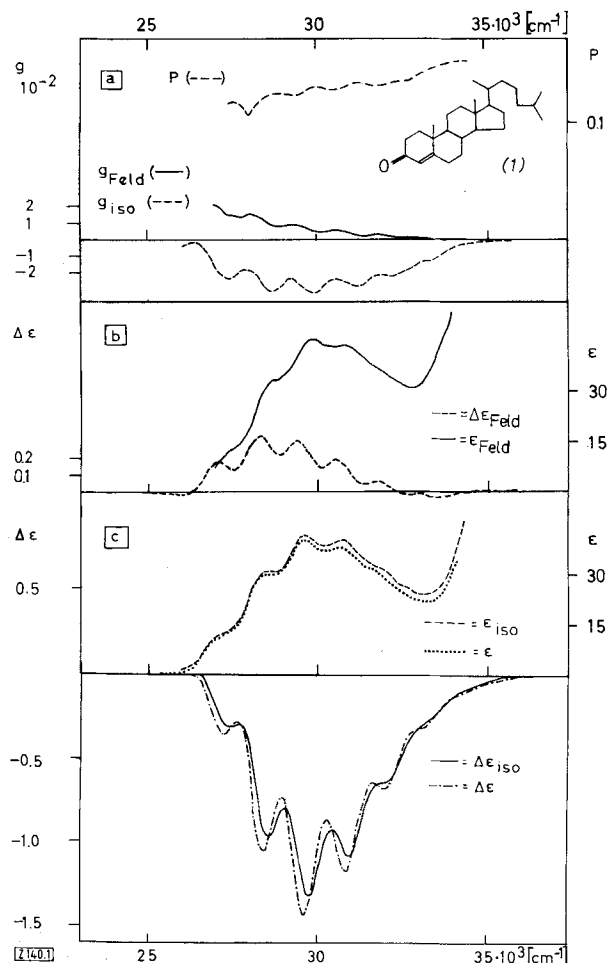


Abb. 1. 4-Cholest-3-en-3-ol (1), gelöst in Cholesterylchlorid-Cholesteryllaurat (vgl. Text). – a) Polarisationsgrad $P = (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) / (\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp})$; ϵ_{\parallel} bzw. ϵ_{\perp} sind die molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten der Probe für Licht, das parallel bzw. senkrecht zur optischen Achse polarisiert ist. $g_{\text{Feld}} = \Delta\epsilon_{\text{Feld}} / \epsilon_{\text{Feld}}$ und $g_{\text{iso}} = \Delta\epsilon_{\text{iso}} / \epsilon_{\text{iso}}$ sind die Dissymmetriefaktoren. – b) Circular dichroismus $\Delta\epsilon_{\text{Feld}}$ und molarer dekadischer Absorptionskoeffizient $\epsilon_{\text{Feld}} = 1/3(\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})$, gemessen bei T_{nem} . – c) Circular dichroismus $\Delta\epsilon_{\text{iso}}$ bzw. $\Delta\epsilon$ und molarer dekadischer Absorptionskoeffizient ϵ_{iso} bzw. ϵ , gemessen in der Mischung im isotropen Zustand ($T = 80^\circ\text{C}$) bzw. in n-Heptan ($T = 20^\circ\text{C}$).

[*] Prof. Dr. H.-G. Kuball und Dr. T. Karstens
Fachbereich Chemie der Universität
675 Kaiserslautern, Postfach 3049

[**] Die optische Aktivität orientierter Moleküle, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.