

Neue  $\mu$ -Hydroxo-Übergangsmetallkomplexe, II<sup>1)</sup>

**Darstellung mehrkerniger Komplexe des Chroms(III) mit dreizähligen Amin-Liganden. Struktur des  $\mu$ -[*cis*-Dihydroxo(*O, O'*)-hydroxo(1,4,7-triazacyclononan)chrom(III)]-di- $\mu$ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)chrom(III)]-Kations**

Karl Wiegardt \*)\*, Wilfried Schmidt \*)\*, Helmut Endres \*\*) und C. Robert Wolfe \*\*\*)

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, Callin-Str. 9, D-3000 Hannover 1 \*)

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg \*\*) und

Department of Physics, Stanford University, Stanford, CA 94 305, U.S.A. \*\*\*)

Eingegangen am 15. Dezember 1978

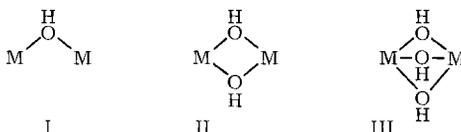
Versuche, zweikernige Komplexe des Chroms(III) mit drei  $\mu$ -Hydroxobrücken durch Kondensation von Triaquaaminchrom(III)-Komplexen [Amin = 1,1,1-Tris(aminomethyl)ethan (1) oder 1,4,7-Triazacyclononan (2)] in saurem Medium darzustellen, führen nur zu Di- $\mu$ -hydroxo-bis[aquaaminchrom(III)]-Komplexen (3, 4). Drastischere Reaktionsbedingungen führen zur Bildung eines dreikernigen Komplexes 7 mit vier  $\mu$ -Hydroxobrücken und einer terminalen OH-Gruppe, die – gebunden über eine starke H-Brückenbindung zu einer  $\mu$ -Hydroxobrücke – wesentlich zur Stabilität dieses Kations beiträgt. Eine Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{Cr}_3(\text{9anN}_3)_3(\text{OH})_5]_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (8) zeigt die Existenz zweier unterschiedlicher Paare von  $\mu$ -Hydroxobrücken in dem dreikernigen Kation mit  $\text{Cr}-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{Cr}$ -Bindungswinkeln von 98 bzw. 126°. Die Synthese eines zweikernigen Tri- $\mu$ -hydroxo-Komplexes des Chroms(III) gelang nicht.

**Novel  $\mu$ -Hydroxo-Transition Metal Complexes, II<sup>1)</sup>**

**Preparation of Polynuclear Complexes of Chromium(III) Containing Tridentate Amine Ligands. The Structure of the  $\mu$ -[*cis*-Dihydroxo(*O, O'*)-hydroxo(1,4,7-triazacyclononane)chromium(III)]-di- $\mu$ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononane)chromium(III)] Cation**

The attempted preparation of dinuclear complexes of chromium(III) containing three  $\mu$ -hydroxo bridges by a condensation reaction of triaquaaminechromium(III) complexes [amine = 1,1,1-tris(aminomethyl)ethane (1) or 1,4,7-triazacyclononane (2)] in acidic media yields only di- $\mu$ -hydroxo-bis[aquaaminechromium(III)] complexes (3, 4). More drastic reaction conditions afford a trinuclear complex 7 containing four  $\mu$ -hydroxo bridges and a terminal OH-ligand which is linked to one  $\mu$ -hydroxo bridge *via* a very short hydrogen bond contributing substantially to the stability of this cation. A single-crystal X-ray analysis of  $[\text{Cr}_3(\text{9aneN}_3)_3(\text{OH})_5]_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (8) exhibits two different pairs of  $\mu$ -hydroxo bridges with  $\text{Cr}-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{Cr}$  bond angles of 98 and 126°, respectively. The synthesis of a dinuclear, triply hydroxobridged chromium(III) complex has not been successful.

Die Existenz von zweikernigen Komplexen des Chroms(III) mit einer (eckenverknüpfte Oktaeder, I)<sup>2,3)</sup> oder zwei  $\mu$ -Hydroxobrücken (kantenverknüpfte Oktaeder, II)<sup>4-6)</sup> ist seit langem gesichert. So ist es um so erstaunlicher, daß unseres Wissens bisher kein derartiger dreifach OH-verbrückter Komplex des Chroms(III) (flächenverknüpfte Oktaeder, III) beschrieben worden ist<sup>7)</sup>. In der in vieler Hinsicht analogen Chemie des Cobalts(III) sind dagegen alle drei Verbindungstypen bekannt und präparativ leicht zugänglich<sup>8-10)</sup>.

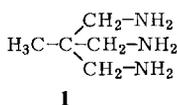


In der vorliegenden Arbeit sollte versucht werden, durch „Verolung“ von einkernigen Trichloroaminchrom(III)-Komplexen in saurem und neutralem Medium Komplexe des Typs III von Chrom(III) zu synthetisieren. Es wurden dabei die sterisch anspruchsvollen, dreizähligen Amine **1** und **2**, die nur faciale Positionen in einem Oktaeder besetzen können, verwendet, um so eine mögliche OH-Flächenverknüpfung zweier Oktaeder zu erleichtern<sup>11)</sup>.

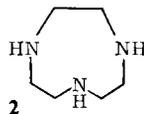
### Darstellung der Komplexe

Die Umsetzung stöchiometrischer Mengen von in Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöstem Chrom(III)-chlorid mit dem Triamin **1** bzw. **2** ergibt ein Gemisch der Komplexe des Typs  $[\text{Cr}(\text{Amin})(\text{DMSO})_x\text{Cl}_{3-x}]\text{Cl}_x$  nach der Methode von *Pedersen*<sup>12)</sup>. Die Hydrolyse dieser Verbindungen unter schonenden Bedingungen (25°C; pH = 1–2) führt zur Bildung von Di- $\mu$ -hydroxo-bis[aquaaminchrom(III)]-Komplexen **3**, **4**. Nur von **4** konnte das Perchloratsalz im festen Zustand dargestellt werden; von **3** konnte nur das Iodid des Di- $\mu$ -hydroxo-bis[hydroxochrom(III)]-Kations erhalten werden (s. u.)

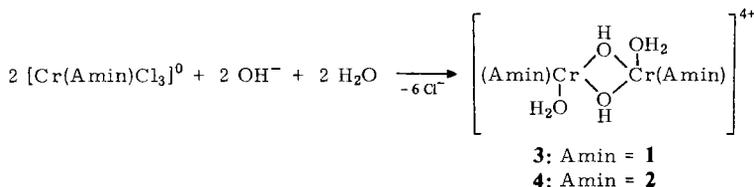
Die beiden koordinierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden in **3** und **4** stehen wahrscheinlich in *trans*-Stellung zueinander, da das Perchlorat von **4** isomorph ist mit den entsprechenden Verbindungen des Cobalts(III)<sup>1)</sup> und Rhodiums(III)<sup>13)</sup>, wo die *trans*-Stellung durch eine



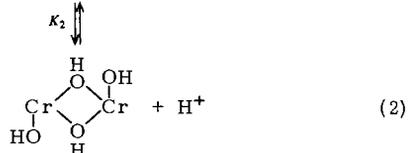
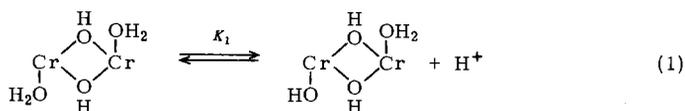
**1**  
1,1,1-Tris(aminomethyl)ethan



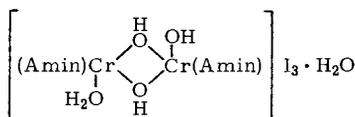
**2**  
1,4,7-Triazacyclononan



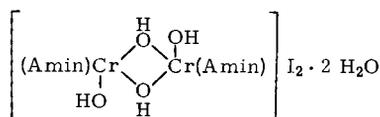
Röntgenstrukturanalyse bewiesen wurde. In wässriger Lösung liegen die Gleichgewichte (1) (2) dieser zweikernigen Di- $\mu$ -hydroxo-Komplexe vor.



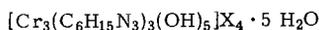
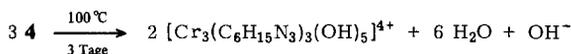
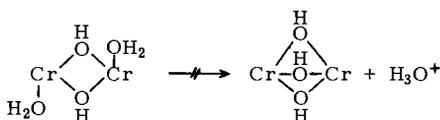
Jeweils ein Proton der koordinierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden von **3** und **4** ist sauer. Für **4** wurden die  $\text{p}K$ -Werte bei  $25^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 0.01 \text{ M}$ , bestimmt:  $\text{p}K_1 = 4.2$  und  $\text{p}K_2 = 6.8$ . Es gelingt, aus **3** Salze der monodeprotonierten Form **5** und der Di- $\mu$ -hydroxo-bis[hydroxochrom(III)]-Form **6** darzustellen. In keinem Fall konnte eine dritte OH-Brückenbildung zu Tri- $\mu$ -hydroxo-Komplexen beobachtet werden, wie dies für die entsprechenden Komplexe von  $\text{Co}^{\text{III}}$  und  $\text{Rh}^{\text{III}}$  bereits bei  $25^\circ\text{C}$  in wässriger Lösung ( $\text{pH} = 7$ ) beschrieben worden ist.



**5**: Amin = **1**



**6**: Amin = **1**



**7**: X =  $\text{ClO}_4$

**8**: X = I

**9**: X = Br

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3 = \mathbf{2}$

Versuche zur „Verolung“ unter wesentlich drastischeren Reaktionsbedingungen (dreitägiges Kochen einer wässrigen Lösung von **4** unter Rückfluß) führen zu einer neuen Verbindung, die aus neutraler Lösung als Perchlorat isoliert werden konnte. Die Elementaranalyse ergibt ein Verhältnis  $\text{Cr}^{\text{III}}:1,4,7\text{-Triazacyclononan}:\text{ClO}_4^- = 3:3:4$ ; wegen der Elektroneutralität müssen noch fünf OH-Gruppen auf je drei  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Zentren kommen:  $[\text{Cr}_3(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_3(\text{OH})_5](\text{ClO}_4)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (**7**). Das Elektronenanregungsspektrum dieses komplexen Kations ist konstant über einen sehr großen pH-Bereich ( $\text{pH} 3 - 8$ ),

was die Anwesenheit von an  $\text{Cr}^{\text{III}}$  koordiniertem  $\text{H}_2\text{O}$  ausschließt. Die Lichtabsorptionsspektren von **3** und **4** zeigen dagegen eine deutliche pH-Abhängigkeit (Tab. 1), denn  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{OH}^-$  stehen in der spektrochemischen Reihe weit voneinander entfernt. Wäßrige Lösungen des trimeren Tetraperchlorats **7** ( $10^{-3}$  M) reagieren neutral; es gibt also nur koordinativ gebundene OH-Gruppen. Aus derartigen wäßrigen Lösungen des Perchlorats können durch Zugabe von Natriumiodid oder Natriumbromid das Tetraiodid **8** bzw. Tetrabromid **9** des trimeren Kations erhalten werden.

Tab. 1. Lichtabsorptionsspektren der Komplexe ( $1 \times 10^{-3}$  M) bei  $20^\circ\text{C}$  (UNICAM SP 1700)

Komplex	Medium (pH)	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{max}}$	$\epsilon$
<b>3</b>	10 (NaOH)	399	118	534	84.5
	6.5	390	75	523	95
	0.3 ( $\text{HClO}_4$ )	370	60	501	103
<b>4</b>	10 (NaOH)	407	115	538	134
	4.5	389	94	524	125
	1.0 ( $\text{HClO}_4$ )	389	99	538	127
<b>5</b>	3–9	398	217	535	247
	0.3 ( $\text{HClO}_4$ )	398	205	534	275

### Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Cr}_3(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_3(\text{OH})_5]\text{I}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**8**)

Ein unregelmäßig geformter Kristallsplitter wurde auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2<sub>1</sub>) vermessen (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik,  $5^\circ < 2\Theta < 55^\circ$ ). Die Verbindung kristallisiert monoklin (Raumgruppe  $C_{2h}^5 - P2_1/c$ ) mit den

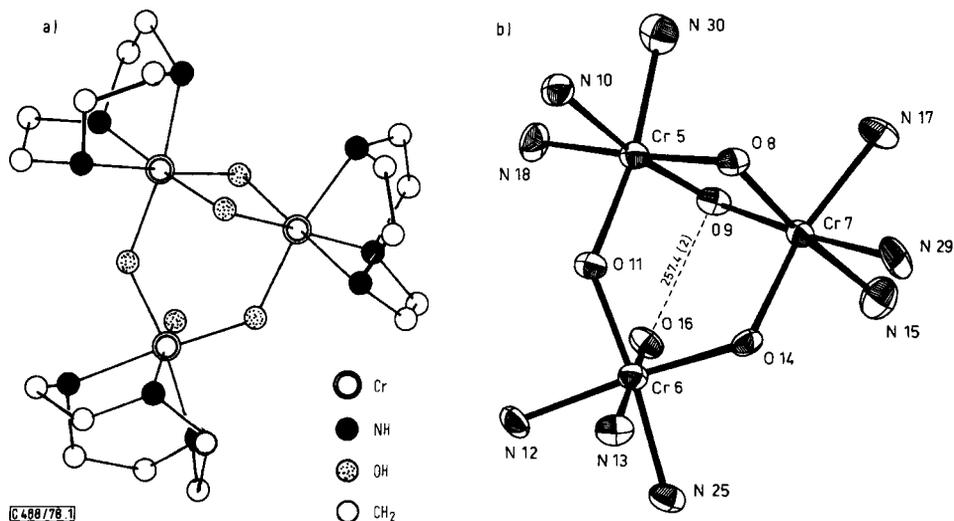


Abb. 1. Struktur des trimeren Kations  $[\text{Cr}_3(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_3(\text{OH})_5]^{4+}$  von **8**. a) Gesamtansicht. b) Numerierung der Atome der zentralen  $\text{C}_3\text{N}_9\text{O}_5$ -Einheit (s. Tab. 2). Die H-Atome wurden nicht bestimmt

Zellparametern  $a = 1850.1$  (7) pm,  $b = 1023.1$  (4) pm,  $c = 2177.1$  (7) pm,  $\beta = 92.54$  (3)°,  $V = 4.117 \times 10^9$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Die Struktur wurde mit 2717 symmetrieunabhängigen Intensitätsdaten ( $I > 3\sigma(I)$ ), die in der üblichen Weise korrigiert waren (auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet), mittels direkter Methoden (MULTAN) gelöst (vier Positionen der Iodatome in der asymmetrischen Einheit). Anschließende Fourier-Synthesen ergaben die Lagen der Chromatome sowie die Atomlagen des organischen Liganden (C, N) und die der Hydroxogruppen (O). Die Sauerstofflagen des Kristallwassers konnten erst einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden, nachdem die Temperaturfaktoren der I- und Cr-Atome anisotrop verfeinert worden waren ( $R = 0.063$ ). Die Lagen der Wasserstoffatome wurden nicht ermittelt. Die abschließende Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome (Tab. 2) nach einem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate konvergierte mit  $R = 0.047$ <sup>14</sup>). Die wichtigsten Atomabstände und Winkel sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Der Kristall ist aus individuellen  $[\text{Cr}_3(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_3(\text{OH})_3]^{4+}$ -Kationen und Iodid-Ionen sowie Kristallwassermolekülen aufgebaut. Das Kation ist ein trimerer Komplex des

Tab. 2. Atomparameter von 8. Der Ausdruck für den Temperaturfaktor ist  $T = \exp[-(\beta(1,1)h^2 + \beta(2,2)k^2 + \beta(3,3)l^2 + \beta(1,2)hk + \beta(1,3)hl + \beta(2,3)kl)]$ . Die  $\beta(i,j)$  sind mit  $10^3$  multipliziert

Atom	x	y	z	B(1,1)	B(2,2)	B(3,3)	B(1,2)	B(1,3)	B(2,3)
I 1	0.13413(6)	0.2298(1)	0.26131(6)	2.76(4)	13.3(2)	3.12(4)	-3.3(1)	1.09(6)	3.5(1)
I 2	0.97050(7)	0.2004(1)	0.07194(6)	4.33(5)	13.1(2)	2.47(3)	6.0(2)	-1.79(7)	-0.2(1)
I 3	0.67305(6)	0.3571(1)	0.24245(5)	2.66(3)	6.4(1)	1.86(3)	1.0(1)	-0.26(5)	0.7(1)
I 4	0.51785(7)	0.3002(1)	0.40554(6)	3.92(5)	12.1(2)	2.52(3)	1.5(2)	-1.55(7)	0.3(1)
CR 5	0.8316(1)	1.1472(2)	0.3674(1)	1.46(7)	5.8(3)	1.28(6)	-0.9(3)	-0.2(1)	0.4(2)
CR 6	0.6819(1)	0.9446(2)	0.3278(1)	1.39(7)	5.6(3)	1.29(6)	-0.2(3)	-0.2(1)	-0.6(2)
CR 7	0.7360(1)	1.0935(2)	0.4707(1)	1.58(7)	6.7(3)	1.06(6)	-0.4(3)	-0.3(1)	-0.6(2)
O 8	0.7682(5)	1.2421(10)	0.4225(4)	2.4(3)	7(1)	1.6(3)	-3(1)	0.2(5)	-0.2(10)
O 9	0.8180(5)	1.0120(9)	0.4301(4)	1.3(3)	4(1)	1.5(2)	1(1)	-0.6(5)	-0.4(9)
O 11	0.7523(5)	1.0858(9)	0.3108(4)	1.7(3)	5(1)	1.3(2)	-1(1)	-0.5(5)	0.0(9)
O 14	0.6618(4)	1.0265(10)	0.4081(4)	0.9(3)	9(1)	1.5(2)	-1(1)	0.4(5)	0.3(10)
O 16	0.7561(5)	0.8320(9)	0.3636(4)	2.3(3)	4(1)	1.4(2)	0(1)	-0.6(5)	-1.0(9)
O 35	0.2628(7)	0.1904(12)	0.0354(6)	6.4(6)	9(1)	3.8(4)	2(2)	0.2(9)	-3.3(14)
O 36	0.6893(10)	0.4568(14)	0.4190(9)	9.0(8)	11(2)	8.5(7)	4(2)	-5.3(14)	-2.1(21)
O 37	0.1237(10)	0.3925(12)	0.4920(10)	5.6(7)	81(7)	6.4(7)	-6(4)	-0.5(13)	13.9(40)
O 43	0.4662(13)	0.1575(19)	0.0618(9)	20.8(14)	28(3)	6.1(6)	-26(3)	12.6(15)	-12.0(23)
O 44	0.1833(29)	0.4260(35)	0.3858(18)	44.2(42)	51(6)	12.9(17)	-51(7)	-4.7(48)	-4.0(25)
N 10	0.8566(6)	1.302(1)	0.3096(5)	2.2(4)	9(2)	1.3(3)	-2(1)	-0.3(6)	3(1)
N 12	0.6909(6)	0.863(1)	0.2403(5)	2.0(4)	8(1)	0.9(3)	0(1)	-0.9(6)	-1(1)
N 13	0.5938(6)	1.042(1)	0.2840(6)	1.5(4)	5(1)	2.0(3)	1(1)	-0.5(6)	1(1)
N 15	0.7115(7)	0.939(1)	0.5293(6)	3.1(5)	10(2)	2.2(4)	1(2)	0.7(7)	2(1)
N 17	0.7994(7)	1.155(1)	0.5480(6)	2.4(4)	14(2)	1.8(3)	-3(2)	-2.0(7)	-1(1)
N 18	0.9042(6)	1.048(1)	0.3136(6)	1.6(4)	11(2)	1.6(3)	2(1)	1.0(6)	0(1)
N 25	0.6046(6)	0.799(1)	0.3359(6)	1.6(4)	6(1)	2.0(3)	0(1)	-0.1(6)	-3(1)
N 29	0.6555(7)	1.190(1)	0.5177(6)	2.9(5)	10(2)	1.5(3)	4(2)	-0.3(7)	-4(1)
N 30	0.9267(7)	1.210(1)	0.4128(6)	3.0(5)	9(2)	1.9(3)	1(2)	-0.7(7)	1(1)
C 19	0.8973(10)	1.401(2)	0.3501(8)	4.6(7)	5(2)	3.0(5)	-6(2)	-2.9(11)	3(2)
C 20	0.9801(9)	1.045(2)	0.3427(8)	2.2(6)	11(2)	2.8(5)	2(2)	-0.5(9)	1(2)
C 21	0.9776(9)	1.095(2)	0.4090(8)	2.6(6)	16(3)	2.5(5)	0(2)	-2.5(9)	-1(2)
C 22	0.6472(8)	0.735(2)	0.2336(7)	3.3(5)	11(2)	2.4(4)	0(2)	0.2(8)	0(2)
C 23	0.6648(9)	0.967(2)	0.1946(7)	3.2(6)	6(2)	1.8(4)	4(2)	-0.6(9)	-1(2)
C 24	0.6295(8)	0.688(1)	0.2985(7)	2.8(5)	6(2)	1.7(4)	-3(2)	1.0(8)	2(1)
C 26	0.5290(8)	0.842(2)	0.3140(8)	1.5(5)	7(2)	3.3(5)	0(2)	0.3(9)	-3(2)
C 27	0.5256(8)	1.008(2)	0.3114(8)	2.1(5)	6(2)	3.7(6)	-4(2)	0.2(10)	2(2)
C 28	0.5911(10)	1.018(2)	0.2145(7)	4.4(7)	10(2)	1.2(4)	0(2)	-1.2(9)	1(2)
C 31	0.8999(10)	1.259(2)	0.2564(8)	4.0(7)	18(3)	2.2(5)	-5(3)	1.9(10)	4(2)
C 32	0.9028(10)	1.110(2)	0.2519(8)	5.2(7)	11(2)	1.4(4)	-3(2)	1.9(10)	2(2)
C 33	0.9568(10)	1.337(2)	0.3870(9)	5.4(8)	11(2)	3.1(5)	-8(2)	-4.4(11)	6(2)
C 34	0.7630(9)	1.258(3)	0.5804(11)	2.0(6)	45(4)	6.8(7)	-2(3)	4.2(10)	-28(2)
C 38	0.6918(13)	1.283(2)	0.5613(9)	8.4(10)	14(2)	3.3(5)	11(3)	-3.3(13)	-12(2)
C 39	0.6108(10)	1.085(2)	0.5486(9)	2.8(6)	22(3)	3.1(6)	0(3)	1.1(10)	7(2)
C 40	0.8144(12)	1.036(2)	0.5889(10)	5.5(9)	32(4)	5.0(6)	-15(3)	-5.7(13)	20(2)
C 41	0.7673(14)	0.931(2)	0.5799(9)	10.5(12)	16(3)	2.8(5)	-2(3)	-8.7(14)	5(2)
C 42	0.6397(10)	0.964(2)	0.5548(12)	5.4(7)	13(3)	10.0(9)	0(2)	13.1(11)	3(3)

Tab. 3. Bindungsabstände (pm) und Winkel im zentralen Cr<sub>3</sub>N<sub>9</sub>O<sub>5</sub>-Teil des komplexen Kations von **8**

A	B	C	A-B	A-C	B-A-C	A	B	C	A-B	A-C	B-A-C	
Cr 5	O 8	O 9	197.0	196.8	80.0	Cr 5	O 8	O 11	197.6	197.6	95.2	
		N 10		208.7	98.5			N 18	208.4	176.2		
		N 30		208.3	94.1			O 9	O 11	196.8	197.6	95.4
	N 10	196.8	208.7	172.0	N 18		208.4		98.9			
	N 30		208.3	91.2	O 11		N 10		197.6	208.7	92.5	
	O 11	N 18	197.6	208.4	88.5		N 30		208.3	169.4		
	N 10	N 18	208.7	208.4	82.2		N 10	N 30	208.7	208.3	81.1	
	N 18	N 30	208.4	208.3	82.3							
	Cr 6	O 11	O 14	199.1	199.0		90.4	Cr 6	O 11	O 16	199.1	193.0
N 12				209.0	92.3	N 13	210.4			94.1		
N 25				208.1	174.0	O 14	O 16			199.0	193.0	93.1
N 12		199.0	209.0	173.5	N 13		210.4		91.5			
N 25			208.1	94.2	O 16	N 12	193.0		209.0	208.1	91.0	
O 16		N 13	193.0	210.4								171.7
N 12		N 13	209.0	210.4								82.4
N 13		N 25	210.4	208.1	81.9	N 12	N 25		209.0	208.1	82.8	
Cr 7	O 8	O 9	195.5	197.3	80.2	Cr 7	O 8	O 14	195.5	201.0	96.7	
		N 15		209.2	173.4			N 17	210.5	91.5		
		N 29		209.1	97.9			O 9	O 14	197.3	201.0	93.9
	N 15	197.3	209.2	98.4	N 17		210.5		94.1			
	N 29		209.1	175.2	O 14		N 15	201.0	209.2	89.8		
	O 14	N 17	201.0	210.5							169.4	
	N 15	N 17	209.2	210.5							82.2	
	N 17	N 29	210.5	209.1	81.5		N 15	N 29	209.2	209.1	83.0	
O 8	Cr 5	Cr 7	197.0	195.5	98.4	O 9	Cr 5	Cr 7	196.8	197.3	97.9	
O 11	Cr 5	Cr 6	197.6	199.1	126.1	O 14	Cr 6	Cr 7	199.0	201.0	126.2	
Cr 5	Cr 6		354			Cr 5	Cr 7		297			
Cr 6	Cr 7		357									

Chroms(III) (Abb. 1a und 1b); zwei Cr-Atome (Cr 5 und Cr 7) sind über zwei Hydroxobrücken miteinander verbunden, während das dritte Cr-Zentrum (Cr 6) über jeweils eine OH-Brücke an Cr 5 und Cr 7 gebunden ist.

Es gibt somit zwei verschiedene Paare von OH-Brücken, deren Cr–O–Cr-Bindungswinkel mit 98° bzw. 126° recht unterschiedlich sind. Die Cr–O-Bindungslängen unterscheiden sich ebenfalls etwas: Die mit dem kleineren Cr–O–Cr-Winkel sind kürzer (Cr–O–Cr = 98°: mittlerer Cr–O-Abstand: 196.7 pm; 126°: 199.2 pm). Jedes Chrom(III)-Zentrum ist weiterhin facial an das dreizählige Amin 1,4,7-Triazacyclononan (**2**) gebunden.

Dieses cyclische Amin kann im Prinzip in verschiedenen Konformationen vorliegen – es werden ja drei miteinander über die N-Atome verknüpfte Fünfringe gebildet, die analog den Verhältnissen von koordinativ gebundenem Ethylendiamin in einer  $\delta$ - bzw.  $\lambda$ -Konformation vorkommen können<sup>15)</sup>. Im Fall des koordinierten 1,4,7-Triazacyclononans wurde bisher nur die ( $\lambda\lambda\lambda$ )- oder ( $\delta\delta\delta$ )-Konformation beobachtet<sup>1,13)</sup>. So werden im zentrosymmetrischen [(9)anN<sub>3</sub>](H<sub>2</sub>O)M(OH)<sub>2</sub>M(H<sub>2</sub>O)[(9)anN<sub>3</sub>]<sup>4+</sup>-Kation (M = Co<sup>III</sup>, Rh<sup>III</sup>) diese beiden Konformationen innerhalb des gleichen Moleküls beobachtet (*meso*-Form)<sup>1,13)</sup>. Die Konformation an den verschiedenen Cr<sup>III</sup>-Zentren des trimeren Kations im Iodidsalz **8** sind: Cr 5 ( $\delta\delta\delta$ ); Cr 6 ( $\delta\delta\delta$ ); Cr 7 ( $\lambda\lambda\lambda$ ) (Abb. 1a) bzw. die enantiomere Form: Cr 5 ( $\lambda\lambda\lambda$ ); Cr 6 ( $\lambda\lambda\lambda$ ); Cr 7 ( $\delta\delta\delta$ ). Da das komplexe Kation über kein Symmetrieelement verfügt, ist es optisch aktiv; beide Isomere kommen in der Elementarzelle des Iodidsalzes vor (Raumgruppe C<sub>2h</sub><sup>5</sup>; Z = 4) – es liegt also das Racemat vor.

Interessanterweise ist schließlich eine terminale OH-Gruppe an Cr 6 koordiniert. Diese OH-Gruppe trägt wesentlich zur Stabilität des komplexen Kations bei, wie aus dem sehr kurzen Abstand der Sauerstoffatome O 16 – O 9 von 257.4 pm hervorgeht, der auf die Existenz einer starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung O – H  $\cdots$  O hinweist<sup>16)</sup>. Da die Lagen der H-Atome nicht bestimmt wurden, ist die Anordnung dieser H-Brücke nicht genau bekannt. Am Modell kann man jedoch zeigen, daß es zwei verschiedene Anordnungen geben kann, die in Abb. 2 schematisch dargestellt sind.

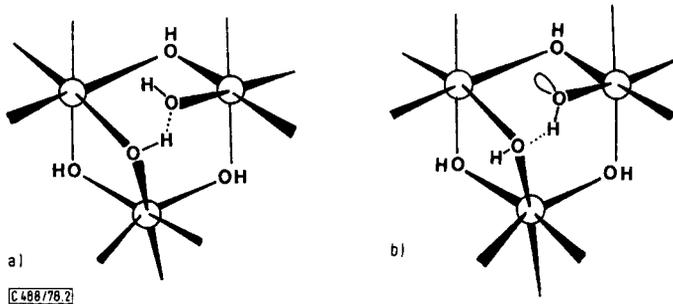


Abb. 2. Mögliche intramolekulare H-Brücke zwischen der terminalen OH-Gruppe an Cr 6 und einer der beiden Cr 5 – O – Cr 7-Brücken in **8**

Die beiden Anordnungen unterscheiden sich in bezug auf die Koordinationszahlen der beteiligten O-Atome der OH-Gruppen: a) beide an der H-Brücke beteiligten Sauerstoffatome haben die Koordinationszahl drei; b) das O-Atom der Hydroxo-Brücke hätte die Koordinationszahl vier und das der terminalen OH-Gruppe die Koordinationszahl zwei. Die stark herabgesetzte Basizität der terminalen OH-Gruppe – es tritt bis zu einem pH-Wert 3 keine Protonierung ein – deutet auf die symmetrische Anordnung a) in Abb. 2 hin, da hier die terminale OH-Gruppe einem koordinierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden sehr ähnlich ist.

Eine Verknüpfung von drei Chrom(III)-Ionen durch vier Hydroxobrücken, wie in dem hier beschriebenen Beispiel, wurde auch für den vierkernigen Komplex  $[\text{Cr}_4(\text{en})_6(\text{OH})_6]^{6+}$  beobachtet<sup>17)</sup> – allerdings ohne die zusätzliche Stabilisierung durch eine terminale OH-Gruppe. Weiterhin ist anzumerken, daß der analoge trimere Ammin-Komplex  $[\text{Cr}_3(\text{NH}_3)_9(\text{OH})_5](\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wahrscheinlich bereits 1924 beschrieben worden ist (die Konstitution ist allerdings noch nicht aufgeklärt)<sup>18)</sup>.

Wir danken Herrn Prof. K. O. Hodgson, Department of Chemistry, Stanford University, für die Bereitstellung der Diffraktometer- und Recheneinrichtungen. H. E. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Reisebeihilfe nach Stanford (U.S.A.), wo die Strukturbestimmung während eines Gastaufenthaltes bei Herrn Prof. W. A. Little durchgeführt wurde (diese Arbeit wurde dort aus Mitteln der NSF (grant No. DMR 76-82087-A02) und des Office of Naval Research (contract N 00014-77-C-0631) gefördert. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

**Warnung:** Alle Perchlorate, die organische Amine als Liganden enthalten, explodieren beim trockenen Erhitzen und sind schlagempfindlich.

*Dichloro(dimethylsulfoxid)[1,1,1-tris(aminomethyl)ethan]chrom(III)-iodid-hydrat:* 20 g  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  werden in 100 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) unter Rühren in einem offenen Becherglas auf  $190^\circ\text{C}$  erhitzt, bis das Volumen der Reaktionslösung auf etwa 70 ml reduziert ist<sup>12)</sup>. Diese Lösung wird auf  $70^\circ\text{C}$  abgekühlt und tropfenweise mit 75 ml einer 1 M methanolischen Lösung von 1,1,1-Tris(aminomethyl)ethan (tame) (I) versetzt. Die Temperatur wird nun 2 h bei  $120^\circ\text{C}$  gehalten; danach werden zu der abgekühlten Lösung 150 ml DMSO gegeben. Es wird filtriert und der violette Rückstand so lange mit erhitztem Filtrat ( $80^\circ\text{C}$ ) gewaschen, bis nur noch ein gelber Rückstand übrig ist ( $[(\text{tame})_2\text{Cr(III)}]\text{Cl}_3$ ). Das dunkelviolette Filtrat wird bei  $20^\circ\text{C}$  unter starkem Rühren bis zur beginnenden Trübung mit Ether versetzt; dann werden tropfenweise 1 l Aceton und daran anschließend weitere 2 l Ether zugegeben. Die Suspension wird 12 h stehengelassen, dann wird abfiltriert. Der graublauere Rückstand wird mit Ethanol und Ether gewaschen und bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet (Ausb. 20–23 g). Bei dem Produkt handelt es sich um ein Gemisch der Komplexe des Typs  $[\text{Cr}(\text{tame})(\text{DMSO})_x\text{Cl}_{3-x}]\text{Cl}_x$  ( $x = 0.5 - 1.5$ ), das zur Synthese der zweikernigen Komplexe verwendet wird. Es gelingt, aus einer Lösung (2.0 g des obigen Produktes in 10 ml Wasser bei  $5^\circ\text{C}$ ) durch rasche Zugabe von festem Natriumiodid (3.0 g) violette Kristalle zu fällen, die mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Ausb. 1.0 g (38%) Iodid des komplexen Kations  $[\text{Cr}(\text{tame})(\text{DMSO})_2]^+$ .

$[\text{C}_7\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{CrN}_3\text{OS}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (463.1)

Ber. C 18.16 H 5.00 Cl 15.31 Cr 11.23 I 27.41 N 9.07 S 6.92

Gef. C 18.2 H 4.8 Cl 15.1 Cr 11.1 I 27.1 N 9.1 S 7.1

*Di- $\mu$ -hydroxo-bis[hydroxo[1,1,1-tris(aminomethyl)ethan]chrom(III)]-diiodid-dihydrat (6):* Die Lösung von 10 g der oben beschriebenen gemischten Komplexe,  $[\text{Cr}(\text{tame})(\text{DMSO})_x\text{Cl}_{3-x}]\text{Cl}_x$ , in 30 ml Wasser wird filtriert und 2 Tage bei  $25^\circ\text{C}$  stehengelassen. Dann gibt man 15 g festes Natriumiodid zu, kühlt auf  $5^\circ\text{C}$  ab und fügt 10 ml konz. Ammoniak zu. Innerhalb weniger min fällt ein grau-violetter Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Ausb. 5.0 g (51%).

$[\text{C}_{10}\text{H}_{34}\text{Cr}_2\text{N}_6\text{O}_4]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (696.25) Ber. C 17.25 H 5.50 Cr 14.94 I 36.45 N 12.07

Gef. C 17.0 H 5.5 Cr 14.8 I 36.4 N 12.1

*Aqua-di- $\mu$ -hydroxo-hydroxobis[1,1,1-tris(aminomethyl)ethan]chrom(III)]-triiodid-hydrat (5):* 6.0 g (8.6 mmol) **6** werden in 40 ml Wasser bei  $40^\circ\text{C}$  gelöst und mit 8.6 ml 1 M  $\text{HClO}_4$  versetzt. Dann werden 10 g festes Natriumiodid zugegeben. Nach etwa 1 h wird von einem öligen Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat bleibt 2 Tage bei  $20^\circ\text{C}$  stehen. Die in dieser Zeit ausgefallenen rot-violetten Kristalle werden abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und im Trockenschrank bei  $50^\circ\text{C}$  getrocknet, Ausb. 3.3 g (46%).

$[\text{C}_{10}\text{H}_{35}\text{Cr}_2\text{N}_6\text{O}_4]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (806.15) Ber. C 14.90 H 4.63 Cr 12.62 I 47.23 N 10.43

Gef. C 15.1 H 4.8 Cr 12.6 I 47.2 N 10.5

*trans-Diaqua-di- $\mu$ -hydroxo-bis[1,4,7-triazacyclononan]chrom(III)]-tetra-perchlorat-tetrahydrat (4*  $\cdot 4\text{ClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ): Die Lösung von 20 g  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 200 ml DMSO wird unter Rühren auf  $190^\circ\text{C}$  erhitzt, bis das Volumen auf 150 ml reduziert ist. Bei  $80^\circ\text{C}$  werden tropfenweise 75 ml einer 1 M methanolischen Lösung von 1,4,7-Triazacyclononan (**2**)<sup>13)</sup> zugegeben. Es wird 2 h auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt und dann abgekühlt. Die ausgefallene graublauere Kristallmasse, die wechselnde Mengen koordinativ gebundenes DMSO enthält,  $[\text{Cr}(\text{9}[\text{anN}_3])(\text{DMSO})_x\text{Cl}_{3-x}]\text{Cl}_x$  ( $x = 0.2 - 0.5$ ), wird abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet, Ausb. 19 g (82%). Dieses Produkt wird ohne weitere Behandlung zur Synthese der mehrkernigen

Komplexe eingesetzt: Die Suspension von 8.5 g in 50 ml Wasser wird auf 50 °C erhitzt. Zur entstandenen Lösung wird tropfenweise 3 N NaOH gegeben, wobei der pH-Wert der Reaktionslösung zwischen 9 und 10 sein soll. Es wird solange erhitzt, bis die Lösung klar und kirschrot ist. Dann wird mit konz. Perchlorsäure angesäuert (pH 1), und die nicht mehr koordinierten Chlorid-Ionen werden durch Zugabe der äquivalenten Menge Silberperchlorat ausgefällt. Die Lösung wird filtriert, mit 5 g festem Natriumperchlorat versetzt und 12 h bei 0 °C stehengelassen. Die rotvioioletten Kristalle werden abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet, Ausb. 8.5 g (68%).

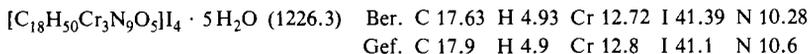


Die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalles zeigt, daß die Substanz in der gleichen Raumgruppe ( $C_{2h}^5 - P2_1/c$ ) mit sehr ähnlichen Gitterparametern ( $a = 995$  pm,  $b = 1592$  pm,  $c = 1088$  pm,  $\beta = 108.8^\circ$ ,  $Z = 2$ ) kristallisiert wie die analogen Verbindungen von  $\text{Co}^{\text{III}}$  und  $\text{Rh}^{\text{III}}$ . Daraus wird geschlossen, daß die koordinierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden in *trans*-Stellung zueinander stehen.

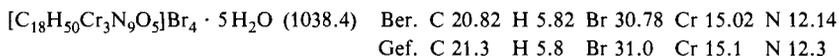
$\mu$ -[*cis*-Dihydroxo(*O, O'*)-hydroxo(1,4,7-triazacyclononan)chrom(III)]-di- $\mu$ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)chrom(III)]-tetra-perchlorat-pentahydrat (7): Die Suspension von 13 g  $[\text{Cr}(\text{[9]anN}_3)(\text{DMSO})_x\text{Cl}_{3-x}]\text{Cl}_x$  in 50 ml Wasser wird unter Rühren auf 95 °C erhitzt und tropfenweise mit konz. Natronlauge versetzt, wobei der pH-Wert der Lösung immer zwischen 9 und 10 liegen soll. Wenn die Lösung klar und kirschrot geworden ist, wird mit konz. Perchlorsäure bei 80 °C angesäuert (pH 1), und mit 2 M  $\text{AgClO}_4$  werden die Chlorid-Ionen gefällt. Jetzt liegt eine Lösung von 4 in Perchlorsäure vor. Die filtrierte, kalte Lösung wird im Rotationsverdampfer auf die Hälfte eingengt, nachdem der pH-Wert mit verd. Natronlauge auf 4 eingestellt wurde. Dann wird mit verd. Natronlauge auf pH 11 erhöht, 2 h bei 20 °C gerührt und eventuell ausgefallenes Silberoxid abfiltriert. Der pH-Wert des Filtrats wird mit 0.1 M  $\text{HClO}_4$  auf 7 eingestellt. Diese Lösung wird 3 Tage unter Rückfluß gekocht; dann werden 10 g festes Natriumperchlorat zugegeben. Bei 0 °C kristallisieren rotviolette Kristalle aus, die abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet werden, Ausb. 8.0 g (51%).



$\mu$ -[*cis*-Dihydroxo(*O, O'*)-hydroxo(1,4,7-triazacyclononan)chrom(III)]-di- $\mu$ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)chrom(III)]-tetraiodid-pentahydrat (8): Die Lösung von 0.70 g des Perchlorats 7 in 5 ml Wasser wird bei 20 °C tropfenweise mit 3 ml gesättigter Natriumiodid-Lösung versetzt. Rotviolette Kristalle wachsen bei langsamer Abkühlung auf 0 °C, die abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet werden, Ausb. 0.60 g (78%).



$\mu$ -[*cis*-Dihydroxo(*O, O'*)-hydroxo(1,4,7-triazacyclononan)chrom(III)]-di- $\mu$ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)chrom(III)]-tetrabromid-pentahydrat (9): Darstellung analog zum Tetraiodid mit gesättigter NaBr-Lösung; Ausb. 0.50 g (77%).



## Literatur

- <sup>1)</sup> I. Mitteil.: K. Wieghardt, W. Schmidt, B. Nuber und J. Weiss, Chem. Ber. **112**, 2220 (1979).
- <sup>2)</sup> S. M. Jörgensen, J. Prakt. Chem. [2] **25**, 321 (1882).
- <sup>3)</sup> J. T. Veal, D. Y. Jeter, J. C. Hempel, R. P. Eckberg, W. E. Hatfield und D. J. Hodgson, Chem. Phys. Lett. **18**, 140 (1973).
- <sup>4)</sup> J. Josephson und C. E. Schaeffer, Acta Chem. Scand. **24**, 2929 (1970).
- <sup>5)</sup> K. Kaas, Acta Crystallogr., Sect. B **32**, 2021 (1976).
- <sup>6)</sup> R. Scaringe, P. Singh, R. P. Eckberg, W. E. Hatfield und D. J. Hodgson, Inorg. Chem. **14**, 1127 (1975).
- <sup>7)</sup> J. Springborg und H. Toftlund, Acta Chem. Scand., Ser. A **30**, 171 (1976), erwähnen zwar die Existenz derartiger Verbindungen, geben aber keine Beispiele.
- <sup>8)</sup> H. Siebert und H. Feuerhake, Chem. Ber. **102**, 2951 (1969).
- <sup>9)</sup> W. H. Bauer und K. Wieghardt, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 2669.
- <sup>10)</sup> U. Thewalt, Z. Anorg. Allg. Chem. **412**, 29 (1975).
- <sup>11)</sup> G. Schwarzenbach, J. Boesch und H. Egli, J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, 2141 (1971).
- <sup>12)</sup> E. Pedersen, Acta Chem. Scand. **24**, 3362 (1970).
- <sup>13)</sup> K. Wieghardt, W. Schmidt und J. Weiss, Chem. Ber., im Druck.
- <sup>14)</sup> Die Rechnungen wurden auf einem PDP 11/45-Rechner (Department of Chemistry, Stanford University) mit Programmen des „Structure Determination Package“ (Enraf-Nonius) durchgeführt.
- <sup>15)</sup> E. J. Corey und J. C. Bailar, J. Am. Chem. Soc. **81**, 2620 (1959), und U. Thewalt, K. A. Jensen und C. E. Schaeffer, Inorg. Chem. **11**, 2129 (1972).
- <sup>16)</sup> L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, S. 421, Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- <sup>17)</sup> E. Bang, Acta Chem. Scand. **22**, 2671 (1968), und M. T. Flood, R. E. Marsh und H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc. **91**, 193 (1969).
- <sup>18)</sup> P. R. Ray und P. V. Sarker, J. Indian Chem. Soc. **1**, 91 (1924).

[468/78]