

Oxidation durch Halogen in γ -Position (11) und ebenso der abgeschwächte Effekt in δ -Position (12) sind in Einklang mit dem elektrophilen Charakter der Reaktion^[1]. Die beobachtete Stereospezifität schließt jedoch carbokationische Zwischenstufen größerer Lebensdauer aus.

Eingegangen am 9. September 1981 [Z 981]

- [1] a) W. Müller, H.-J. Schneider, *Angew. Chem.* 91 (1979) 438; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 407; b) H.-J. Schneider, N. Becker, K. Philippi, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1562.
 [2] a) R. Liotta, W. S. Hoff, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 2887; b) H. Hart, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 337.
 [3] D. Swern: *Organic Peroxides*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York 1971, S. 450 ff.
 [4] Y. R. Naves, *Helv. Chim. Acta* 29 (1946) 1450.

„Bichromocenylen“: Ein Sandwich mit teilweise entkoppelten Elektronen

Von Frank Herwig Köhler*, Karl Heinz Doll, Wolfram Pröbldorf und Jörn Müller

In Bimetallocenylen – alternativ: Bis(fulvalen)dimetall-Verbindungen – $(C_{10}H_8)_2M_2$ (vgl. Fig. 1) zwingt der Ligand zwei Metallatome in einen Abstand > 390 pm^[2a]; dieser Wert wirft die Frage nach Metall-Metall-Wechselwirkungen auf. Zunächst überraschte, daß $[(C_{10}H_8)_2Fe_2]^{2+}$ diamagnetisch ist^[3], obwohl für ein Ferrocenium-Analogon zwei ungepaarte Elektronen zu erwarten sind. Später ergaben magnetische Messungen für $(C_{10}H_8)_2Ni_2$ und $(C_{10}H_8)_2V_2$ ^[4a] ebenfalls Diamagnetismus. Angesichts der energetisch dichten Folge von MOs^[5] ist aber Diamagnetismus nicht unbedingt zu erwarten; außerdem ist ungeklärt, durch welche Wechselwirkung er erzeugt wird. Wir synthetisierten die in der $(C_{10}H_8)_2M_2$ -Reihe noch fehlende Chromverbindung, die völlig andere Eigenschaften aufweist, und berichten über die Anwendung der NMR-Spektroskopie zum Nachweis von Elektronenwechselwirkungen in verknüpften Sandwich-Komplexen, angezeigt durch geringen Paramagnetismus.

Wir erhielten Bichromocenylen, $(C_{10}H_8)_2Cr_2$ 1, aus Natriumcyclopentadienid über das Fulvalen-Dianion als dunkles Pulver. Im Massenspektrum kann bis 195 °C keine Verunreinigung mit möglichen Oligomeren festgestellt werden. Bezogen auf ^{52}Cr sind die wichtigsten Massen bei 70 eV: $[M+2]^+$ (15), $[M+1]^+$ (44), M^+ (100), $[M-Cr-2]^+$ (15), M^{2+} (24), $C_{10}H_8^+$ (10), Cr^+ (32); das Molekülion erscheint mit der berechneten Isotopenverteilung. 1 löst sich bei 100 °C unter Gelbfärbung mäßig in Toluol; alle bisher bekannten Chromocen-Derivate sind rot. Von einer gesättigten Lösung in $[D_8]$ Toluol haben wir zwischen – 52 und 103 °C 1H -NMR-Spektren aufgenommen (Bruker CXP 200), die neben dem Solvens nur zwei Signale für H2/5 und H3/4 zeigen (vgl. Fig. 1).

Die Verschiebungen weisen 1 klar als paramagnetisch aus. Während jedoch Chromocen mit zwei ungepaarten Elektronen bei 298 K $\delta^{para}(^1H) = -324$ ergibt, sind die ver-

gleichbaren Signale von 1 etwa 7mal weniger verschoben. 1 enthält also nicht vier ungepaarte Elektronen. Unsere Befunde sind verständlich, wenn 1 im Grundzustand diamagnetisch ist und paramagnetische angeregte Zustände thermisch erreichbar sind. Eine entsprechende Kopplung der Spins beider Chromocenhälften wird durch die Temperaturabhängigkeit in Fig. 1 nachgewiesen. An phenyliertem Chromocen konnten wir zeigen, daß die Spinübertragung auf aromatische Substituenten gering ist. Folglich dominiert bei der Spinkopplung in 1 nicht der Superaustausch, sondern die Metall-Metall-Wechselwirkung.

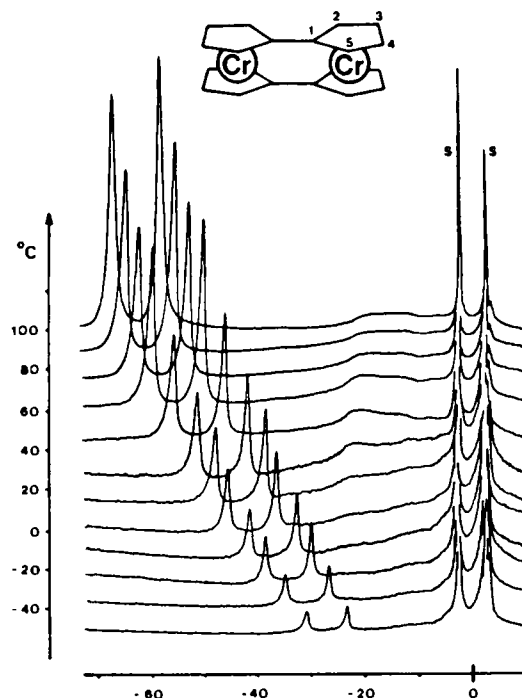


Fig. 1. 200 MHz- 1H -NMR-Spektren von $(C_{10}H_8)_2Cr_2$ 1 in $[D_8]$ Toluol in Abhängigkeit von der Temperatur. S = Solvens. δ -Werte rel. Ferrocen; paramagnetische Niederfeldverschiebungen sind negativ.

Ähnlich wie für Chromocene sollten für 1 dipolare Verschiebungen keine Rolle spielen. Daraufhin läßt sich die Temperaturabhängigkeit der δ^{para} -Werte voraussagen^[11b]. Die Anpassung der experimentellen Daten unter Berücksichtigung zweier angeregter Zustände ergibt eine Singulett-Triplett-Anregungsenergie, die im Bereich 300–380 cm^{-1} liegt; die Hyperfeinwechselwirkungskonstanten sind im zweiten angeregten Zustand 1.1- bis 1.3mal größer als im ersten. Auch für $(C_{10}H_8)_2V_2$ und $(C_{10}H_8)_2Ni$ finden wir ähnliches Temperaturverhalten paramagnetischer 1H -NMR-Signale.

Eingegangen am 29. Mai 1981 [Z 989]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 283–288

[*] Prof. Dr. F. H. Köhler, Dr. K. H. Doll, Dr. W. Pröbldorf
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
 Prof. Dr. J. Müller
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 der Technischen Universität
 Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[2a] $(C_{10}H_8)_2Fe_2$: 398.4 pm, M. R. Churchill, J. Wormald, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1970.

[3] U. T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1855.

[4a] J. C. Smart, B. L. Pinsky, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 956.

[5] R. F. Kirchner, G. H. Loew, U. T. Mueller-Westerhoff, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2665.

[11b] G. N. LaMar, G. R. Eaton, R. H. Holm, F. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 63.