

STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN ORGANOCHROM- VERBINDUNGEN

III. RÖNTGENSTRUKTURANALYTISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

E. MÜLLER, J. KRAUSE und K. SCHMIEDEKNECHT

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Jena (D.D.R.-69)

(Eingegangen den 21. April 1972)

SUMMARY

The crystal and molecular structures of sodium pentaphenylchromate are determined by a three-dimensional X-ray analysis. This compound crystallizes with four molecules of an ether, either diethylether or tetrahydrofuran. The relative proportions of the ethers vary widely depending on the method of preparation. The tris-(diethylether) mono(tetrahydrofuran) adduct crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with the lattice constants $a = 20.26 \text{ \AA}$, $b = 10.45 \text{ \AA}$, $c = 20.82 \text{ \AA}$, and $\beta = 94^\circ$. The unit cell contains four molecules.

A distorted trigonal bipyramidal configuration is found for the arrangement of the five phenyl ligands about the five-coordinate Cr^{III} ion. Steric hindrance of the ligands and the Jahn-Teller effect explain the deviations from ideal D_{3h} symmetry. The microsymmetry of the group $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ is approximately C_{2v} . The Cr-C distances are shorter than the usual true σ -bond lengths.

Each of the sodium atoms is surrounded by two phenyl groups and two oxygen atoms. The Na-C distances indicate that the compound may be interpreted as a trinuclear complex involving phenyl bridges. The crystal structure consists of discrete molecules held together by Van der Waals' forces.

In the electronic spectrum of the compound, because of strong CT bands only one $d-d$ transition is observed. This is not characteristic for the type of coordination considered.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kristall- und Molekül-Struktur von Natriumpentaphenylchromat wurde durch eine dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Verbindung kristallisiert mit 4 Molekülen Diäthyläther oder Tetrahydrofuran. Das Verhältnis beider Äther variiert in Abhängigkeit von der Präparation in weiten Grenzen. Das Trisdiäthylätherat-mono-tetrahydrofuranat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterkonstanten $a = 20.26 \text{ \AA}$, $b = 10.45 \text{ \AA}$, $c = 20.82 \text{ \AA}$ und $\beta = 94^\circ$. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten.

Eine verzerrt trigonal bipyramidale Anordnung der Phenylliganden um das

fünffach koordinierte Cr^{III} wurde gefunden. Abweichungen von der Idealsymmetrie D_{3h} lassen sich durch sterische Behinderung der Liganden und durch den Jahn-Teller-Effekt erklären. Die Mikrosymmetrie ist näherungsweise durch C_{2v} beschreibbar. Die Cr-C-Abstände sind gegenüber dem reinen σ -Abstand verkürzt.

Beide Na-Atome sind jeweils von zwei Phenylgruppen und zwei Sauerstoffatomen umgeben. Die Na-C-Abstände lassen die Deutung des Gesamtkomplexes als über Phenylgruppen verbrückte Dreikernstruktur zu. Ein Zusammenhalt der einzelnen Komplexeinheiten im Gitter ist auf Van der Waals-Kräfte zurückzuführen. Im Elektronenspektrum der Verbindung ist wegen starker CT-Banden nur ein $d-d$ -Übergang zu beobachten, der für die Koordinationsverhältnisse wenig charakteristisch ist.

EINLEITUNG

Das von Hein und Schmiedeknecht¹ erstmalig dargestellte Natriumpenta-phenylchromat(III) erschien uns strukturell interessant, da der thermische Abbau der Substanz darauf hindeutete, dass ein Solvatmolekül fester gebunden sei, womit die sonst übliche Sechserkoordination am Cr^{III} erreicht werden könnte. Andererseits war aber damit kaum die blaugrüne Farbe dieser Kristalle zu erklären, die im Gegensatz zum Orangegelb der analogen Hexaphenylverbindung und anderer oktaedrisch koordinierter Chrom(III)organoverbindungen stand.

Da mit Hilfe der NMR wegen des Paramagnetismus der Substanz ($\mu_{\text{eff}} = 3.8$ B.M.), mit EPR wegen der zu starken Wechselwirkungen der drei ungepaarten Spins über die Symmetrie des Ligandenfeldes keine Aussagen gemacht werden konnten, über Ligandenfeldaufspaltung bei Fünferkoordination zu Beginn unserer Untersuchungen in der Literatur noch nichts bekannt war und IR-Messungen nur bis zu 300 cm^{-1} hinab möglich waren, die symmetrieabhängigen Chrom-Phenyl-Valenzschwingungen aber unterhalb dieser Grenze liegen², entschlossen wir uns, eine Röntgenkristallstrukturanalyse durchzuführen.

Im Laufe der Strukturanalyse mussten wir feststellen, dass die in¹ angegebene Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{CrPh}_5 \cdot 3\text{Ac}^*$ für das zur Röntgenuntersuchung separierte grobkristalline Material nicht genau stimmte, da statt der dort angegebenen drei Solvatmoleküle hier vier gefunden wurden, wobei eins mit einiger Sicherheit röntgenografisch als Tetrahydrofuran (THF) identifiziert werden konnte. Die Anwesenheit von THF hatte sich schon bei der Untersuchung der thermisch abgebauten flüssigen Kondensate gezeigt¹ und konnte auch durch die IR-Spektren bestätigt werden. Zur Klärung von Abbau und Austausch der Solvatmolekeln schien es ferner zweckmässig, gravimetrische und gaschromatografische Untersuchungen an grob- und feinkristallinem Material durchzuführen.

EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG UND MESSERGEBNISSE

(a) Röntgenografische Untersuchungen

Es erwies sich für die Strukturanalyse als nachteilig, dass die Substanz unter

* $\text{Ac} = \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

streng anaeroben Bedingungen gehandhabt werden musste, die keine Bearbeitung der häufig recht unregelmässigen äusseren Kristallgestalt zuliesse. Für die Beugungsaufnahmen wurden ausgewählte Kristalle unter Argonatmosphäre in Markröhrchen abgeschmolzen. Besondere Schwierigkeiten resultierten aus der Unbeständigkeit der Substanz unter Einfluss der Raumtemperatur und Röntgenstrahlung, da dadurch nicht alle Reflexe am gleichen Kristallexemplar vermessen werden konnten, was zu zusätzlichen Fehlern in den Intensitäten führte.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden Präzessionsaufnahmen mit CuK-Eigenstrahlung gemacht. Die gefundenen Auslöschungsbedingungen ($h0l$: $h+l=2n$, $0k0$: $k=2n$) führten eindeutig zur Raumgruppe 14, C_{2h}^5 in der Aufstellung $P2_1/n$. Die Dichte wurde pyknometrisch in reinem Cyclohexan unter Argonatmosphäre bestimmt.

Die Kristalldaten sind: Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $P2_1/n$ (C_{2h}^5), $a = (20.265 \pm 0.026) \text{ \AA}$, $b = (10.448 \pm 0.013) \text{ \AA}$, $c = (20.281 \pm 0.027) \text{ \AA}$, $\beta = 94.0^\circ \pm 0.2^\circ$, $V = (4398 \pm 17) \text{ \AA}^3$, $M = 778$, $Z = 4$, $\rho_{\text{exp}} = (1.15 \pm 0.03) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\rho_{\text{theor}} = (1.172 \pm 0.004) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Die Intensitäten wurden mit Hilfe des Weissenberg-Äquiklinationsverfahrens mit CuK $_{\alpha}$ - und MoK $_{\alpha}$ -Strahlung fotografisch registriert, fotometrisch vermessen und mit Lorentz- und Polarisationsfaktor korregiert. Im Falle der MoK $_{\alpha}$ -Strahlung ($\mu = 3.7 \text{ cm}^{-1}$) konnte eine Absorptionskorrektur vernachlässigt werden. Für die mit Cu-Strahlung gewonnenen Werte ($\mu = 30.0 \text{ cm}^{-1}$) wäre eine solche Korrektur erforderlich gewesen, war aber aufgrund der unregelmässigen Kristallgestalt und der Tatsache, dass verschiedene Kristallexemplare hatten verwendet werden müssen, praktisch nicht durchführbar. Eine weitere Schwierigkeit ergab sich dadurch, dass durch thermische Unruhe im Kristall selbst im Falle der Cu-Strahlung nicht die gesamte Ausbreitungskugel erfassbar war, ($\sin \theta_{\text{max}}/\lambda = 0.42$), so dass nur etwa 1000 unabhängige Reflexe vermessen werden konnten. Die Auflösung der damit berechneten dreidimensionalen Pattersonfunktion war entsprechend schlecht. Es wurden deshalb zusätzliche Aufnahmen bei tiefen Temperaturen (etwa 110 K) durchgeführt³, wodurch sich die Zahl der messbaren Reflexe auf ca. 1700 erhöhte.

Zur Deutung der Pattersonfunktion wurde das Faltmolekülverfahren^{4,5} verwendet*, wobei das Programm für eine andere Rechenmaschine (CDC 1604) umgeschrieben wurde; ausserdem wurden symmetriebedingte Minimumfunktionen³ nach eigenen Programmen berechnet. Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate in Blockdiagonalnäherung nach NRC-Programmen verfeinert⁶, zunächst mit isotroper, dann mit anisotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren. Der abschliessende lineare R-Wert für 930 Reflexe (Strukturfaktoren bei Normaltemperatur) betrug 17.2%.

In Tabelle 1 sind ausser den relativen Atomkoordinaten nur die isotropen Temperaturfaktoren angegeben, da die analogen anisotropen Grössen durch die nicht korrigierte Absorption und den nicht exakt durchführbaren Angleich der Aufnahmen von verschiedenen Kristallexemplaren stärker verfälscht sind und nicht nur den Einfluss der Schwingungen beinhalten und da ferner im Falle der anisotropen Verfeinerung das Gleichungssystem der Least-Squares-Rechnungen nur knapp

* Wir danken Herrn Dr. R. Huber (München) für das Überlassen des Faltmolekülprogramms.

TABELLE 1

RELATIVE ATOMKOORDINATEN UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN

	x/a	y/b	z/c	B_{iso} (Å ²)
Cr	0.0000(0)	0.0000(0)	0.2500(0)	2.3(0.4)
Na-1	0.1028(12)	0.2243(22)	0.3542(11)	3.8(0.8)
Na-2	-0.0889(13)	-0.2003(24)	0.1682(12)	4.3(0.8)
C-1,1	0.0903(28)	0.0899(56)	0.2469(25)	1.9(1.5)
C-1,2	0.0987(34)	0.1954(66)	0.2097(34)	4.7(2.2)
C-1,3	0.1613(38)	0.2642(78)	0.2126(35)	4.7(2.7)
C-1,4	0.2171(31)	0.2242(69)	0.2502(34)	4.3(2.5)
C-1,5	0.2131(36)	0.1000(67)	0.2834(36)	6.2(2.6)
C-1,6	0.1498(33)	0.0362(54)	0.2828(32)	4.6(2.4)
C-2,1	-0.0614(30)	0.0570(81)	0.1743(30)	1.2(1.5)
C-2,2	-0.1133(32)	0.1313(69)	0.1936(32)	5.2(2.4)
C-2,3	-0.1568(34)	0.1829(73)	0.1470(37)	5.1(2.6)
C-2,4	-0.1409(35)	0.1685(71)	0.0880(32)	5.8(2.3)
C-2,5	-0.0924(44)	0.0908(98)	0.0645(42)	8.5(3.2)
C-2,6	-0.0490(40)	0.0420(80)	0.1125(39)	7.5(2.7)
C-3,1	-0.0554(31)	-0.1148(59)	0.3017(29)	2.8(1.9)
C-3,2	-0.0225(31)	-0.2006(55)	0.3474(27)	3.3(2.3)
C-3,3	-0.0520(38)	-0.2772(67)	0.3941(35)	6.2(2.7)
C-3,4	-0.1242(40)	-0.2739(66)	0.3881(33)	7.0(2.8)
C-3,5	-0.1581(35)	-0.2034(77)	0.3472(35)	5.9(2.9)
C-3,6	-0.1266(38)	-0.1212(74)	0.3014(38)	6.1(2.8)
C-4,1	0.0483(29)	-0.1578(62)	0.1983(31)	3.2(2.1)
C-4,2	0.0365(33)	-0.2926(66)	0.2139(32)	4.6(2.6)
C-4,3	0.0694(40)	-0.3903(78)	0.1881(37)	7.4(2.9)
C-4,4	0.1096(39)	-0.3630(82)	0.1368(40)	7.2(2.7)
C-4,5	0.1253(38)	-0.2324(72)	0.1210(35)	5.1(2.5)
C-4,6	0.0870(34)	-0.1326(63)	0.1480(31)	3.5(2.0)
C-5,1	-0.0169(31)	0.1438(64)	0.3181(30)	3.1(2.0)
C-5,2	-0.0278(35)	0.2628(67)	0.2960(31)	6.0(2.5)
C-5,3	-0.0344(31)	0.3793(65)	0.3406(29)	3.9(2.3)
C-5,4	-0.0301(35)	0.3633(60)	0.4045(35)	4.9(2.6)
C-5,5	-0.0265(43)	0.2278(96)	0.4278(39)	6.9(2.8)
C-5,6	-0.0178(37)	0.1265(61)	0.3850(35)	5.4(2.6)
O-11,1	0.1535(25)	0.1208(53)	0.4471(24)	5.0(3.7)
C-11,2	0.2120(45)	0.1580(88)	0.4696(41)	10.6(6.1)
C-11,3	0.2423(51)	0.0408(89)	0.4987(46)	16.3(7.5)
C-11,4	0.1145(65)	0.0317(144)	0.4711(60)	7.2(5.6)
C-11,5	0.1575(52)	-0.0442(98)	0.5072(55)	8.5(6.0)
O-12,1	0.1451(26)	0.4280(45)	0.3852(21)	6.6(3.3)
C-12,2	0.1950(43)	0.4893(97)	0.3537(42)	12.2(7.0)
C-12,3	0.1390(50)	0.5403(122)	0.3160(46)	9.6(7.1)
C-12,4	0.1446(48)	0.5042(99)	0.4448(41)	7.8(5.2)
C-12,5	0.2056(52)	0.5563(91)	0.4629(49)	9.6(6.3)
O-13,1	-0.2132(36)	-0.2767(61)	0.1643(32)	8.8(4.3)
C-13,2	-0.2343(51)	-0.1415(94)	0.1380(46)	6.7(5.0)
C-13,3	-0.2892(45)	-0.1954(92)	0.1485(44)	14.6(7.5)
C-13,4	-0.2020(49)	-0.3734(99)	0.1956(46)	12.8(7.6)
C-13,5	-0.1559(52)	-0.4512(89)	0.2348(49)	17.6(7.6)
O-14,1	-0.0903(30)	-0.2588(66)	0.0645(27)	6.4(3.6)
C-14,2	-0.1441(59)	-0.2015(119)	0.0409(51)	9.0(6.5)
C-14,3	-0.1350(54)	-0.2733(119)	-0.0228(53)	15.1(7.3)
C-14,4	-0.0502(49)	-0.3073(97)	0.0269(49)	13.2(7.2)
C-14,5	-0.0658(58)	-0.3192(94)	-0.0412(48)	17.2(6.5)

zweifach überstimmt ist. (930 Reflexen stehen 159 Orts- und 318 Schwingungsparameter gegenüber!)

Die Struktur bei tiefen Temperaturen wurde nicht so weit verfeinert, da die gemessenen Intensitäten durch zusätzliche Aufnahme- und Auswerteschwierigkeiten nicht so zuverlässig erschienen⁷. Die folgende Strukturdiskussion bezieht sich daher im allgemeinen nur auf die Ergebnisse der Messungen bei Normaltemperatur.

(b) Spektroskopische Untersuchungen

Die sichtbaren Absorptions- und Reflexionspektren wurden mit dem Specord-UV-Vis bzw. dem VSU2 und VSU1 mit Reflexionsansatz der Firma VEB Carl Zeiss Jena im Bereich von 10,000 bis 29,000 cm^{-1} aufgenommen.

Die Substanz wurde in einer Box unter Argonatmosphäre präpariert und luftdicht in den Küvetten ($5.2 \cdot 10^{-3}$ m und $1.6 \cdot 10^{-3}$ m in THF; $d = 0.1$ cm) bzw. im Falle der Reflexionspektren auch unter anaerober Atmosphäre vermessen. Bei den Reflexionspektren diente ausgeglühtes BaSO_4 als Verdünnungsmittel und Weissstandard.

Die erhaltenen Spektren (siehe Fig. 1) zeigen qualitativ das gleiche Bild, woraus mit einiger Wahrscheinlichkeit die im Festkörper bekannten Koordinationsverhältnisse auch für die gelöste Substanz übertragen werden können.

Die einzige eindeutig beobachtbare Bande liegt im Absorptionsspektrum bei $15,500 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon_M \sim 95$) und im Reflexionsspektrum bei $15,000 \text{ cm}^{-1}$. Schon ab

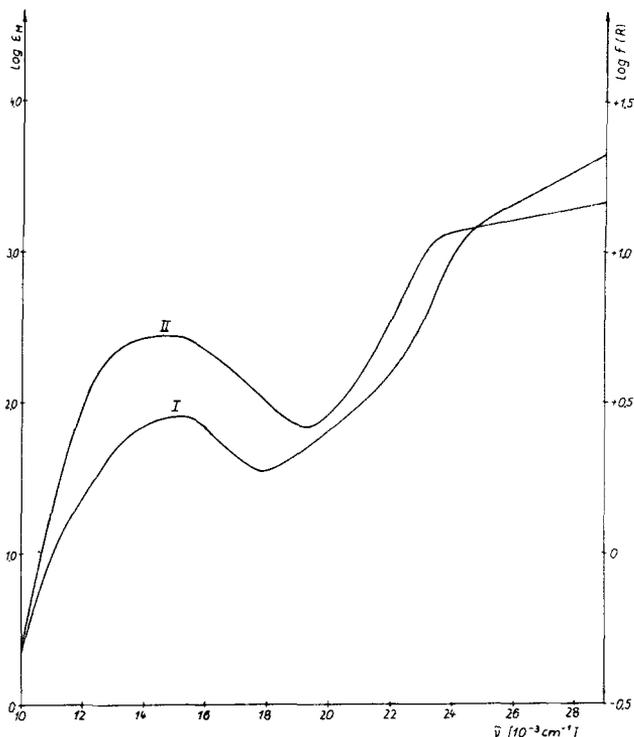
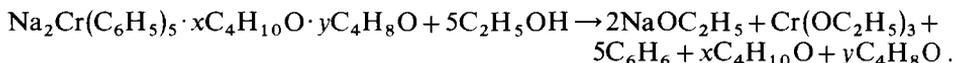


Fig. 1. Elektronenspektrum von $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot 4\text{Ac}$. Kurve I in THF; Kurve II in Reflexion.

19,000 cm^{-1} wird das Spektrum durch zunehmend starke Absorptionen beeinflusst, die kaum allein von $d-d$ -Übergängen stammen sollten, sondern von Charge-Transfer-Übergängen der d -Elektronen des Chrom in π^* -Orbitale der Phenylliganden und $\pi-\pi^*$ -Übergängen innerhalb der Phenylgruppen herrührten. Sie überdecken alle weiteren theoretisch zu erwartenden⁸ $d-d$ -Banden. Wenig ausgeprägte Schultern deuten sich in Absorption bei ca. 24,500 cm^{-1} ($\epsilon_M \sim 1300$) und in Reflexionen bei ca. 24,000 cm^{-1} an. Da die $d-d$ -Banden nur unvollständig beobachtbar sind, wird jede Zuordnung problematisch. Andererseits ergibt sich keine eindeutige direkte Aussage über die Koordinationszahl 5, da oktaedrische Komplexe im gleichen Bereich auch zwei Banden zeigen. Beispielsweise liegen diese für das sechsfache koordinierte (vgl. Ref. 9) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CrCl}_2 \cdot 3 \text{ THF}$ bei 15,300 cm^{-1} ($\epsilon_M \sim 21$) und 22,100 cm^{-1} ($\epsilon_M \sim 68$), während die intensiven Charge-Transfer-Banden erst oberhalb 25,000 cm^{-1} stärker zur Geltung kommen². Die höhere Intensität der kurzwelligeren Bande deutet an, dass die Ausläufer intensiver CT-Banden bis ca. 20,000 cm^{-1} reichen. Es ist daher verständlich, dass bei Vorhandensein von 5 Phenylgruppen die Intensität der CT-Banden entsprechend steigt und diese damit schon bei tieferen Wellenzahlen bestimmend für die Gesamtabsorption werden.

(c) Hydrolytischer Abbau

In einer geschlossenen Zweischenkelapparatur wurden bekannte Mengen Substanz und absolutes Äthanol im Vakuum reagieren lassen und Benzol, Diäthyläther und THF durch Kühlung mit flüssigem N_2 zusammen mit dem überschüssigen Alkohol vollständig abdestilliert. Dabei verläuft die solvolytische Zersetzung der Substanz mit Äthanol nach folgender Gleichung:



Das Destillat wurde gewogen, um die Gewichtszunahme zu ermitteln, und anschließend gaschromatografisch (GCHF 18.3 der Firma Giede, Berlin; 10% Diglycerin auf Diaphorit, $T = 52^\circ\text{C}$, Trägergas H_2) das Verhältnis der Bestandteile ermittelt. Die gleich 5 gesetzte Benzolmenge diente als innerer Standard. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

TABELLE 2

Einwaage $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ $\cdot x\text{Ae} \cdot y\text{THF}^a$ (g)	Gewichtszunahme (g)			$\text{C}_6\text{H}_6/x/y$	$x+y$
	$x+y=3$	$x+y=4$			
		Ber.	Ber.		
1.5497 ^b	0.8509 (A)	0.9174 (B)	0.9404 (102.5% von B)	5/1.36/2.70	4.06
1.3286 ^c	0.5795 (A)	0.7865 (B)	0.6025 (104.0% von A)	5/0.35/2.70	3.05

^a Die Substanz wurde nach der Präparation¹ einmal aus Diäthyläther umkristallisiert; Ae = $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, THF = $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. ^b Grobkristalline Substanz, durch Überleiten von Argon getrocknet. ^c Feinkristalline Substanz, 2 Stunden an der Ölpumpe getrocknet.

TABELLE 3

Cr-Na-, Cr-C- UND Cr-O-ABSTÄNDE

	d (Å)		d (Å)
Cr-Na-1	3.73(2)	Cr-C-1.2	3.02(7)
Cr-Na-2	3.18(2)	Cr-C-1.6	3.09(7)
Cr-C-1,1	2.06(6)	Cr-C-2.2	2.86(7)
Cr-C-2,1	2.03(6)	Cr-C-2.6	3.00(7)
Cr-C-3,1	2.01(6)	Cr-C-3.2	2.97(6)
Cr-C-4,1	2.22(7)	Cr-C-3.6	3.12(7)
Cr-C-5,1	2.12(7)	Cr-C-4.2	3.24(7)
Cr-O-11,1	5.13(7)	Cr-C-4.6	3.17(6)
Cr-O-12,1	5.95(8)	Cr-C-5.2	2.98(7)
Cr-O-13,1	5.40(8)	Cr-C-5.6	3.15(7)
Cr-O-14,1	4.96(7)		

TABELLE 4

EINIGE WINKEL ($^{\circ}$) C-Cr-C ($\sigma=2\dots3^{\circ}$) UND Cr-C-C ($\sigma=4^{\circ}$)

C-1,1-Cr-C-2,1	111	C-3,1-Cr-C-5,1	86
C-1,1-Cr-C-3,1	145	C-4,1-Cr-C-5,1	161
C-2,1-Cr-C-3,1	104		
C-1,1-Cr-C-4,1	85	Cr-C-1,1-C-1,4	176
C-2,1-Cr-C-4,1	97	Cr-C-2,1-C-2,4	172
C-3,1-Cr-C-4,1	94	Cr-C-3,1-C-3,4	173
C-1,1-Cr-C-5,1	84	Cr-C-4,1-C-4,4	179
C-2,1-Cr-C-5,1	102	Cr-C-5,1-C-5,4	170

Die gravimetrische und gaschromatographische Auswertung zeigte, dass die koordinierte Gesamtäthermenge je nach Trocknung und Kristallgröße zwischen 3 und 4 schwanken kann und Diäthyläther und Tetrahydrofuran sich gegenseitig in weiten Grenzen vertreten können. Wiederholtes Umkristallisieren aus Diäthyläther führt zu THF-ärmeren Produkten. Die zur röntgenografischen Strukturbestimmung verwendete Substanz war nach der Isolierung sechsmal aus reinem Diäthyläther umkristallisiert worden und enthielt trotzdem noch 1 Mol THF neben 3 Mol Diäthyläther, also ein Hinweis auf die bevorzugte Koordination des ersteren, das bei der Präparation nur durch die Verwendung von $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ als Ausgangsprodukt in den Reaktionsansatz geraten war. Eine Probe der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot 1.3 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot 2.7 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ergab bei der magnetischen Messung ($T = 17.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$) $\chi_{\text{Mol}}^{\text{kor.}} = 6341.9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ entsprechend $\mu_{\text{eff}} = 3.86 \text{ B.M.}$

STRUKTURDISKUSSION

(a) Koordination um das Cr-Atom

Die röntgenographisch ermittelte Struktur ist in Fig. 2 dargestellt. Die im Text verwandte Numerierung der Atome ist Fig. 3 zu entnehmen, ausgewählte Abstände und Winkel enthalten Tabellen 3 und 4. Betrachtet man zunächst die Koor-

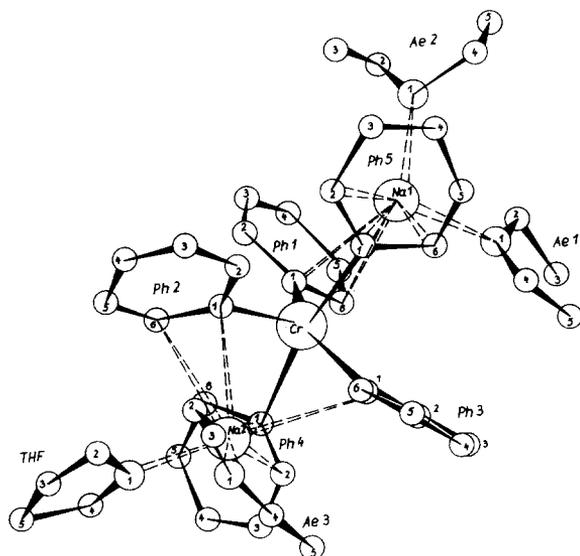


Fig. 2. Der Gesamtkomplex.

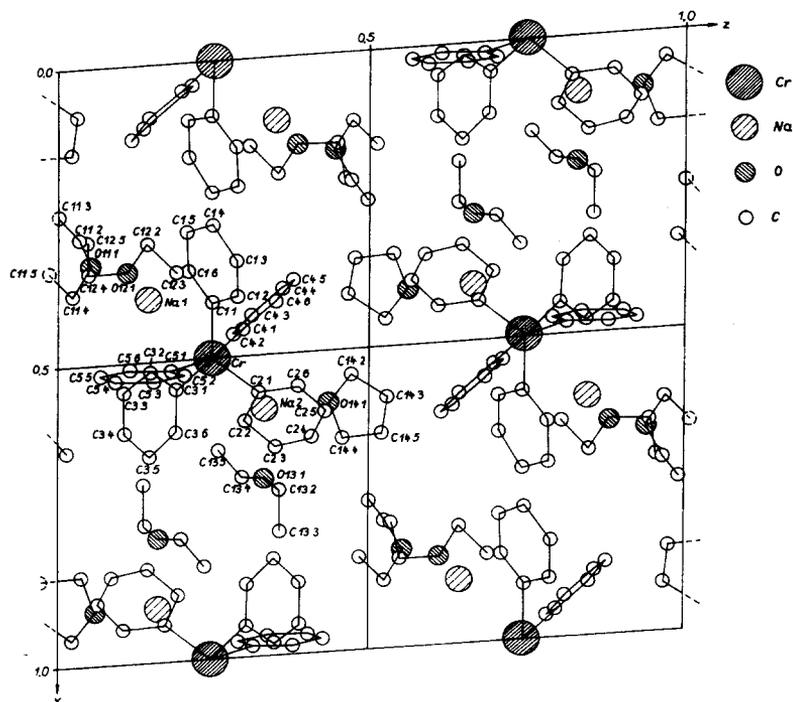


Fig. 3. Projektion der Elementarzelle auf (010).

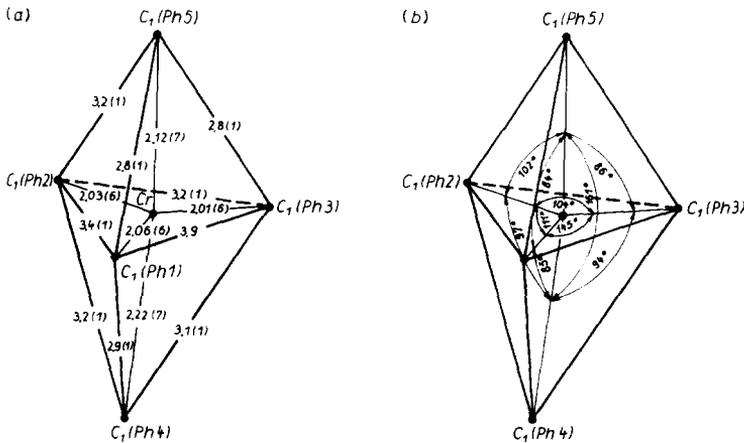


Fig. 4. Koordination um Cr. (a) Abstände in Å; (b) Winkel ($\sigma \approx 3^\circ$).

dination um das Zentralatom, so fällt auf, dass Chrom hier fünffach koordiniert vorliegt. Diese Koordinationszahl ist unseres Wissens bei Cr^{III} bisher erst einmal, von Fowles *et al.* beim Bis(trimethylamin)chromtrichlorid⁸, gefunden worden. Wie Fig. 4 zeigt, lässt sich das Koordinationspolyeder näherungsweise als trigonale Bipyramide auffassen. Es fällt auf, dass die axialen Cr–C-Abstände im Mittel um mehr als 0.1 Å länger sind als die entsprechenden äquatorialen Abstände. Wenn gleich der gefundene Längenunterschied nicht sehr signifikant erscheint, fügt er sich doch in das allgemeine Bild. Unterschiedliche Bindungslängen bei gleichen Liganden werden bei trigonalbipyramidalen Anordnungen häufig gefunden und sind bindungstheoretisch und geometrisch verständlich. Die unterschiedlichen Bindungen, die aufgrund der Cr–C-Abstände zu erwarten sind, könnten die Ursache für die Bildung von 1 Mol Diphenyl neben 3 Mol Jodbenzol bei der anaeroben Umsetzung mit Jod in Diäthyläther sein¹. Ausser dem einen längeren axialen Abstand Cr–C-4,1 (2.22 ± 0.07) Å sind die übrigen deutlich kürzer als der Cr–C-Abstand einer reinen σ -Bindung von 2.24 Å¹⁰, man wird also partielle Rückbindung annehmen müssen. Die äquatorialen Abstände stimmen innerhalb der Standardabweichungen gut mit dem Cr–C-Abstand im *p*-Tolylchromdichloridtris(tetrahydrofuranat) von 2.014 Å⁹ überein. Man sollte erwarten, dass die beiden axialen Abstände gleichberechtigt sind. Aufgrund der relativ grossen Fehler der Abstände muss man für Cr–C-4,1 auch keine Sonderstellung annehmen. Da aber die Bindungsrichtungen dieser zwei axial gebundenen Ringe nicht entgegengesetzt gleich sind, sondern um knapp 20° differieren, wäre es möglich, dass dieser Längenunterschied reell ist, da die Überlappung der π -Systeme in beiden Fällen unterschiedlich sein wird.

Die Verzerrungen des Koordinationspolyeders sind zum Teil auf die Sperrigkeit der Phenylliganden zurückzuführen, also durch die sterische Behinderung der äusseren C-Atome der Ringe verursacht (Tabelle 5). So führt der sehr kurze Abstand C-2,2–C-5,2 von 3.0 Å zur Aufweitung des Winkels C-2,1–Cr–C-5,1 auf 102°. Dieser Abstand ist ebenso wie die Abstände C-1,1–C-4,6 und C-3,1–C-5,6 (jeweils 3.1 Å) kleiner als der nebenvalente Gleichgewichtsabstand von 3.3 Å. Berechnet man die Lagen der röntgenographisch nicht lokalisierten Wasserstoffatome unter der An-

TABELLE 5

C-C-, C-H- UND H-H-ABSTÄNDE ZWISCHEN DEN PHENYLGRUPPEN ($\sigma_{C-C} = 0.08 \dots 0.09 \text{ \AA}$)

	$d(\text{Å})$		$d(\text{Å})$
C-1,1-C-2,1	3.35	C-1,1-H-4,6	2.73
C-1,1-C-3,1	3.88	C-1,2-H-5,6	2.84
C-1,1-C-4,1	2.88	C-2,1-H-5,2	2.81
C-1,1-C-5,1	2.77	C-2,2-H-3,6	2.72
C-2,1-C-3,1	3.20	C-2,2-H-5,2	2.43
C-2,1-C-4,1	3.17	H-2,2-C-5,1	2.47
C-2,1-C-5,1	3.20	H-2,6-C-4,1	2.79
C-3,1-C-4,1	3.14	H-2,6-C-6,6	2.45
C-3,1-C-5,1	2.83	C-3,1-H-5,6	2.71
C-4,1-C-5,1	4.29	C-3,2-H-5,6	2.68
C-1,1-C-4,6	3.10		
C-1,2-C-5,2	3.31	H-1,2-H-5,2	2.22
C-1,6-C-4,1	3.31	H-1,6-H-3,2	2.86
C-2,2-C-5,2	2.99	H-2,2-H-3,6	2.39
C-2,5-C-4,6	3.34	H-2,2-H-5,2	2.26
C-3,1-C-5,6	3.12	H-2,6-H-4,6	2.17
C-3,1-C-4,2	3.27	H-3,2-H-5,6	2.79
C-3,2-C-4,2	3.24	H-3,2-H-4,2	2.43

nahme, dass sie in der Ringebene liegen ($d_{C-H} = 1.1 \text{ \AA}$), so ergeben sich, wie Tabelle 5 zeigt, auch hier teilweise Abstände, die unter der Summe der van der Waals-Radien liegen, so dass man eventuell annehmen muss, dass einige H-Atome aus der Ringebene herausgekippt sind. Die gefundenen Abweichungen von der Idealsymmetrie sind aber nicht allein die Folgen eines Gleichgewichts, das sich aufgrund der gegenseitigen Behinderung der Ringe einstellt. So ist die Aufweitung des Winkels C-1,1-Cr-C-3,1 auf 145° nicht durch sterische Behinderung zu erklären. Sie stellt die wesentlichste Störung der eigentlich bei $d_{z^2} sp^3$ -Hybriden zu erwartenden Symmetrie D_{3h} des Ligandenfeldes dar. Eine analoge Erscheinung wird beim Bis(trimethylamin)chromtrichlorid beobachtet, bei dem in der Äquatorebene Abweichungen um 8.4° von der trigonalen Symmetrie auftreten, obwohl sich die Liganden gegenseitig nicht behindern. Von Fowles *et al.*⁸ wird diese Störung auf den Jahn-Teller-Effekt zurückgeführt, der für Cr^{III} im D_{3h} -Ligandenfeld zu erwarten ist, da der Grundzustand $^4E'$ zweifach entartet ist.

Die vorhandene Mikrosymmetrie ist also nicht durch D_{3h} , sondern bei Berücksichtigung der Standardabweichungen durch C_{2v} beschreibbar. C_{2v} ist ebenfalls eine Untersymmetrie zu C_{4v} , der zweiten möglichen regelmässigen Anordnung bei Fünferkoordination, d.h., ausgehend von der Mikrosymmetrie liesse sich die Struktur auch durch Verzerrung einer quadratischen Pyramide erklären. Dass die Beschreibung der Struktur als trigonale Bipyramide tatsächlich etwas willkürlich ist, wird bei den Ergebnissen aus den Tieftemperaturmessungen deutlich, bei denen leicht veränderte Cr-C-Abstände gefunden wurden. Zwar sind diese Werte, wie oben bereits erwähnt, nicht so zuverlässig, sind aber in diesem Zusammenhang doch interessant, da der eine bisher als axial interpretierte Abstand Chrom-Phenyl-5 in der Tieftemperaturstruktur mit einer Länge von $2.03 \pm 0.07 \text{ \AA}$ erscheint, sich damit also von den äquatorialen Abständen nicht mehr unterscheidet, während der bisher äquatoriale Ab-

stand Chrom-Phenyl-2 stark verkürzt mit $1.90 \pm 0.07 \text{ \AA}$ auftritt und somit eine Sonderstellung einnehmen könnte, die ihm als Achse einer quadratischen Pyramide zukäme. (Damit nicht erklärbar ist allerdings der auch hier besonders lange Abstand Chrom-Phenyl 4!) Fig. 2 lässt beide Betrachtungsweisen zu; winkelmässig erfordert eine quadratisch-pyramidale Anordnung mit Chrom-Phenyl-2 als Achse keine grösseren Verzerrungen als die trigonal-bipyramidale Konfiguration mit der in Fig. 4 eingezeichneten Achse. Allein die Unterschiede in den Cr-C-Abständen sprechen eventuell für die letztgenannte Anordnung. Die hier gefundenen Zwischenstellung zwischen D_{3h} und C_{4v} ist aber bei fünffach koordinierten Übergangsmetallkomplexen sehr häufig¹¹ und resultiert daraus, dass D_{3h} zwar elektrostatisch, C_{4v} jedoch aufgrund der grösseren Ligandenfeldstabilisierungsenergie bevorzugt ist.

(b) Koordination um Natrium

Die Natriumatome bilden mit Chrom eine lineare Anordnung. Dabei ist jedes Natriumatom näherungsweise verzerrt tetraedrisch umgeben von je zwei Sauerstoffatomen der Äther und je zwei Phenylgruppen (siehe Tabelle 6 und Tabelle 7). Die Na-C-Abstände ($2.6\text{--}2.8 \text{ \AA}$) sind zwar recht gross, wenn man jedoch den relativ grossen Atomradius des Natriums (1.90 \AA) berücksichtigt, wird man auch hierfür stärkere Wechselwirkungen annehmen. Vergleichsweise sind die Li-C-Abstände in LiCH_3 ¹², $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^{13}$ und $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{C}_4\text{H}_8)_4 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}^{14}$ entsprechend ihren Ionen- oder Atomradiendifferenzen ($r_{\text{Na}} - r_{\text{Li}} = 0.2\text{--}0.35 \text{ \AA}$) kleiner.

TABELLE 6

ABSTÄNDE ZU DEN Na-ATOMEN MIT $d < 3 \text{ \AA}$ ($\sigma = 0.06\text{--}0.08 \text{ \AA}$)

	$d(\text{Å})$		$d(\text{Å})$
Na-1-C-1,1	2.64	Na-2-C-2,1	2.75
Na-1-C-1,6	2.68	Na-2-C-2,6	2.92
Na-1-C-5,1	2.63	Na-2-C-3,1	2.95
Na-1-C-5,2	2.86	Na-2-C-4,1	2.84
Na-1-C-5,6	2.77	Na-2-C-4,2	2.82
Na-1-O-11,1	2.39	Na-2-O-13,1	2.63
Na-1-O-12,1	2.37	Na-2-O-14,1	2.24

TABELLE 7

EINIGE WINKEL ($^\circ$) ZWISCHEN DEN NÄCHSTEN NACHBARN DER Na-ATOME ($\sigma = 2\text{--}3^\circ$)

C-1,1-Na-1-C-5,1	65	C-3,1-Na-2-O-13,1	106
C-1,1-Na-1-O-11,1	116	C-3,1-Na-2-O-14,1	166
C-1,1-Na-1-O-12,1	137	C-4,1-Na-2-C-2,1	69
C-5,1-Na-1-O-11,1	115	C-4,1-Na-2-O-13,1	165
C-5,1-Na-1-O-12,1	132	C-4,1-Na-2-O-14,1	102
O-11,1-Na-1-O-12,1	93	C-2,1-Na-2-O-13,1	118
C-3,1-Na-2-C-4,1	65	C-2,1-Na-2-O-14,1	108
C-3,1-Na-2-C-2,1	68	O-13,1-Na-2-O-14,1	88

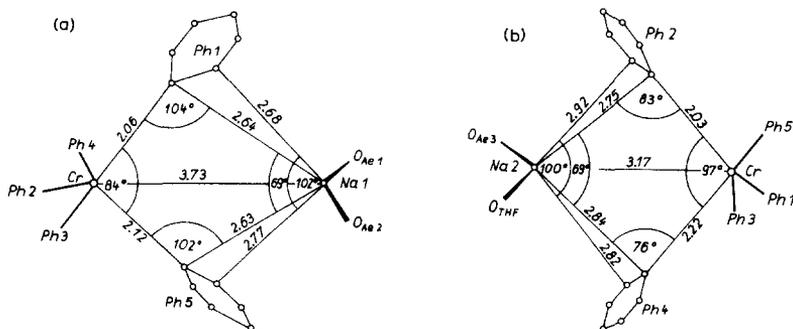


Fig. 5. Die Verknüpfung zwischen Cr und Na. (a) Cr–Na-1; (b) Cr–Na-2.

Daher kann man diesen Komplex auch als über Phenylgruppen verbrückte Dreikernstruktur auffassen. In Fig. 5 sind die Koordinationssphären der beiden Natrium-atome getrennt dargestellt worden, da die Ebenen der Brückenpaare ungünstig zueinander geneigt sind.

Zur Erklärung der Natrium–Phenyl-Wechselwirkung gibt es verschiedene Betrachtungsweisen. Abgesehen von der mit Sicherheit zu berücksichtigenden ionogenen Grenzstruktur wird man auch kovalente Anteile mit in Rechnung setzen können in Form von Dreizentrenorbitalen (Cr, C-1, Na) in Analogie zu Phenylbrücken, wie sie im Triphenylaluminium gefunden worden sind. Die von Malone und McDonald¹⁵ angegebenen Abstände für Aluminium–Phenylbrücken stimmen bei Berücksichtigung der anderen Atomradien mit einem Teil der hier gefundenen Metall–Brücken-Abstände gut überein. Von Atwood und Stucky¹⁶ wurden einige typische Merkmale von im Vergleich mit Triphenylaluminium ähnlich aufgebauten Elektronenmangelverbindungen zusammengestellt. Danach sollte der Winkel Metall–Brückenkohlenstoff–Metall unter 80° und der Metall–Metall-Abstand zwischen der Summe der Kovalenz- und der der Atomradien liegen. Das ist hier nur im Falle der Brücken Cr–Na-2 näherungsweise erfüllt, und man könnte versuchen, die Aufweitung des Abstandes Cr–C-4,1 als Beweis für das Vorliegen einer Dreizentrenbindung zu deuten.

Da die anderen Cr–C-Abstände gleich denen sind, wie sie zu nicht als Brücken fungierenden Phenylliganden gefunden werden⁹, sollte man hier eine andere Erklärung suchen. Sie wäre eventuell darin zu sehen, dass die Abstände der zwei zum Natrium nächsten Kohlenstoffatome der Phenylgruppen jeweils etwa untereinander gleich sind. Das deutet auf ähnliche Bindungsverhältnisse hin, wie sie von Taylor *et al.*¹⁷ zur Erklärung der Metall–Kohlenstoffabstände im Bis(*m*-xylen)silberperchlorat benutzt werden, also auf eine Wechselwirkung der Kohlenstoff- π -Systeme mit den unbesetzten Orbitalen der Metallionen. (Wenn auch der Vergleich eines Hauptgruppenelements mit einem Übergangsmetall in dieser Hinsicht nicht unbedenklich ist, so zeigt doch gerade Ag^+ mit seiner abgeschlossenen *d*-Schale eine dem Na^+ verwandte Elektronenstruktur.)

Über eventuell daraus abzuleitende Aufweitungen einzelner Bindungen oder Winkel innerhalb der Phenylgruppen können keine signifikanten Aussagen gemacht werden, da die Standardabweichungen zu gross waren.

Die hier allein aufgrund der gefundenen Abstände etwas spekulativ diskutierten Brücken zwischen Cr und Na haben Analogien auch in anderen chromorganischen

Komplexen. So lassen sich die Verknüpfung zwischen Cr und Li, die kurzen Cr–Li- sowie die Li–C-Abstände im Lithiumtetramethylchromat¹⁵ und im Lithium-bistetramethylenochromat¹⁴ ähnlich interpretieren. Wie Tabelle 6 zeigt, werden für die Abstände zwischen Natrium- und Sauerstoffatomen unterschiedliche Längen gefunden. Die Abstände zum Atom Na-1 sind zwar innerhalb der Standardabweichungen gleich und entsprechen mit 2.37 Å bzw. 2.39 Å recht gut den in Natrium-oxiden und -carbonaten gefundenen Na–O-Abständen. Die Entfernung des THF-Sauerstoffes ist mit 2.24 Å deutlich kürzer, ist aber analog den Metall–Sauerstoff-Abständen der Tetrahydrofuranate beispielsweise des Berylliums¹⁸ und Magnesiums¹⁹. Ein ebenso kurzer Na–O-Abstand wurde von Weiss und Bucher²⁰ im Natriumacetylidiolat gefunden die hierfür zusätzliche kovalente Bindungsanteile diskutierten. Dass THF fester als Diäthyläther gebunden ist, wird aufgrund seiner grösseren Donorstärke verständlich. Das scheint sich auf die Bindung zum dritten Äthermolekül lockernd auszuwirken (Na-2–O_{Ae-3}: 2.63 Å), wodurch die leichte Bildung eines Trisolvatkomplexes bei scharfer Trocknung im Vakuum verständlich wird. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse zeigen, dass sich die Abspaltung der Solvensmoleküle bei unterschiedlichen Temperaturen während des thermischen Abbaues zwanglos aus der differierenden Bindungsfestigkeit von Diäthyläther und Tetrahydrofuran am Natrium erklären lässt und nicht die Koordination eines Teils des Äthers am Chrom dafür verantwortlich ist. Die Koordinationsverhältnisse sind durch die Formulierung Ae₂Na[Cr(C₆H₅)₅]NaAe₂ zu beschreiben, wobei Ae teils Diäthyläther, teils THF darstellen kann. Für das durch Umsetzung mit α,α' -Dipyridyl erhaltene olivgrüne Addukt¹ ist damit eine analoge Formulierung (dipy)Na[Cr(C₆H₅)₅]Na(dipy) sehr wahrscheinlich.

TABELLE 8

KÜRZESTE ABSTÄNDE ZWISCHEN VERSCHIEDENEN TEILMOLEKÜLEN ($\sigma=0.1\dots 0.2$ Å)

	<i>d</i> (Å)		<i>d</i> (Å)
O-11,1–O-12,1	3.5	C-2,6–O-14,1	3.3
O-13,1–O-14,1	3.4	C-2,5–C-14,2	3.3
C-5,6–C-11,4	3.3	C-14,2–C-13,2	3.0
C-2,6–C-14,2	3.4	C-14,2–O-13,1	3.1

TABELLE 9

KURZE INTERMOLEKULARE ABSTÄNDE ($\sigma=0.1\dots 0.2$ Å)

	<i>d</i> (Å)		<i>d</i> (Å)
C-14,5–C-1,2	3.8	C-13,3–C-5,3	3.7
C-11,5–C-5,6	3.7	C-13,3–C-5,4	3.8
C-11,2–C-3,4	3.8	C-14,2–C-12,5	3.6
C-12,2–C-1,4	3.8	C-13,2–C-12,5	3.9
C-12,3–C-1,4	3.8	C-14,5–C-11,3	3.7
C-12,2–C-1,5	3.7	C-3,3–C-5,3	3.8
C-12,3–C-1,5	3.8	C-13,5–C-5,3	3.6
C-13,3–C-13,5	3.7	C-3,3–C-5,4	3.8

Die Abstände und Winkel innerhalb der Liganden und Äthermoleküle sind hier nicht gesondert aufgeführt worden, da sie innerhalb der Standardabweichungen von bekannten Literaturwerten nicht signifikant abweichen. Auch die Ebenheit der Phenylgruppen ist innerhalb der Standardabweichungen gegeben.

Die Komplexe sind im Kristallgitter so angeordnet, dass ihre Schwerpunkte, die Chromatome, näherungsweise ein hexagonal-primitives Gitter bilden mit Cr-Cr-Abständen zwischen 10 und 11 Å. Die kürzesten zwischenmolekularen Abstände liegen bei 3.6 Å. Man wird für den Zusammenhalt der Komplexmoleküle also nur von der Waals-Wechselwirkungen annehmen können.

LITERATUR

- 1 F. Hein, B. Heyn und K. Schmiedeknecht, *Monatsber. Deutsch. Akad. Wiss.*, 2 (1960) 552; F. Hein und K. Schmiedeknecht, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 454.
- 2 G. Marx, Dissertation, Jena, 1968.
- 3 E. Müller, *W.Z. Jena, Math.-Nat. R.*, 20 (1971) 115.
- 4 W. Hoppe, *Z. Elektrochem.*, 61 (1957) 1076.
- 5 R. Huber, *Acta Crystallogr.*, 19 (1965) 353.
- 6 F. R. Ahmed, S. R. Hall, M. E. Pippy und C. P. Saunderson, *NRC Crystallographic Programs for the IBM/360*, National Research Council, Ottawa, Canada.
- 7 E. Müller, Dissertation, Jena, 1969.
- 8 G. W. A. Fowles und P. T. Greene, *Chem. Commun.*, (1966) 784; G. W. A. Fowles, P. T. Greene und J. S. Wood *Chem. Commun.*, (1967) 971.
- 9 J. J. Daly und R. P. A. Sneed, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 736.
- 10 O. S. Mills und A. D. Redhous, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 642.
- 11 L. Sacconi, *Pure Appl. Chem.*, 17 (1968) 95.
- 12 E. Weiss und E. A. C. Lucken, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 197.
- 13 J. Krausse, G. Marx und G. Schödl, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 159.
- 14 J. Krausse und G. Schödl, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 59.
- 15 J. F. Malone und W. S. McDonald, *Chem. Commun.*, (1967) 444.
- 16 J. L. Atwood und G. B. Stucky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2538.
- 17 I. F. Taylor, J. E. A. Hall und E. L. Amma, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5745.
- 18 N. J. Turowa, K. N. Ssamenko und A. W. Nowosselowa, *J. Anorg. Chem. (UdSSR)*, 8 (1963) 882.
- 19 W. Zeil und J. Winter, *Tagungsber. Chem. Ges. DDR*, 1954.
- 20 E. Weiss und W. Bucher, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 126.

J. Organometal. Chem., 44 (1972)