

Monomere flüchtige Alkoxide von Chrom und Bismut

Wolfgang A. Herrmann*, Norbert W. Huber, Reiner Anwander und Thomas Priermeier

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching bei München

Eingegangen am 28. Dezember 1992

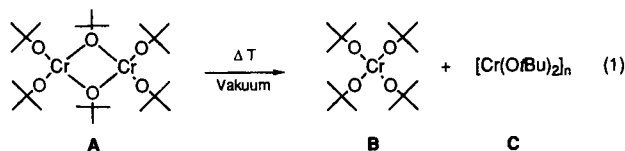
Key Words: Chromium / Bismuth / Alkoxides

Monomeric Volatile Alkoxides of Chromium and Bismuth

The β -methoxy alcohol $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ (**1**) yields monomeric (mononuclear), highly volatile and soluble complexes $\text{M}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$ **3a**, **b** of chromium(III) and bismuth(III), respectively, upon treatment with the amide precursors $\text{Cr}[\text{N}(i\text{Pr})_2]_3$ (**2a**) and $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (**2b**). A single-crystal X-ray diffraction analysis of **3a** was performed because of the novelty

of this particular compound being the first thermostable monomeric alkoxide of trivalent chromium. **3a** exhibits an octahedral structure with six oxygen atoms surrounding the metal atom. Three chelating O,O' ligands coordinate to Cr(III) in a *mer* configuration.

Die meisten homoleptischen Metallalkoxide der Formel $\text{M}(\text{OR})_n$ (n = Metall-Oxidationsstufe) bilden oligomere oder polymere Strukturen^[1]. Unzureichende sterische Abschirmung der Metall-Ionen sowie die Brückenbildungstendenz der Alkoxid-Liganden sind die Ursachen für das stoffklassentypische Aggregationsverhalten. So sind Chromalkoxide $\text{Cr}(\text{OR})_3$ mit kleineren Resten ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$) polymere Substanzen (oktaedrisch koordiniertes Chrom-Atom), was die Unlöslichkeit und die Unflüchtigkeit erklärt. Lösliches $\text{Cr}(\text{OtBu})_3$ (**A**) hat demgegenüber die von $[\text{Al}(\text{OtBu})_3]_2$ vor kurzem durch Röntgenstrahlbeugung ermittelte dimere Struktur^[2]. Beim Versuch der Sublimation erfolgt Disproportionierung in das blaue, monomere und flüchtige Cr^{IV} -Derivat **B** sowie das unlösliche, polymere und nichtflüchtige Cr^{II} -Derivat **C** (Gl. 1)^[3]. So verhalten sich auch die dimeren Amide des Formeltyps $[\text{M}(\text{NR}_2)_2]_2$ für $\text{M} = \text{Cr}, \text{V}, \text{Ti}$ und $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ^[4].

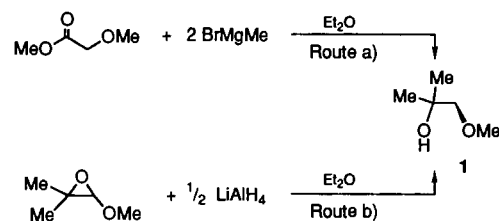


Wir zeigen nun, daß flüchtige und gegen Disproportionierung beständige Alkoxide von dreiwertigem Chrom erhältlich sind, wenn Sperrigkeit und Donorfähigkeit der Liganden genügend groß sind. Ein flüchtiges Bismutalkoxid desselben Typs ist analog zugänglich.

Präparative Ergebnisse

Aufgrund von Modellbetrachtungen fiel die Ligandenauswahl auf den tertiären, donorfunktionalisierten Alkohol **1**. Für die Synthese haben wir die in Schema 1 skizzierten Routen ausgearbeitet. Der Ligand kann so mit 44–49% Ausbeute sehr rein und relativ rasch hergestellt werden.

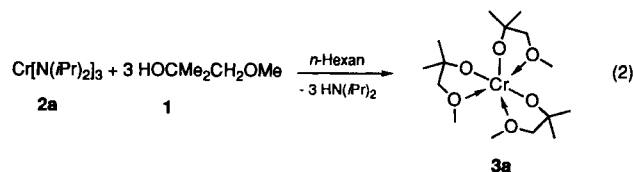
Schema 1. Synthesen von 1-Methoxy-2-methyl-2-propanol **1**



Alkoholat-Komplexe verschiedener Metalle mit nicht-methyliertem 2-Methoxyethanol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$) wurden mehrfach beschrieben^[5,10]. Allerdings sind *alle* strukturchemisch charakterisierten Komplexe der Formel $\text{M}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}]_n$ ($n = 2, 3$) ebensowenig monomer wie die einfachen Alkoholate $\text{M}[\text{OR}]_n$ ($n = 2, 3$), d. h., eine β -ständige Alkoxy-Gruppe allein bedingt keine Denucleation.

a) Chrom

Der Chrom-Komplex $\text{Cr}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$ (**3a**) läßt sich mit 97% Ausbeute über die „Amid-Route“ nach Gl. 2 darstellen.



Anstelle der üblicherweise verwendeten Bis(trimethylsilyl)-amide $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_n$ wurde auf $\text{Cr}[\text{N}(i\text{Pr})_2]_3$ zurückgegriffen. $\text{Cr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ist nämlich auffallend inert gegen Alkoholyse. Es reagiert selbst in siedendem Toluol nicht mit 1-Adamantanol, $\text{Cr}[\text{N}(i\text{Pr})_2]_3$ dagegen schon bei Raumtemperatur^[6].

3a bildet dunkelgrüne Nadeln, die sich bei Luft- und Wasserkontakt in Sekundenfrist über Blau nach Braun verfä-

ben. Der Komplex ist in allen organischen Solventien, auch in *n*-Hexan, sehr gut löslich, sublimiert ohne Rückstand bei 60–65°C/1.5 Torr und ist damit eine der flüchtigsten bekannten Chrom-Verbindungen überhaupt. **3a** verflüchtigt sich im Hochvakuum (10⁻⁴ Torr) schon unterhalb 0°C rasch und ist damit viel flüchtiger als z. B. die Alkoxide Cr(O*t*Bu)₄ (70°C/5 · 10⁻³ Torr)^[7] und [Fe(O*t*Bu)₃]₂ (136°C/0.1 Torr)^[8]. Im Massenspektrum (CI) tritt der Molekülpeak auf, ein weiterer Hinweis auf thermische Stabilität.

b) Bismut

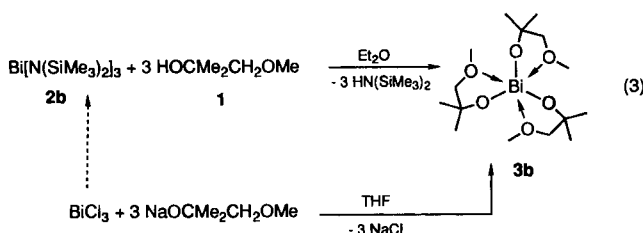
Bismutalkoxide sind in der Supraleiterchemie begehrte Startmaterialien^[9]. Bisher bekannte Komplexe sind in einigen Fällen flüchtig, jedoch nicht ohne Rückstand sublimierbar^[10]. Tab. 1 zeigt alle homoleptischen flüchtigen Bismutalkoxide.

Tab. 1. Flüchtigkeit homoleptischer Bismutalkoxide und, wenn bekannt, Ausbeuten bei Sublimation

R in Bi(OR) ₃	Subl.-P. [°C/Torr] Ausb. (%)	Lit.
Et	130/10 ⁻²	[10b]
<i>i</i> Pr	90/10 ⁻⁴ (10)	[10a]
<i>t</i> Bu	80/10 ⁻²	[10b]
C(Et)Me ₂	63/10 ⁻⁴ (>90)	[10a]
[CH ₂] ₂ NMe ₂	85/10 ⁻⁴ (38)	[10a]
CH(Me)CH ₂ NMe ₂	90/10 ⁻⁴ (54)	[10a]
C(Me) ₂ CH ₂ OMe	60/10 ⁻² (>98)	[a]

[a] Diese Arbeit.

Sowohl Umsetzung von **1** mit dem Bismutamid **2b** (z. B. in Ether) als auch Ummetallierung des Natrium-Salzes von **1** mit BiCl₃ in THF führen nach Gl. 3 zum farblosen, kristallinen Bismutalkoxid Bi[OCMe₂CH₂OMe]₃ (**3b**).



2b war bisher mit 33% Ausbeute erhältlich^[11]. Durch Verwendung von frisch sublimiertem BiCl₃ sowie Li[N(SiMe₃)₂] und durch Aufkondensieren der Lösungsmittel im Vakuum läßt sich die Ausbeute auf 89% erhöhen. Dadurch wird **2b** zu einer nützlichen Startverbindung in der nichtwäßrigen Bismut-Chemie. Im Vergleich mit dem von Buhro et al. verwendeten Bi[NMe₂]₃ ist **2b** kaum lichtempfindlich, deutlich

luftstabiler und nunmehr mit weit höheren Ausbeuten verfügbar^[10a,11c].

3b ist in allen aprotischen Solventien sehr gut löslich. Es ist das bisher flüchtigste und das wohl einzige bisher ohne Zersetzung sublimierbare Bismutalkoxid (60°C/10⁻² Torr), vgl. Tab. 1.

Der von Buhro et al. verwendete Aminoalkoholat-Ligand -OCHMeCH₂NMe₂ erreicht nicht die günstigen Eigenschaften von **1**: Der zugehörige Bismut-Komplex ist weit weniger flüchtig (90°C/10⁻⁴ Torr) als **3b** und läßt sich nur mit 54% Ausbeute sublimieren^[10a]. Trotz etwas geringerer Molmasse und der mit NMe₂ gegenüber OMe besseren Donorgruppe ist also der tertiäre Ligand **1** sekundären oder gar primären überlegen, was thermische Stabilität und Flüchtigkeit der homoleptischen Komplexe betrifft. Diese Beobachtung wurde auch bei Lanthanoidalkoxiden gemacht, die nach demselben Ligandenkonzept synthetisiert wurden^[12].

Auch die Löslichkeitseigenschaften der Komplexe gewinnen durch den aus **1** abgeleiteten Chelatliganden: Bi(O*t*Bu)₃ ist in organischen Solventien im Gegensatz zu **3b** schwerlöslich^[10b,c].

Strukturchemie

Der Cr^{III}-Komplex **3a** kristallisiert in blaugrünen Stäbchen der monoklinen Raumgruppe P2₁/c.

Das Chrom(III)-Zentrum des chiralen, einkernigen Komplexes (Abb. 1) ist annähernd oktaedrisch von sechs Sauerstoff-Atomen umgeben (die Verbindung kristallisiert als

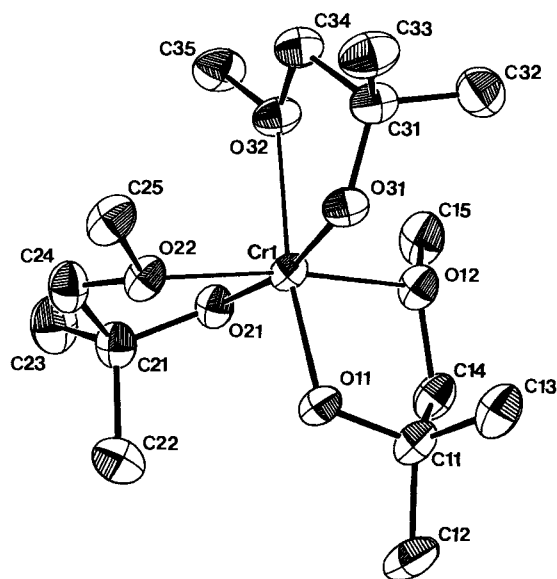


Abb. 1. ORTEP-Darstellung^[22] der Kristall- und Molekülstruktur des monomeren Chrom(III)-alkoxids **3a** im Kristall; die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Cr–O11 189.2(2), Cr–O12 205.1(2), Cr–O21 192.3(2), Cr–O22 206.0(2), Cr–O31 193.1(2), Cr–O32 209.6(2); O12–Cr–O11 84.10(8), O21–Cr–O11 99.14(9), O21–Cr–O12 87.28(8), O22–Cr–O11 92.65(8), O22–Cr–O12 166.84(8), O22–Cr–O21 80.63(8), O31–Cr–O11 93.66(9), O31–Cr–O12 99.23(8), O31–Cr–O21 166.20(9), O31–Cr–O22 93.70(8), O32–Cr–O11 170.42(9), O32–Cr–O12 91.46(8), O32–Cr–O21 89.10(8), O32–Cr–O22 93.52(8), O32–Cr–O31 78.63(8)

Racemat, die Raumgruppe $P2_1/c$ ist achiral). Das Chrom-Atom ist Bestandteil dreier fünfgliedriger Chelatringe, die von den Alkoxy-Chelatliganden gebildet werden. Der Koordinationspolyeder ist geringfügig trigonal verzerrt; die O–Cr–O-Winkel weichen im Mittel um 9° von der idealen Oktaedergeometrie ab. Jeder der drei Chelatringe zeigt erwartungsgemäß einen kürzeren und einen längeren Cr–O-Abstand: Der mittlere Abstand vom Metallatom zu den drei Ether-Sauerstoff-Atomen (O12, O22, O32) zu Cr beträgt ca. 206.9 pm, jener zu den Alkoxid-Sauerstoff-Atomen (O11, O21, O31) ca. 191.5 pm (ionische Bindung!).

Wegen der *mer*-Konfiguration gibt es einen Satz *trans*-ständiger Alkoxid/Ether-Funktionen (O11, O32). Die höhere Ladungsdichte des Alkoxid-Sauerstoff-Atoms verursacht den erwarteten *trans*-Einfluß: Die Bindungslänge Cr–O32 [209.6(2) pm] ist um ca. 4 pm länger als der mittlere Cr–O-Abstand von O22 und O12, gleichzeitig ist der Cr–O11-Abstand [189.2(2) pm] um ca. 3.5 pm kürzer als die Bindungsabstände Cr–O21 und Cr–O31.

Schlußbemerkung

Das hier vorgestellte Ligandenkonzept zur Erzielung großer Flüchtigkeit von homoleptischen Metallalkoxiden ist verallgemeinerungsfähig. Versuche mit weiteren zwei- bis vierwertigen Metallen aus allen Bereichen des Periodensystems sind erfolgreich und werden in Kürze veröffentlicht^[13].

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, der HOECHST AG (Zentralforschung) und dem Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium an N.W.H.) danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Der Firma Chemetall (Langelsheim) danken wir für großzügige Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in ausgeheizten Glasapparaturen unter rigorosem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt (kombinierte Glovebox/Vakuum-Technik). 1-Methoxy-2,2-dimethoxyiran und Methoxyessigsäure-methylester (Fa. Aldrich GmbH) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Li[N(SiMe₃)₂] (90°C/1.5 Torr) und BiCl₃ (200°C/10⁻² Torr) wurden vor Gebrauch sublimiert, ansonsten wurde daraus **2b**^[11] hergestellt {Ansatzgröße: 11.4 g (0.36 mol) BiCl₃, 13.4 g (0.11 mol) Li[N(SiMe₃)₂], 150 ml Et₂O; Ausb. 22.0 g (89%) **2b**}. Das Metallamid **2a** wurde modifiziert nach Lit.^[14] dargestellt. Lösungsmittel waren nach üblichen Methoden getrocknet, mit gereinigtem Argon (99.996%) gesättigt, über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt und vor Gebrauch feuchtigkeitskontrolliert (Karl-Fischer-Titration: < 3 ppm H₂O). – IR-Nicolet FT-5DX. – NMR: JEOL JMX-GX-400, δ-Werte. – MS: Finnigan MAT 90, Varian MAT 311 A. – Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts durchgeführt (Leitung: M. Barth).

1) *1-Methoxy-2-methyl-2-propanol* (**1**). – *Variante a*: Zu 0.50 mol Methylmagnesiumiodid in 170 ml Diethylether werden bei 0°C 19.8 ml (0.20 mol) Methoxyessigsäure-methylester in 150 ml Diethylether innerhalb von 30 min zugegeben. Nach 15stdg. Rühren wird der Ansatz auf 50 g Eis gegossen. Danach wird so viel gesättigte wäßrige NH₄Cl-Lösung zugegeben, bis sich gerade alles löst. Die organische Phase wird mit jeweils 30 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung und zweimal mit eiskaltem Wasser gewaschen. Die vereinigten Wasserphasen werden mit Ether gewaschen. Danach wird

die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet. Fraktionierende Destillation bei 62–63°C/100–107 Torr ergibt 10.2 g (49%) **1**.

Variante b: Zu 55.0 ml (220 mmol) einer 4 M Lösung von LiAlH₄ in Diethylether werden bei 0°C 37.0 g (362 mmol) 1-Methoxy-2,2-dimethoxyiran in 60 ml Diethylether innerhalb von 30 min getropft. Nach 20stdg. Rühren wird der Ansatz auf 250 g Eis gegossen. Danach wird wie bei Variante a aufgearbeitet. Fraktionierende Destillation bei 62–63°C/100–107 Torr ergibt 16.7 g (44%) **1**. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3430 cm⁻¹, 2976 s, 2932 m, 2880 m, 2821 m, 1458 s, 1387 m, 1364 m, 1281 m, 1240 w, 1196 sh, 1170 m, 1157 m, 1115 ss, 1019 vw, 1004 w, 968 sh, 959 m, 917 m, 866 w, 783 w, 681 m, 649 m. – MS (EI): m/z = 104 [M⁺], 89 [M⁺ – CH₃], 71 [C₄H₇O⁺], 59 [C₃H₇O⁺], 43 [C₃H₇⁺]. – ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 1.22 (s, 6H), 2.94 (s, 3H), 3.06 (s, 2H).

C₃H₁₂O₂ (104.15) Ber. C 57.66 H 11.61 Gef. C 57.58 H 11.48

2) *Tris(1-methoxy-2-methyl-2-propanolato)chrom(III)* (**3a**): Zu einer Lösung von 0.75 g (2.13 mmol) **2a** in 40 ml *n*-Hexan werden bei –30°C 0.67 g (6.39 mmol) **1** getropft. Anschließend wird 16 h bei 25°C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, das dunkelgrüne Produkt wird bei 60–65°C/1.5 Torr sublimiert; Ausb. 0.80 g (97%) **3a**. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1314 cm⁻¹ w, 1306 w, 1272 m, 1225 m, 1209 sh, 1179 sh, 1170 ss, 1151 s, 1105 ss, 994 w, 955 ss, 933 s, 911 w, 889 vw, 856 vw, 787 m, 734 w, 681 vw, 655 vw, 616 vw, 579 m, 492 m, 457 m. – MS (CI): m/z = 361 [M⁺], 258 [M⁺ – OR], 213 [Cr(OR)₃⁺ – CH₂OMe].

C₁₅H₃₃CrO₆ (361.42) Ber. C 49.85 H 9.20
Gef. C 49.71 H 8.97

3) *Tris(1-methoxy-2-methyl-2-propanolato)bismut(III)* (**3b**). – *Variante a*: Zu einer Lösung von 2.86 g (4.14 mmol) **2b** in 40 ml Diethylether werden bei –30°C 1.29 g (12.4 mmol) **1** getropft. Anschließend wird 2 d bei 25°C gerührt. Nach Eindampfen im Hochvakuum werden ca. 5 ml *n*-Pentan aufkondensiert. Das weiße Produkt kristallisiert bei –30°C; Ausb. 1.83 g (85%). **3b** sublimiert zügig bei 60°C/10⁻² Torr.

Variante b: Zu einer Lösung von 7.93 g (43.2 mmol) Na[N(SiMe₃)₂] in 25 ml Diethylether werden bei –78°C 5.09 g (48.8 mmol) **1** innerhalb von 15 min gegeben. Man rührt 15 h bei 25°C. Die Lösungsmittel werden anschließend im Hochvakuum entfernt. Daraufhin gibt man bei –196°C zur zähen Masse 4.38 g (13.9 mmol) BiCl₃ und 140 ml THF, läßt aufwärmen und rührt noch 20 h bei 25°C. Nach Eindampfen im Hochvakuum wird aus dem Rückstand das weiße, mikrokristalline Produkt bei 60°C/10⁻² Torr heraus-sublimiert; Ausb. 5.12 g (71%) **3b**. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1243 cm⁻¹ w, 1229 w, 1172 s, 1151 m, 1102 s, 996 w, 954 ss, 936 m, 917 w, 897 w, 793 w, 735 w, 600 w, 496 w, 473 w. – MS (CI, neg.): m/z = 621 [M⁻ + OR], 518 [M⁻]. – ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 1.41 [s, 6H, C(CH₃)₂], 3.12 (s, 3H, OCH₃), 3.24 (s, 2H, CH₂). – ¹³C-NMR (100.53 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 31 [C(CH₃)₂], 58 (OCH₃), 73 [C(CH₃)₂], 84 (CH₂).

C₁₅H₃₃BiO₆ (518.40) Ber. C 34.75 H 6.42
Gef. C 34.61 H 6.30

4) *Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Chrom-Komplexes 3a*: C₁₅H₃₃CrO₆ (361.42); Einkristalle durch Sublimation bei 35–40°C/1.5 Torr (evakuierter Kolben); monoklin; Raumgruppe $P2_1/c$ (Internat. Tables Nr. 14^[15]); a = 887.4(2), b = 1706.5(2), c = 1327.5(3) pm; β = 107.886(8); V = 1913 · 10⁶ pm³; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.255 gcm⁻³; F_{000} = 780; Z = 4. Die Gitterkonstanten wurden aus 25 Reflexen bei hohen Beugungswinkeln bestimmt^[16]. Die Datensammlung erfolgte mit einem CAD4-Einkristalldiffraktometer (Enraf-Nonius) mit Mo-K α -Strahlung (λ = 71.073 pm, Graphit-Monochromator) bei –80°C im ω -Scan. Die Intensitätsdaten von 3649

Tab. 2. Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U [\AA^2] von **3a**; $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur der orthogonalen U -Matrix

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$ [\AA^2]
Cr	0.05725 (5)	0.23215 (3)	0.10107 (3)	0.0244
O11	0.1260 (2)	0.1613 (1)	0.2156 (1)	0.0298
O12	0.2298 (2)	0.1802 (1)	0.0506 (1)	0.0307
O21	-0.0927 (2)	0.1660 (1)	0.0021 (1)	0.0286
O22	-0.1441 (2)	0.2611 (1)	0.1390 (1)	0.0308
O31	0.1783 (2)	0.3185 (1)	0.1799 (1)	0.0308
O32	0.0195 (2)	0.3184 (1)	-0.0165 (1)	0.0328
C11	0.2627 (4)	0.1182 (2)	0.2179 (2)	0.0339
C12	0.2573 (5)	0.0392 (2)	0.2695 (3)	0.0485
C13	0.4125 (4)	0.1630 (3)	0.2785 (3)	0.0456
C14	0.2577 (4)	0.1047 (2)	0.1031 (3)	0.0348
C15	0.2025 (4)	0.1720 (3)	-0.0629 (3)	0.0412
C21	-0.2375 (3)	0.1525 (2)	0.0216 (2)	0.0325
C22	-0.2215 (5)	0.0857 (2)	0.1011 (3)	0.0425
C23	-0.3627 (4)	0.1314 (3)	-0.0820 (3)	0.0464
C24	-0.2854 (4)	0.2288 (2)	0.0635 (3)	0.0378
C25	-0.1717 (5)	0.3355 (2)	0.1802 (3)	0.0413
C31	0.2148 (4)	0.3815 (2)	0.1242 (2)	0.0356
C32	0.3654 (5)	0.3649 (3)	0.0947 (3)	0.0456
C33	0.2379 (5)	0.4553 (2)	0.1922 (3)	0.0495
C34	0.0754 (4)	0.3947 (2)	0.0237 (3)	0.0354
C35	-0.0960 (4)	0.3201 (2)	-0.1198 (2)	0.0405

Reflexen $[h(-10/10), k(0/20), l(0/15)]$ wurden im Winkelbereich von $\Theta = 1.0$ bis 25.0° ($t_{\text{max}}: 60$ s; Scanwinkel: $0.9 + 0.35 \cdot \tan \Theta$) gemessen. Eine empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 6.0 \text{ cm}^{-1}$) wurde auf der Basis von Ψ -Scan-Daten mit 2 Reflexen durchgeführt (Programm EAC^[17]). Ein innerhalb von 58 h Meßzeit eingetretener Intensitätsabfall von drei Kontrollreflexen um 0.7% wurde nicht korrigiert. Die Patterson-Methode^[18] ergab die Lage des Chromatoms. Anschließend „Least-Squares“-Verfeinerungen und Differenz-Fourier-Synthesen^[19] erbrachten die Lagen aller weiteren Atome, die mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern für Nichtwasserstoff-Atome und mit isotropen Auslenkungsparametern für Wasserstoff-Atome verfeinert wurden. Zur Verfeinerung der 331 Parameter wurden 2595 unabhängigen Reflexe [$I/\sigma(I) > 2.0$] verwendet; $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma |F_o| = 0.034$; $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w |F_o|^2]^{1/2} = 0.036$ ($w = 1$ für alle Reflexe). Die Restelektronendichte betrug $+0.21 e \cdot \text{\AA}^{-3}$ in 124 pm Abstand von Cr. Die Atomformfaktoren für Neutralatome wurden Lit.^[20] entnommen, die anomale Dispersion wurde berücksichtigt^[20]. Die Rechnungen zur Strukturermittlung erfolgten im Programmsystem STRUX-IV^[21] und CRYSTALS^[19] mit einem Rechner des Typs MicroVAX 3100. Atomparameter sind Tab. 2 zu entnehmen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57112, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, New York, 1978.
- [2] R. H. Cayton, M. H. Chisholm, E. R. Davidson, V. F. DiStasi, P. Du, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1020–1024.
- [3] J. S. Basi, D. C. Bradley, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 305.
- [4] J. S. Basi, D. C. Bradley, M. H. Chisholm, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1433–1436. — [4b] E. C. Alyea, D. C. Bradley, M. F. Lappert, A. R. Sanger, *Chem. Commun.* **1969**, 1064–1065.
- [5] [5a] O. Poncet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. C. Daran, R. Astier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1846–1848. — [5b] S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4640–4646. — [5c] S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4646–4652. — [5d] S. C. Goel, K. S. Kramer, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3620–3622. — [5e] P. J. Hampson, T. J. Leedham, *Chemtronics*, **1991**, *5*, 115–116.
- [6] [6a] M. Bochman, G. Wilkinson, G. B. Young, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 901–910. — [6b] M. Bochman, G. Wilkinson, G. B. Young, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1863–1870.
- [7] E. G. Thaler, K. Rypdal, A. Haaland, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2431–2434.
- [8] D. C. Bradley, R. K. Multani, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4153–4155.
- [9] T. Kobayashi, K. Nomura, F. Uchikawa, T. Masumi, Y. Uehara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, L1880–L1882.
- [10] [10a] M. A. Matchett, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 358–360. — [10b] M. C. Massiani, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Polyhedron* **1990**, *10*, 437–445. — [10c] M. C. Massiani, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. C. Daran, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 301–302.
- [11] [11a] M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2428–2433. — [11b] W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, N. Wishart, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1579–1580. — [11c] W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, G. A. Fisher, M. E. Green, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4680–4682.
- [12] W. A. Herrmann, R. Anwander, M. Denk, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2399–2405.
- [13] W. A. Herrmann, N. W. Huber, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] E. C. Alyea, J. S. Basi, D. C. Bradley, M. H. Chisholm, *Chem. Commun.* **1968**, 495.
- [15] D. T. Cromer, J. F. Waber, *International Tables of Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham/England, **1974**, Bd. I.
- [16] ENRAF-NONIUS: CAD4-Steuerungssoftware.
- [17] B. A. Frenz, *THE ENRAF-NONIUS CAD4 SDP SYSTEM*, Computing in Crystallography, DELFT University Press, Delft/Holland, **1978**.
- [18] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Universität Göttingen, **1986**.
- [19] D. J. Watkin, P. W. Betteridge, J. R. Carruthers, *CRYSTALS User Manual*, Oxford University Computing Laboratory, Oxford, **1986**.
- [20] D. T. Cromer und J. T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham/England, **1974**, Bd. IV.
- [21] W. Scherer, R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, E. Herdtweck, P. Kiprof, *STRUX-IV, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*, Universität Marburg, **1985**, und Technische Universität München, **1990**.
- [22] C. K. Johnson, *ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, National Laboratories, Oak Ridge/Tennessee (USA), **1965**.

[469/92]