

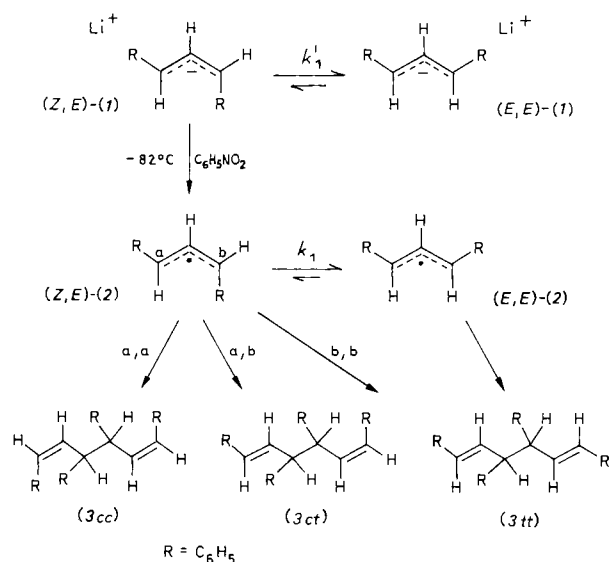
tur; für die *endo*-Verbindung wäre ca. 7 Hz zu erwarten: D. H. Aue, G. S. Helwig, *Tetrahedron Lett.* 1974, 721.

- [7] Alle Verbindungen wurden spektroskopisch eindeutig charakterisiert; die stereochemische Zuordnung von (11a-c) stützt sich auf Vergleichsdaten isomerer 1,3,5-Hexatriene: E. Havinga, persönliche Mitteilung; T. S. Sorensen, *Can. J. Chem.* 42, 2781 (1964).
- [8] Vgl. die Reaktion von Diazonopentan mit Methanol: W. Kirmse, K. Horn, *Tetrahedron Lett.* 1967, 1827.
- [9] Lampe: Philips SP 1000 W; Bestrahlung über einen Quarz-Lichtleiter direkt im NMR-Gerät (Bruker HX90R mit modifiziertem Probenkopf). Als Filterlösung zur Absorption des größten Teils der sichtbaren und infraroten Strahlung wurde eine Mischung aus 250 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 50 g $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1 g H_2SO_4 auf 11 H_2O verwendet.

Bildung des (Z,E)-1,3-Diphenylallyl-Radikals durch Elektronenübertragung aus dem (Z,E)-1,3-Diphenylallyl-Anion – Vergleich der Rotationsbarrieren von Radikal und Anion^[**]

Von Gernot Boche und Dieter R. Schneider^[*]

Die Rotationsbarrieren von Allyl-Radikalen^[1] und ihre Beziehung zur Allyl-Resonanz^[2,3] sind aktuelle Fragen. Uns interessierten darüber hinaus die Rotationsbarrieren topologisch gleicher, in der Zahl der π -Elektronen – und damit in der Ladung – aber verschiedener Allyl-Systeme.



Die Darstellung des (Z,E)-1,3-Diphenylallyl-Radikals (Z,E)-(2) gelang durch Elektronenübertragung aus dem (Z,E)-1,3-Diphenylallyl-Anion (Z,E)-(1)^[4]: Zugabe von (Z,E)-(1) in Tetrahydrofuran (THF) zu Nitrobenzol in THF^[5] führte selbst bei -82°C zu sofortiger^[6] Oxidation. Die Aufarbeitung lieferte die durch Radikal-Dimerisierung entstehenden Produkte (3cc), (3ct) und (3tt)^[7] mit $\geq 97\%$ Ausbeute. Präparative Dickschichtchromatographie (Kieselgel; Petrolether: Ether = 95:5) gestattete die Trennung der Produkte und ihre Isolierung jeweils als Diastereomergemisch. Der Strukturbeweis wurde spektroskopisch erbracht^[8].

(3cc): NMR (CDCl_3): Entkopplung der Benzylprotonen ergab zwei AB-Systeme etwa gleicher Intensität für die Olefinprotonen; $J_{\text{cis}} = 12.0$ und 12.2 Hz. IR (CS_2): keine Absorption zwischen 920 und 1020 cm^{-1} . UV (Dioxan): $\lambda_{\text{max}} = 246\text{ nm}$, $\epsilon = 18490$. (3tt)^[9]: NMR: Entkopplung der Benzylprotonen

ergab zwei etwa gleich intensive AB-Systeme der Olefinprotonen mit $J_{\text{trans}} = 15.8$ und 16.0 Hz. IR: Banden bei 950 und 959 cm^{-1} . UV: $\lambda_{\text{max}} = 253\text{ nm}$, $\epsilon = 21380$. (3ct): NMR: Die gleichzeitige Entkopplung aller Benzylsignale gelang nicht. IR: Bande bei 952 cm^{-1} . UV: $\lambda_{\text{max}} = 253\text{ nm}$, $\epsilon = 26490$.

Besondere Bedeutung kommt den Ausbeuteverhältnissen zu. Während die diffusionskontrollierte Dimerisierung^[10] des Allyl-Radikals (Z,E)-(2) das statistische Verhältnis (3cc):(3ct):(3tt) = 25:50:25 ergeben sollte, fanden wir die in Tabelle 1 verzeichneten Werte.

Tabelle 1. Ausbeuten [%] der Dimere (3cc), (3ct) und (3tt).

T [$^\circ\text{C}$]	(3cc)	(3ct)	(3tt)
-82	10 ± 5	20 ± 10	70 ± 10
-67	6 ± 4	14 ± 10	80 ± 10
+25	0	10 ± 5	90 ± 5

Da das zu (Z,E)-(2) isomere Allyl-Radikal (E,E)-(2) ausschließlich zum Dimer (3tt) führt und das Anion (Z,E)-(1) unter den Reaktionsbedingungen konfigurationsstabil ist, muß die Radikal-Isomerisierung (Z,E)-(2) \rightarrow (E,E)-(2) selbst bei -82°C mit der diffusionskontrollierten Dimerisierung von (Z,E)-(2) konkurrieren. Mit einer Selektivität bei der Dimerisierung des Allyl-Radikals (Z,E)-(2) lassen sich die vom statistischen Verhältnis abweichenden Ausbeuten nicht erklären, da sich die Diastereomere bei (3cc) und (3tt) im Verhältnis 1:1 bilden (siehe NMR-Daten).

In Einklang mit dem so erbrachten qualitativen Nachweis einer sehr niedrigen Rotationsbarriere des Radikals (Z,E)-(2) ergibt die näherungsweise Lösung der Formalkinetik für die Konkurrenz von Isomerisierung und Dimerisierung mit Hilfe der Dimerisierungs-RG-Konstante $k_2 = 4.5 \cdot 10^8\text{ l/mol}\cdot\text{s}$, die aus einer Viskositätsmessung des Reaktionsmediums bei -67°C bestimmt wurde^[11], $k_{1(-67^\circ\text{C})} < 5 \cdot 10^8\text{ s}^{-1}$. Dieser Wert entspricht $\Delta G_{67^\circ\text{C}}^\ddagger > 3.7\text{ kcal/mol}$. Ein Vergleich mit Rotationsbarrieren anderer Allyl-Radikale^[1] lehrt, daß die obere Grenze für (Z,E)-(2) bei $\Delta G_{67^\circ\text{C}}^\ddagger \approx 9\text{ kcal/mol}$ liegen sollte.

Das Allyl-Radikal (Z,E)-(2) ist also im Gegensatz zum topologisch gleichartigen Allyl-Anion (Z,E)-(1) [$k_{1(-38^\circ\text{C})}(\text{THF/HMPA}) = 1.9 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$, entsprechend $\Delta G_{38^\circ\text{C}}^\ddagger = 17.9\text{ kcal/mol}$] ausgesprochen konfigurationsstabil^[12]. Diese Folgerung ist in Einklang mit dem jüngst von Brauman^[3] ermittelten Resultat, daß die Resonanzenergie des Allyl-Radikals um mindestens 4.9 kcal/mol kleiner ist als die des Allyl-Anions, und sie zeigt erneut, daß nicht geladene π -Systeme weniger konfigurationsstabil sind als geladene^[13,14].

Eingegangen am 19. September 1977 [Z 851]

- [1] P. J. Krusic, P. Meakin, B. E. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7382 (1974); R. Sustmann, H. Trill, F. Vahrenholt, D. Brandes, *Chem. Ber.* 110, 255 (1977), dort weitere Literatur.
- [2] W. v. E. Doering, G. H. Beasley, *Tetrahedron* 29, 2231 (1973); A. B. Trenwith, *Int. J. Chem. Kinet.* 5, 67 (1973); W. R. Roth, G. Ruf, P. W. Ford, *Chem. Ber.* 107, 48 (1974); G. Levin, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1649 (1975).
- [3] A. H. Zimmermann, J. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3565 (1977).
- [4] G. Boche, D. R. Schneider, *Tetrahedron Lett.* 1976, 3657.
- [5] Verwendung von Nitroaromaten bei Elektronenübertragungs-Reaktionen: G. A. Russell, E. D. Janzen, E. T. Strom, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 1887 (1964).
- [6] Die weinrote Farbe der Lösung von (Z,E)-(1) verschwindet beim Zutropfen zur Nitrobenzol-Lösung augenblicklich. Aufarbeitung durch Protonierung mit CH_3OH nach 1 min. Mit I_2 als Oxidationsmittel wurde dasselbe Ergebnis erhalten. Hg^{I} - und Hg^{II} -Chlorid führten nur zum Dimer (3tt) [7].
- [7] c = cis und t = trans beziehen sich auf die Konfiguration des Phenylrestes R an der Doppelbindung. (3cc), (3ct) und (3tt) lieferten korrekte C,H-Analysen.
- [8] Prof. H. Kessler, Universität Frankfurt, danken wir für die Aufnahme der 270-MHz-Spektren.

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. D. R. Schneider
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsstraße 23, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. D. R. S. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium.

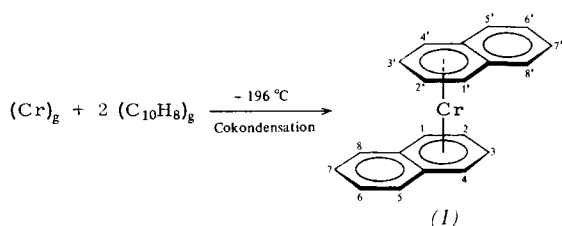
- [9] S. Sustmann, Ch. Rüchardt, A. Bieberbach, G. Boche, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4729.
 [10] K. U. Ingold in J. K. Kochi: *Free Radicals*. Wiley, New York 1973, Bd. 1, S. 37ff.
 [11] P. Debye, *Trans. Electrochem. Soc.* 82, 265 (1942).
 [12] Diese Ergebnisse legen nahe, daß die raschere Isomerisierung von Allyl-Anionen in Gegenwart katalytischer Mengen Sauerstoffs (persönliche Mitteilungen von Prof. H. Ahlbrecht, Universität Gießen, und Prof. M. Schlosser, Universität Lausanne; G. Boche und A. Bieberbach, unveröffentlichte Ergebnisse) auf eine reversible Elektronenübertragung unter intermediärer Bildung konfigurationslabiler Allyl-Radikale zurückzuführen ist.
 [13] G. Boche, A. Bieberbach, H. Weher, *Angew. Chem.* 87, 550 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 562 (1975); *Tetrahedron Lett.* 1976, 1021.
 [14] Anmerkung bei der Korrektur (26. 10. 1977): Auch nach ab-initio-4-31G-Rechnungen mit optimierter Struktur ist die Rotationsbarriere des Allyl-Radikals mit 21.2 kcal/mol kleiner als diejenige des Allyl-Anions mit 27.6 kcal/mol: G. Boche, H. U. Wagner, unveröffentlicht.

Bis(η^6 -naphthalin)chrom(0)^[**]

Von Christoph Elschenbroich und Reinhart Möckel^[*]

Es überrascht, daß mehr als zwei Jahrzehnte nach der Darstellung von Bis(η -benzol)chrom(0)^[1] der entsprechende Naphthalinkomplex als Stammverbindung der Bis(η -aren)metallkomplexe kondensierter Sechsringaromaten noch nicht in Substanz isoliert werden konnte. Als einziges Beispiel aus dieser Verbindungsklasse ist bisher das dikationische Bis(η^6 -naphthalin)ruthenium(II)^[2] anzuführen, dessen Reduktion zum Neutralkomplex jedoch nicht gelang.

Von den wenigen Synthesemethoden für Bis(η -aren)metallkomplexe führen die klassische reduzierende Friedel-Crafts-Reaktion^[1] und ihre Varianten^[3] bei kondensierten Sechsringaromaten, zumindest im Falle von Zentralmetallen aus der 1. Übergangsreihe, zu π -Komplexen partiell hydrierter Aromaten^[4]. Die Umsetzung von Metallhalogenid mit Aren-Radikalanion eignet sich offenbar nur zum ESR-spektroskopischen Nachweis der Existenzfähigkeit der gesuchten Verbindungen^[5]. Wir haben nun durch Metallatom/Ligand-Cokondensation^[6] Bis(η^6 -naphthalin)chrom(0) (**1**) synthetisiert.



(**1**) wird nach Umkristallisation aus Petrolether als braune Kristalle der analytisch gesicherten Zusammensetzung C₂₀H₁₆Cr erhalten, die sich an Luft unter Absublimieren von Naphthalin zersetzen. Der Komplex löst sich gut in Tetrahydrofuran (THF) und Toluol, mäßig in Dimethoxyethan und aliphatischen Kohlenwasserstoffen und kann bei 80°C/10⁻⁴ Torr weitgehend unzerstört sublimiert werden.

Das Vorliegen eines einheitlichen Bis(naphthalin)-Sandwichkomplexes wird unter anderem durch das Massenspektrum bestätigt (FD-MS: m/e = 308, 100%, M⁺; 309, 12.3%, [M + 1]⁺). Insbesondere zeigen die Abwesenheit eines MS-Si-

[*] Prof. Dr. Ch. Elschenbroich, cand. chem. R. Möckel
 Fachbereich Chemie der Universität
 Lahnberge, D-3550 Marburg 1

[**] Metall- π -Komplexe von Benzolderivaten, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 7. Mitteilung: Ch. Elschenbroich, J. Heck, *Angew. Chem.* 85, 497 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 479 (1977).

gnals bei m/e = 312 sowie die gaschromatographische Charakterisierung des Liganden nach Spaltung von (**1**), daß bei der Synthese nach dem Cokondensationsprinzip die Bildung des Hydrierungsproduktes Bis(η^6 -tetralin)chrom(0) unterdrückt werden kann.

Im ¹H-NMR-Spektrum von (**1**) (D₈-THF) erscheinen die Protonen am komplexgebundenen Ring als A₂B₂-System [δ = 4.50 m (H_{2,3,2',3'}), 5.40 m (H_{1,4,1',4'})], die Protonen am freien Ring hingegen – wie auch im strukturell eng verwandten Bis(η^5 -indenyl)eisen^[7] – als Singulett [δ = 6.98 s (H_{5,6,7,8,5',6',7',8'})]. Luftoxidation von (**1**) in Lösung führt zum Radikalkation (**1**)⁺ mit den ESR-Daten (THF, –80°C): $\langle g \rangle$ = 1.986, a(¹H_{1,4,1',4'}) = 3.65 G, a(⁵³Cr) = 18.2 G.

Die thermische Stabilität von (**1**) (Zers. 160°C) ist verglichen mit Cr(C₆H₆)₂ (Fp = 283–284°C) deutlich vermindert, möglicherweise bedingt durch den im Vergleich zu Benzol größeren Gewinn an Resonanzenergie beim Übergang des Naphthalins vom π -koordinierten in den freien Zustand.

Drastische Reaktivitätsunterschiede finden sich auf der Stufe der Komplexkationen: Anders als Cr(C₆H₆)₂⁺, das in wäßriger Lösung (pH neutral, Raumtemperatur) tagelang stabil ist, zersetzt sich das Radikalkation (**1**)⁺ unter diesen Bedingungen mit einer Halbwertszeit von 25 min (ESR-Messung). In THF als Lösungsmittel läuft die Zersetzung so rasch ab, daß die Aufnahme von ESR-Spektren Kühlung auf –80°C erfordert. Abgeschwächt zeigt sich diese Labilität auch auf der Stufe des Neutralkomplexes. So reagiert (**1**) bei Raumtemperatur in THF mit 2,2'-Bipyridyl augenblicklich zu Cr(bpy)₃, erkenntlich an der intensiv rotbraunen Farbe, dem Farbwechsel rot → blau → rot → gelb bei kontrollierter Luftoxidation und nachgewiesen durch ESR-Charakterisierung des Kations [Cr(bpy)₃]⁺^[8]. Erstaunlich sind die milden Bedingungen, unter denen die Substitution des π -gebundenen Naphthalins abläuft, denn Ligandenaustausch an Bis(η -benzol)chrom(0) erfolgt nur bei hohen Temperaturen und Drücken (Substitution von C₆H₆ durch CO, PF₃, bpy, tpy^[9]) oder AlCl₃-katalysiert (Substitution durch andere Arene^[10]).

Arbeitsvorschrift

In einem 1L-Reaktionsgefäß (–196°C, <10⁻³ Torr) werden aus einer heizbaren Mo-Draht(ϕ 1 mm)-Spirale (12 V, 40 A) im Laufe von 2 h 0.664 g (12.8 mmol) Cr verdampft. Gleichzeitig wird über einen heizbaren Einlaß Naphthalindampf (ca. 40 g, 312 mmol) zugeführt. Es bildet sich ein in dünner Schicht rotbraunes Kondensat. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wird das Kondensat in THF gelöst. Der nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird zur Entfernung überschüssigen Naphthalins bei +50°C 4 h am Hochvakuum belassen. Umkristallisation aus Petrolether (–80°C) ergibt dunkelbraune, in feiner Verteilung pyrophore Kristalle von (**1**). Ausbeute: 0.68 g (17.8% bezogen auf verdampftes Cr).

Eingegangen am 3. Oktober 1977 [Z 853]

CAS-Registry-Nummern:
 (**1**): 33085-81-3.

- [1] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch. B* 10, 665 (1955).
 [2] E. O. Fischer, Ch. Elschenbroich, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* 7, 481 (1967).
 [3] F. Hein, H. Kleinwächter, *Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin* 60, 607 (1960).
 [4] H. G. Essler, Dissertation, Technische Universität München 1960. Kontrollversuche mit den Systemen C₁₀H₈/AlCl₃/Al/CrCl₃/C₆H₅Cl (als Lösungsmittel) sowie Li⁺ C₁₀H₈[–]/CrCl₃(THF)₃/THF lieferten auch in unseren Händen nach Aufarbeitung jeweils Bis(η^6 -tetralin)chrom(0) als Hauptprodukt.
 [5] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *J. Organomet. Chem.* 9, 325 (1967); *J. Am. Chem. Soc.* 92, 4831 (1970).