

ÜBER NATRIUMPENTAPHENYLOCHROMAT(III) UND NATRIUMHEXAPHENYLOCHROMAT(III)^{1,2,3}

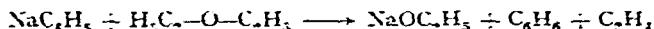
FRANZ HEIN und KURT SCHMIEDEKNECHT

Forschungsstelle für Komplexchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin in Jena und

Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena (Deutschland)

(Eingegangen den 18. September 1965)

Die Zahl der σ -Chromorganoverbindungen ist in den letzten Jahren stark angestiegen. Nachdem aus unserem Arbeitskreis verschiedentlich über Verbindungen vom Typ Li_3CrR_6 berichtet wurde⁴⁻⁹, sollen im folgenden die präparative Darstellung und die Eigenschaften entsprechender Natriumchromphenylverbindungen behandelt werden. Während sämtliche Lithiumchromaryllverbindungen durch Umsetzung ätherischer Lithiumaryllösungen mit wasserfreiem CrCl_3 erhalten wurden, stand einer analogen Umsetzung mit Phenylnatrium zunächst die leichte Zersetzung der in Frage kommenden ätherischen Lösungsmittel durch das genannte Reagens entgegen. Die Spaltung des Diäthyläthers verläuft beispielsweise nach folgender Reaktionsgleichung¹⁰:

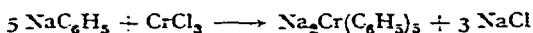


Tetrahydrofuran wird noch energischer angegriffen. Gegen Phenylnatrium stabile Lösungsmittel wie aliphatische Kohlenwasserstoffe, Benzol oder Toluol erwiesen sich als Reaktionsmedium für die Umsetzung mit CrCl_3 als ungeeignet. Wittig und Mitarbeitern¹⁰ gelang es aber, das Phenylnatrium durch Zusatz von wenig Phenyllithium gegenüber Diäthyläther zu stabilisieren. Eine solche im Molverhältnis 1:10 mit Phenyllithium stabilisierte ätherische Phenylnatriumsuspension wurde für die Umsetzung verwendet. Das sublimierte CrCl_3 reagierte erst bei Siedetemperatur. Nach der Hydrolyse des schwarzbraunen Reaktionsansatzes konnten reichlich Chromaromatenkomplexe isoliert werden. Mit $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ ^{*},¹¹ erfolgte schon bei -15° eine langsame Reaktion unter Bildung einer grünen Umsatzmischung. Da es nicht möglich war, in einem Teil der Phenylnatriumsuspension eine genaue Gehaltsbestimmung vorzunehmen, musste die Dosierung und Zugabe des $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ sehr langsam erfolgen, bis die anfänglich gelbe Reaktionsmischung eine grüne Farbe zeigte. Bei Überdosierung traten Folgereaktionen auf, über die gesondert berichtet werden soll. Aus dem grünen Reaktionsansatz liess sich zunächst ein blaugrünes Rohprodukt isolieren, welches aber $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2,5\text{Ae}$ ^{**} enthält, entstanden aus dem zur Stabilisierung zugesetzten Phenyllithium. Die Isolierung eines lithiumfreien Produktes war aber entweder durch Ausfällen der grünen Natriumverbindung mit Hexan oder durch

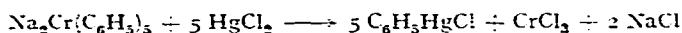
* THF = Tetrahydrofuran.

** Ae = Diäthyläther, DMÄ = Dimethylglykoläther.

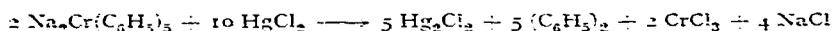
Umlösen des Rohproduktes aus Tetrahydrofuran möglich. Im ersten Falle verblieb die Lithiumverbindung in Lösung, im zweiten die Natriumverbindung, während sich $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 6\text{THF}$ schwerlöslich abschied. Die analytische Untersuchung der aus Diäthyläther umkristallisierten lithiumfreien Verbindung führte zu der Formel $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot 3\text{Ae}$. Die Bildungsgleichung lässt sich wie folgt formulieren:



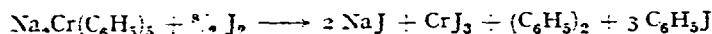
Die Substanz bildet bis zu zentimetergrosse Kristalle von blaugrüner Farbe und ist in Diäthyl- oder Dimethylglykoläther gut, in Tetrahydrofuran sehr gut löslich, unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Benzol oder Cyclohexan. In Dioxan, bei längerem Stehen auch in Dimethylglykoläther, erfolgt Veränderung unter Rotbraunfärbung. An der Luft tritt augenblicklich Entzündung ein. Die Hydrolyse in Inertgasatmosphäre führt zu einer stark alkalischen Lösung und Abscheidung von $\text{Cr}(\text{OH})_3$, wobei sich Benzoltropfen auf der Wasseroberfläche bilden. Die Umsetzung mit Sublimat in Tetrahydrofuran ergibt im Rahmen der Fehlergrenzen fünf Äquivalente Phenylquecksilberchlorid vom erwarteten Schmelzpunkt, wodurch der σ -Bindungscharakter bewiesen wird. Im wechselnden Ausmass erfolgte eine geringfügige Reduktion des Sublimates zu Kalomel, was durch Bildung von Biphenyl erklärt werden kann. Durch titrimetrische Bestimmung der Kalomelmenge können die Phenylgruppenwerte dem theoretischen Wert 5 weiter angenähert werden. Die Reaktionsgleichungen lauten folgendermassen:



und als Nebenreaktion



Zweiwertiges Chrom konnte durch Prüfung mit 2,2'-Bipyridinhydrobromid ausgeschlossen werden. Es trat in keinem Falle die rotviolette Farbe des $[\text{Cr}(\text{Bipy})_3]_2\text{Br}_2$ auf¹², sondern stets nur die gelbe Farbe des $[\text{Cr}(\text{Bipy})_3]_2\text{Br}_3$ ¹³. Die Ladungsstufe +3 des Chroms wird zudem durch die magnetischen Messungen bestätigt, da die korrigierte molare Suszeptibilität von $\chi_{\text{Mol}}^{20^\circ\text{K}} = (5700 \pm 85) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ dem effektiven magnetischen Moment von $\mu_{\text{eff}} = 3.66 \pm 0.04 \text{ B.M.}$ entspricht. Bei der anaeroben Umsetzung mit Jod in Diäthyläther wurden 8 Äquivalente Jod pro Chromatom verbraucht, was durch die gleichzeitige Bildung von Jodbenzol und Biphenyl gedeutet werden kann:



Die entsprechende Umsetzung der Verbindung $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2.5\text{Ae}$ ergab einen Verbrauch von 9 Äquivalenten Jod nach der Gleichung¹:



Bei dieser Reaktion wurden seinerzeit Biphenyl und Jodbenzol sicher identifiziert, weshalb hier darauf verzichtet wurde. Während damals eine Entscheidung über die

Herkunft des Jodbenzols bzw. Biphenyls nicht getroffen werden konnte, spricht die hier gemachte Beobachtung für die Bildung des Biphenyls aus dem Alkaliphenyl, während das Jodbenzol dem Triphenylchrom zugeordnet werden muss. Eine derartige Zuordnung darf aber nur mit Vorsicht geschehen, da beispielsweise Triphenylchrom lediglich 5 Äquivalente Jod verbraucht³. Die Annahme einer nur lockeren Anlagerung des Alkaliphenyls an das Triphenylchrom erscheint unzulässig, da nach Untersuchungen von Dunken, Marx und Suliman¹⁴ im Infrarotspektrum keine Frequenzen des freien Alkaliphenyls vorliegen. Der positive Gilman-Test¹⁵ der Verbindung $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 3\text{Ae}$ berechtigt ebensowenig zu der Schlussfolgerung, dass das Phenylnatrium nur locker an das Triphenylchrom gebunden ist. Diese Reaktion ist nicht so charakteristisch speziell für Alkali- und Erdalkaliorganoverbindungen, wie gemeinhin angenommen wird, denn Triphenylchrom-tristetrahydrofuranat³, Diphenylmangan¹⁶ und Tetramethyltitan¹⁷ zeigen ebenfalls eine positive Reaktion.

Dass es sich beim $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 3\text{Ae}$ um eine Komplexverbindung mit 5 Phenylgruppen am Zentralatom Chrom handelt, wird durch die Ergebnisse des thermischen Abbaues unterstrichen. Im Hochvakuum lassen sich bei 40° lediglich zwei der vorhandenen Äthermoleküle reversibel abspalten, wobei nur eine geringe Farbänderung auftritt. Der restliche Äther kann erst bei erhöhter Temperatur unter tiefgreifender Zersetzung der Substanz, verbunden mit gleichzeitiger Benzol- und Biphenylabspaltung, irreversibel entfernt werden. Daraus muss der Schluss gezogen werden, dass sich ein Äthermolekül in festerer Beziehung zum Chrom befindet, wodurch die normale Koordinationszahl 6 des Chroms erreicht wird. Nach diesen Ergebnissen erscheint die Formulierung $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{Ae}] \cdot 2\text{Ae}$ als gerechtfertigt. Sie wird bestätigt durch das Auftreten unterschiedlicher C-O-C-Valenzbanden im IR-Spektrum¹¹.

Die für den thermischen Abbau verwendete Substanz war durch Umlösen aus Tetrahydrofuran und erneutes Umkristallisieren aus Diäthyläther, wie oben beschrieben, lithiumfrei erhalten worden. Die Untersuchung der flüssigen Abbauprodukte durch Bestimmung der Brechungsindizes ergab, dass es sich um ein Gemisch von Diäthyläther und Tetrahydrofuran handelt. Dies spricht für eine relativ festere Fixierung des THF's, eine Tatsache, die beim Vergleich der Dipolmomente verständlich erscheint (Ae = 1.15 D; THF = 1.76 D). Der Ersatz von Diäthyläther durch THF macht sich elementaranalytisch nicht bemerkbar.

Zur Beurteilung der Teilchengrösse wurden ebullioskopische Molmassebestimmungen in Diäthyläther ausgeführt, da sich für kryoskopische Messungen kein geeignetes Lösungsmittel finden liess. Die Ergebnisse bestätigten den monomeren Aufbau der Verbindung.

Über die genaue strukturelle Anordnung der Liganden im Festkörper kann vorläufig keine Aussage gemacht werden. Eine Röntgenstrukturuntersuchung befindet sich in Zusammenarbeit mit dem Institut für Physikalische Chemie der hiesigen Universität in Vorbereitung.

Die Reaktion von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{Ae}] \cdot 2\text{Ae}$ mit 2,2'-Bipyridin bei -15° führt in ätherischer Lösung zu einer olivgrünen instabilen Verbindung der Formel $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 2\text{Bipy}$. Diese erleidet beim Liegen unter Argonatmosphäre eine durch Licht oder Temperaturerhöhung beschleunigte Umwandlung in ein schwarzes Produkt gleicher Zusammensetzung, welches im Gegensatz zur ursprünglichen Form keine Totalhydrolyse zu $\text{Cr}(\text{OH})_3$, sondern nur eine gelbe Hydrolysenlösung ergibt. In

letzterer sind weder Aromatenkomplexe noch $[\text{Cr}(\text{Bipy})_3]^{3+}$ nachweisbar. Umsetzung der olivgrünen Verbindung mit HgCl_2 in Tetrahydrofuran liefert neben $[\text{CrCl}_3 \cdot \text{Bipy} \cdot \text{THF}]$, eine giftgrüne, extrem schwerlösliche Substanz sowie ein Gemisch aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{-HgCl}$, $\text{HgCl}_2 \cdot \text{Bipy}^{18}$ und restlichem HgCl_2 . Eine quantitative Bestimmung der Phenylgruppen war nicht möglich. Durch IR-spektroskopischen Nachweis des $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ im Reaktionsgemisch ist aber die Anwesenheit von Cr-C- σ -Bindungen qualitativ gesichert. Über die Art der Umwandlung ist vorläufig keine genaue Aussage möglich. Der bei Zimmertemperatur gefundene magnetische Wert $\chi_{\text{Mol}}^{293^\circ\text{K}} = (6476 \pm 80) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ entsprechend $\mu_{\text{eff}} = 3.90 \text{ B.M.}$ ändert sich bei der Verfärbung nicht.

Die Synthese der blaugrünen Verbindung $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot \text{Ac}] \cdot 2\text{Ac}$ warf die Frage nach der Existenz einer zum orangegelben $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2.5\text{Ac}$ analogen Natriumverbindung auf. Ein Hinweis war das Auftreten einer gelben Verfärbung bei der Umsetzung von Phenylnatrium mit $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$. Wurde die Zugabe von Chromchlorid unterbrochen, bevor die blaugrüne Farbe erreicht war, so entstanden neben dem ausgeschiedenen Kochsalz gelbe Krusten. Filtration und Extraktion des Rückstandes mit frischem Äther führten zu dem überraschenden Ergebnis, dass der Diäthyläther wiederum blaugrün von der Fritte abließ und als Rückstand ein Produkt verblieb, welches sich leicht als phenylnatriumhaltiges Kochsalz identifizieren liess. Aus den eingeeengten grünen Extrakten konnte nur $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot \text{Ac}] \cdot 2\text{Ac}$ isoliert werden. Da die gelben Reaktionsprodukte so nicht gereinigt und lithiumfrei erhalten werden konnten, wurde reines Natriumpentaphenylochromat(III) mit lithiumfreien, suspendierten Phenylnatrium in Diäthyläther zur Umsetzung gebracht. Nach ca. 2 Stunden, bei Kühlung auf -78° schon nach wenigen Minuten, war die ursprünglich blaugrüne Reaktionsmischung gelbbraun geworden. Aus der filtrierten Lösung konnten durch Kühlung auf -78° feine eigelbe Nadeln abgeschieden werden. Schon bei der Filtration in der Kälte färbten sich aber die letzten Teile der Mutterlauge schwach grün, was nur durch Spaltung in $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot \text{Ac}] \cdot 2\text{Ac}$ und Phenylnatrium gedeutet werden konnte. Die analytische Untersuchung des auf der Fritte verbliebenen einheitlichen Rückstandes ergab ein durchschnittliches Natrium/Chrom-Verhältnis von 3.3 zu 1. Beim Versuch, diese Substanz aus Diäthyläther umzukristallisieren, hinterblieb auf der Fritte Phenylnatrium und aus dem Extrakt liess sich lediglich Natriumpentaphenylochromat isolieren. In keinem Falle gelang es, die gelben Kristalle in reiner Form zu isolieren.

Nach allem kann festgestellt werden, dass die erste Endstufe der Reaktion von $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ mit überschüssigem Phenylnatrium zu einer gelben Verbindung $\text{Na}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ führt, die bei weiterer Zugabe von $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ die blaugrüne Pentaverbindung ergibt. Die Hexaverbindung ist nur beständig, wenn sich in der Reaktionsmischung Phenylnatrium im Überschuss befindet, andernfalls unterliegt sie der Zersetzung in $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot \text{Ac}] \cdot 2\text{Ac}$ und NaC_6H_5 . Das dritte Mol Phenylnatrium ist offensichtlich so locker gebunden, dass selbst Diäthyläther zur Verdrängung in der Lage ist. Die leichtere Spaltung im Vergleich zum Verhalten der analogen Lithiumverbindung erklärt sich zwanglos aus den unterschiedlichen Löslichkeiten der Alkali-phenyle. Der Übergang von $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2.5\text{Ac}$ in $\text{Li}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot \text{Ac}] \cdot 1.5 \text{Ac}$ konnte gleichgewichtsmässig erreicht werden durch Behandlung mit Dimethylglykoläther, da sich hierbei das Addukt $\text{LiC}_6\text{H}_5 \cdot \text{DMÄ}$ unlöslich abscheidet^{1,19}. In Diäthyläther deutet sich eine entsprechende Abspaltung wegen der guten Löslichkeit des Phenyllithiums nur bei Erwärmung durch eine geringe Grünfärbung an. Phenylnatrium ist aber in

Diäthyläther völlig unlöslich, so dass das Gleichgewicht augenblicklich zur Penta-
verbindung verschoben wird.

Zur Deutung der geringen Stabilität hexaphenylkoordinierter Chromverbindungen sei der Hinweis gestattet, dass es im Kalottenmodell nur unter Verdrehung der Phenylgruppen möglich ist, sechs Phenylgruppen am Chrom unterzubringen. Sterische Gründe dürften also für die erhöhte Stabilität der Pentastufe gegenüber der Hexastufe von ausschlaggebender Bedeutung sein. In diesem Zusammenhang sind IR-spektroskopische Untersuchungen interessant, die auch für $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2.5\text{Ac}$ bei Zimmertemperatur nur eine feste Fixierung von fünf Phenylgruppen ergaben, während ein Mol Phenyllithium lediglich in lockerer Beziehung zum Komplex zu stehen scheint¹⁴.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Hinweise

Die extreme Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit der Substanzen erforderte eine spezielle Arbeitstechnik und Trocknung der Lösungsmittel. Als Schutzgas wurde hochgereinigtes²¹ Argon verwendet. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Reinigungen zusätzlich mit Ketylnatrium vorbehandelt. Weitere arbeitstechnische Einzelheiten sind der Literatur zu entnehmen^{22, 23}.

Analysenmethoden

Natrium wurde durch Hydrolyse der Substanzen in 0.1 N H_2SO_4 unter Schutzgas und anschließende Rücktitration der überschüssigen Säure mit 0.1 N NaOH in der Siedehitze gegen Phenolphthalein bestimmt. Die Werte wurden in einzelnen Fällen flammenphotometrisch überprüft. In der gleichen Probe erfolgte die gravimetrische Chrombestimmung, wobei das Chromhydroxid wegen der Anwesenheit der Natriumionen zweimal umgefällt wurde.

Zur Phenylgruppenbestimmung wurden Substanzproben unter Schutzgas mit 50–100 ml einer Tetrahydrofuranlösung, die einen 3–5fachen Überschuss an HgCl_2 enthielt, zur Reaktion gebracht. Aus der durch gebildetes $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ rotviolett gefärbten Lösung schied sich Kochsalz ab, welches wenig durch NH_3 identifizierbares Kalomel enthielt.

Die C-, H- und N-Bestimmung erfolgte durch Verbrennungsanalyse. Zur Umsetzung mit Jod wurde unter anaeroben Bedingungen eine ätherische Jodlösung bekannter Konzentration hergestellt, darin die Proben der Substanz zertrümmert, 1–2 Stunden geschüttelt und nach Zusatz einer wässrigen KJ-Lösung das überschüssige Jod mit 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zurücktitriert.

Die ebullioskopische Molmassebestimmung wurde in einer Apparatur vorgenommen, wie sie von Wittig und Mitarbeitern²⁴ beschrieben worden ist. Die gesamte Vorrichtung befand sich in einem gut isolierten Holzkasten, um eine von Luftströmungen unabhängige Konstanz des Siedepunktes zu erreichen. Die Druckkonstanz im Kolben wurde durch Vorüberleiten eines gleichmässigen Argonstromes mittels eines T-Stückes am Hahnansatz erreicht. Wegen der leichten Abspaltung der zwei äusseren Äthermoleküle wurde für die Kalkulation die Verbindung $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot \text{Ae}]$ zugrunde gelegt. Ebullioskopische Konstante des Diäthyläthers nach Literatur $\Delta T_0 = 2.15^\circ$.

Nach Abbruch der Messungen konnten am Gefässboden wenig braune Flocken als Spuren einer geringfügigen Zersetzung beobachtet werden, durch die sich vermutlich auch die etwas zu niedrigen Werte erklären.

Darstellung einer ätherischen phenyllithiumstabilisierten Phenylnatriumsuspension

In ca. 350 ml Diäthyläther wurden 43 g Natriumdraht und 35 g Diphenylquecksilber (vermischt mit Glassplittern) nach Zusatz von 20 ml einer 0,98 N ätherischen Phenyllithiumlösung unter Schütteln und Kühlung zur Reaktion gebracht. Nach 2 Stunden war das $(C_6H_5)_2Hg$ vollständig verschwunden und eine Suspension von C_6H_5Na entstanden. Letztere wurde von dem zusammengeballten Natriumamalgam in den Reaktionskolben abdekantiert.

Der Umgang mit diesen ätherischen Suspensionen ist wegen der spontanen Entzündung bei Luftzutritt nicht ganz gefahrlos und muss unter entsprechender Vorsicht geschehen.

Darstellung von $Na_2[Cr(C_6H_5)_5 \cdot Ae] \cdot 2Ae$

In die frisch bereitete C_6H_5Na -Suspension wird in einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflusskühler unter Kühlung im Eis/Kochsalzbad aus einem aufgesetzten gebogenen Schlenkgefäss im Verlaufe von 5 Stunden so lange $CrCl_3 \cdot 3THF$ eingeklopft, bis aus der ursprünglich weissen Reaktionsmischung über gelbe Zwischenstufen ein grünes Produkt entstanden ist (Verbrauch ca. 12–13 g $CrCl_3 \cdot 3THF$). Durch Erwärmen auf Zimmertemperatur gehen ausgeschiedene blaugrüne Kristalle in Lösung. Das durch Quecksilberreste grauweisse Kochsalz wird über eine G3-Fritte abgetrennt und die klare grüne Lösung entweder im Verhältnis 1:1,5 mit Hexan versetzt, wobei ein grünes Pulver ausfällt und eine gelbbraune Mutterlauge verbleibt, oder die grüne Lösung wird im Vakuum bei milden Bedingungen zur Trockne eingengt. Der verbleibende Rückstand wird in ca. 100 ml THF gelöst und auf -78° abgekühlt, wobei ein feines eigelbes Pulver aus der blaugrünen Lösung abgeschieden wird. Nach dessen Abtrennung über eine G4-Fritte wird die THF-Lösung im Vakuum zur Trockne eingengt und der Rückstand ebenso wie das nach der ersten Methode gewonnene Fällungsprodukt aus frischem Äther mehrere Male unkristallisiert. Ausbeute 8–10 g, entsprechend 33–42 % bez. auf $CrCl_3 \cdot 3THF$. (Gef.: C, 72,04; H, 7,29; Cr, 7,35; Na, 6,53; C_6H_5/Cr , 4,64; J/Cr, 7,98; Mol.-Gew., 481. $C_{42}H_{55}CrNa_2O_3$ ber.: C, 72,08; H, 7,06; Cr, 7,43; Na, 6,57 %; C_6H_5/Cr , 5,00; J/Cr, 8,00; Mol.-Gew. für $C_{34}H_{35}CrNa_2O$, 557.)

Beim thermischen Abbau im Hochvakuum von $2,5 \cdot 10^{-5}$ mm, der in einer Dreischenkelapparatur durchgeführt wurde, konnte im Verlaufe von 3 Stunden bei 40° ein flüssiges Kondensat erhalten werden, das sich nach einer weiteren Stunde nicht mehr vermehrte. Dabei verfärbte sich die Substanz von Blaugrün nach Grün. Nach Entfernung von Heizbad und flüssiger Luft erfolgte über Nacht reversible Aufnahme des Kondensats unter Rückbildung der blaugrünen Substanz. Nach erneutem Austreiben bei 40° wurde abgeschmolzen, als die Menge nach längerer Zeit auch bei 50° konstant blieb. Für die Abgabe von 2 Mol Äther berechnen sich 20,61 %, gefunden 21,72 %. Das Kondensat roch nach Äther und Tetrahydrofuran und besass einen Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,3902$, der zwischen den Werten von Diäthyläther $n_D^{20} = 1,3528$ und Tetrahydrofuran $n_D^{20} = 1,4076$ liegt. Vergleich mit einer Mischungsreihe beider Lösungsmittel ergab die Zusammensetzung 34 % Diäthyläther und 66 % Tetrahydrofuran.

Eine weitere Abspaltung trat erst ab 60° ein, sie war aber mit einer durchgreifenden Zersetzung der Substanz unter Biphenylbildung verbunden. Bei langsamer Steigerung der Temperatur auf 160° erfolgte über gelbe und braune Zwischenstufen Übergang in ein schwarzes, pyrophores Produkt, verbunden mit reichlicher Kondensation flüssiger und fester Substanzen. IR-spektroskopisch wurden Tetrahydrofuran, Benzol und Biphenyl identifiziert.

Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5] \cdot 2\text{Bipy}$

In einem Schlenkgefäß wurden 3,464 g $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5] \cdot \text{Ae}] \cdot 2\text{Ae}$ (4,92 mMol) in ca. 100 ml Diäthyläther gelöst. Aus einer Stock-Bürette wurden 75 ml einer ätherischen Lösung von 1,5459 g (9,85 mMol) 2,2'-Bipyridin unter Rühren und Kühlung auf -15° langsam einlaufen gelassen. Nach vollständiger Zugabe schlug die Lösungsfarbe fast augenblicklich von Blaugrün nach Rotbraun um, und an der Gefäßwand setzten sich olivgrüne Blättchen ab, die sehr schnell in der Kälte abfiltriert und mit wenig gekühltem Äther gewaschen wurden. Ausbeute 2,2 g entsprechend 56% d. Th. Das restliche Chrom befindet sich in der Mutterlauge, aus der alsbald ein schwarzer, amorpher Festkörper ausfiel. (Für olivgrüne Substanz gef.: C, 75,67; H, 6,04; Cr, 6,58; N, 7,05; Na, 5,85. Für schwarze Substanz gef.: C, 73,76; H, 6,42; Cr, 6,62; N, 7,64; Na, 5,78. $\text{C}_{50}\text{H}_{41}\text{CrN}_4\text{Na}_2$ ber.: C, 75,07; H, 5,67; Cr, 6,50; N, 7,00; Na, 5,75%.)

Bei der Umsetzung der olivgrünen Substanz mit HgCl_2 in THF fiel zunächst ein giftgrüner Niederschlag aus, der sich analytisch als $[\text{CrCl}_3 \cdot \text{Bipy} \cdot \text{THF}]$ erwies. (Gef.: C, 44,76; H, 4,87; Cl, 27,44; Cr, 13,48; N, 7,07. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{CrN}_2\text{O}$ ber.: C, 43,48; H, 4,17; Cl, 27,52; Cr, 13,45; N, 7,24%.) Die gleiche Substanz liess sich auch direkt aus $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ und 2,2'-Bipyridin in Tetrahydrofuran darstellen.

Nach Abtrennung des $[\text{CrCl}_3 \cdot \text{Bipy} \cdot \text{THF}]$ wurde das Filtrat eingengt und der Rückstand mit Wasser ausgelaugt. Er erwies sich IR-spektroskopisch als ein Gemisch von $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$, $\text{HgCl}_2 \cdot \text{Bipy}$ und HgCl_2 .

Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5] \cdot \text{Ae}] \cdot 2\text{Ae}$ mit NaC_6H_5

Aus 15 g $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, 20 g Natriumdraht und 5 ml einer ätherischen Phenyllithiumlösung wurde in ca. 300 ml Diäthyläther eine Phenylnatriumsuspension hergestellt. Das $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$ (bei 100%igem Umsatz 85 mMol) wurde über eine G3-Fritte abgetrennt und war lithiumfrei. Es wurde mit einer Lösung von 6 g $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5] \cdot \text{Ae}] \cdot 2\text{Ae}$ (8,5 mMol) in 300 ml Diäthyläther von der Fritte gespült und die Mischung im Schlenkgefäß mittels Magnet gerührt. Nach ca. 2 Stunden war die ursprünglich blaugrüne Reaktionsmischung gelbbraun geworden, und in dem überschüssigen NaC_6H_5 befanden sich gelbe Kristalle. Die Filtration ergab einen weissgelben Rückstand und eine gelbgrüne Lösung. Extraktion des Rückstandes in der Siedehitze mit Diäthyläther führte unter heftiger Reaktion auf der Fritte (Zersetzung des Äthers!) zu einer schwarzbraunen Lösung, die beim Einengen zu einem undefinierten gelbbraunen Rückstand führte. Wurde die Extraktion bei -15° vorgenommen, so konnte aus dem grünen Extrakt nur die Pentaphenylverbindung isoliert werden.

Aus dem ersten Filtrat des Reaktionsgemisches schieden sich bei -78° feine gelbe Nadeln aus, die bei Filtration auf einer Kühlfritte bei -78° zu einem gelbgrünen uneinheitlichen Rückstand führten. Das Filtrat wurde gegen Ende der Filtration grün. Die Analyse des Rückstandes ergab ein durchschnittliches Natrium/Chrom-Verhältnis von 3,3 zu 1.

Extraktion mit frischem Äther bei -78° führte zu einer blaugrünen Lösung, aus der $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot \text{Ae}] \cdot 2\text{Ae}$ isoliert wurde. Auf der Fritte blieb pyrophores Phenylnatrium zurück.

DANK

Herrn Dr. W. SEIDEL danken wir für die Durchführung der magnetischen Messungen, Herrn Dipl.-Chem. G. MARX vom Institut für Physikalische Chemie der hiesigen Universität für die Aufnahme der IR-Spektren und die Mitteilung der Ergebnisse vor der Publikation, sowie Fr. A. KUMMER für ihre umsichtige Mithilfe bei den analytischen Arbeiten.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch wenig Phenyllithium stabilisierte Phenylnatriumsuspensionen in Diäthyläther reagieren mit $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ unter Bildung der blaugrünen, pyrophoren Verbindung $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot \text{Ae}] \cdot 2\text{Ae}$. Die Reaktion dieser Substanz mit 2,2'-Bipyridin ergibt olivgrünes $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot 2\text{Bipy}$, das sich leicht in ein schwarzes Produkt gleicher prozentualer Zusammensetzung umwandelt.

$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot \text{Ae}] \cdot 2\text{Ae}$ führt mit einem Überschuss von Phenylnatrium zu der gelben Verbindung $\text{Na}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot x\text{Ae}$, welche nur beständig ist, wenn in der Reaktionsmischung überschüssiges Phenylnatrium vorhanden ist. Andernfalls erfolgt Zerfall in die Ausgangssubstanzen.

SUMMARY

Phenylsodium suspension in diethyl ether, stabilized with a small quantity of phenyllithium, reacted with $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ to yield $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}] \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, a blue green, pyrophoric compound. In the reaction of this substance with 2,2'-bipyridine the $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot 2\text{Bipy}$ is formed. This olive-green compound is easily converted into a black product of the same composition.

$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}] \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ gives in diethyl ether with an excess of phenylsodium the yellow compound $\text{Na}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot x(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, which is only stable if in the reaction mixture an excess of phenylsodium is present, otherwise fission into the initial reactants is observed.

LITERATUR

- 1 F. HEIN, B. HEYN UND K. SCHMIEDEKNECHT, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 2 (1960) 552.
- 2 K. SCHMIEDEKNECHT, Diplomarbeit Univ. Jena 1960.
- 3 K. SCHMIEDEKNECHT, Dissert. Univ. Jena 1964.
- 4 F. HEIN UND R. WEISS, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 295 (1958) 145.
- 5 F. HEIN, R. WEISS, B. HEYN, K.-H. BARTH UND D. TILLE, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 1 (1959) 541.
- 6 F. HEIN UND D. TILLE, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 4 (1962) 725.
- 7 F. HEIN UND D. TILLE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 329 (1964) 72.
- 8 F. HEIN, J. HÄHLE UND G. STOLZE, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 5 (1963) 530.
- 9 E. KURRAS UND J. OTTO, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 5 (1963) 705.
- 10 G. WITTIG, R. LUDWIG UND R. POLSTER, *Chem. Ber.*, 88 (1955) 294.
- 11 W. HERWIG UND H. ZEISS, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 1404.

- 12 F. HEIN UND S. HERZOG, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 267 (1952) 337.
- 13 G. A. BARBIERI UND A. TETTAMANZI, *Atti Acad. nazl. Lincei*, 8 (1950) 619.
- 14 G. MARX, Dissert. Univ. Jena, noch nicht abgeschlossen; M. SULIMAN, Diplomarbeit Univ. Jena 1964.
- 15 H. GILMAN UND F. SCHULZE, *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925) 2002.
- 16 C. BEERMANN UND K. CLAUS, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 627.
- 17 H. J. BERTHOLD UND G. GROH, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 576.
- 18 G. M. MORGAN UND F. H. BURSTALL, *J. Chem. Soc.*, (1930) 2594.
- 19 B. HEYN, Dissert. Univ. Jena 1962.
- 20 R. WEISS, Dissert. Univ. Jena 1959.
- 21 F. MEYER UND G. RONGE, *Angew. Chem.*, 52 (1939) 544.
- 22 S. HERZOG UND J. DEHNERT, *Z. Chem.*, 4 (1961) 1.
- 23 G. THOMAS, *Chemiker-Ztg.*, 85 (1961) 567.
- 24 G. WITTIG, F. J. HEYER UND G. LANGE, *Ann. Chem.*, 571 (1951) 184.

J. Organometal. Chem., 5 (1966) 454-462