

UMSETZUNGEN VON NATRIUMPENTAPHENYLOCHROMAT(III) UND LITHIUMHEXAPHENYLOCHROMAT(III) MIT CHROMTRICHLORIDTRIS-TETRAHYDROFURANAT IN DIÄTHYLÄTHER: DARSTELLUNG VON $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Li}_2\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ UND CHROMAROMATEN-KOMPLEXEN

FRANZ HEIN UND KURT SCHMIEDEKNECHT

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

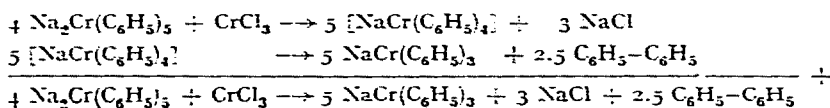
Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena (Deutschland)

(Eingegangen den 18. November 1965)

Die Verbindung $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{-Ae}] \cdot 2\text{Ae}^*$ wurde über die Zwischenstufe $\text{Na}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot x\text{Ae}$ durch Weiterreaktion mit $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}^*$ in Diäthyläther erhalten¹. Es schien daher bei Mehrzugabe von Chromchlorid der Übergang in tetraphenylkoordinierte Chrom(III)-verbindungen möglich.

Zu diesem Zwecke wurde reines $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{-Ae}] \cdot 2\text{Ae}$ mit $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ in Diäthyläther im Verhältnis 4:1 zur Reaktion gebracht. Hierbei verfärbte sich die blaugrüne Reaktionsmischung unter Auflösung der Chromhalogenidkomponente rotbraun und bei -15° liessen sich braunschwarze Kristalle isolieren. Nach dem Umkristallisieren aus Diäthyläther, wobei Kochsalz im erwarteten Ausmass zurückblieb, sprach die analytische Untersuchung für ein halogenidfreies Produkt der Zusammensetzung $\text{NaCr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 1,5\text{Ae}$. Es handelte sich demzufolge nicht um die erwartete Chrom(III)-verbindung, sondern um eine Natriumchrom(II)phenylverbindung. Die zweite Ladungsstufe des Chroms gab sich durch Bildung des violetten $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -Ions² bei der Reaktion mit 2,2'-Bipyridin, durch Bildung von Kalomel im Ausmass eines Reduktionsäquivalentes bei der Phenylgruppenbestimmung mit HgCl_2 in Tetrahydrofuran und durch die magnetischen Untersuchungen zu erkennen.

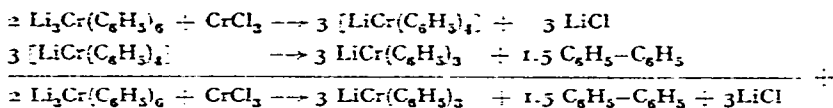
Diese Befunde und die Isolierung von Biphenyl aus dem Reaktionsansatz sprechen für folgende Bildungsgleichungen:



Um zu prüfen, inwieweit die hier beobachtete Reaktion eine Eigenart der Natriumchromorganoverbindung ist, wurde $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2,5\text{Ae}$ unter den gleichen Bedingungen im Verhältnis 2:1 mit $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ umgesetzt. Über die fast augenblicklich erscheinende blaugrüne Farbe des $\text{Li}_2\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot x\text{Ae}^3$ bildete sich auch hier unter vollständiger Auflösung der Ausgangsprodukte eine rotbraune Lösung, aus der durch Einengen in der Kälte feine braunschwarze Kristalle zu erhalten waren. Lithiumchlorid schied sich wegen der besseren Löslichkeit in Diäthyläther im Gegensatz zu

* Ae = Diäthyläther; THF = Tetrahydrofuran.

Kochsalz nicht ab. Die analytische Untersuchungen des mikroskopisch einheitlichen Produktes sprach für eine lithiumchloridhaltige Substanz der Zusammensetzung $\text{LiCr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 1.5\text{LiCl} \cdot \text{Ae}$. Eine halogenfreie Verbindung wurde erhalten, wenn die Reaktionsmutterlauge in der Kälte weitgehend eingengt und der Rückstand mit Benzol umgelöst wurde. Die Zusammensetzung war dann analog zur Natriumverbindung gleich $\text{LiCr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 1.5\text{Ae}$. Die Bildungsgleichungen lauten:



Die so erhaltene Lithiumchrom(II)phenylverbindung liess sich auch direkt aus 4 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ und 1 Mol $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ in Diäthyläther bei -15° darstellen.

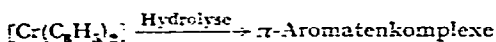
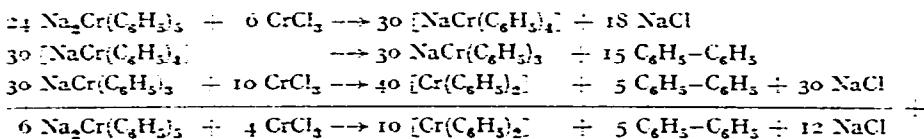
Die intermediär auftretenden Verbindungen vom Typ $\text{MCr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$) erwiesen sich hiernach in Diäthyläther als instabil und unterlagen einem reduktiven Zerfall in die genannten Chrom(II)-Verbindungen unter Oxydation eines Phenylanions zum Phenylradikal, welches sich zu Biphenyl dimerisierte.

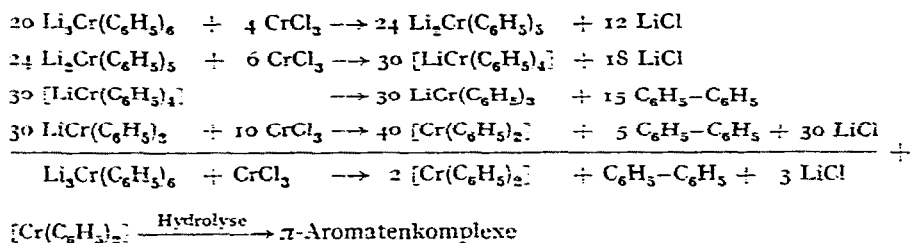
Derartige Reduktionen werden in der Metallorganochemie sehr häufig beobachtet. Erinnert sei nur an die Biphenylsynthese von Kharasch⁴, die Darstellung der Vanadin(II)-Verbindung $\text{Li}_4\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 3.5\text{Ae}$ aus $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ und LiC_6H_5 durch Kurras⁵ und ebenso an die Bildung der Verbindungen $\text{Li}_3\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_5)_7 \cdot 3\text{Ae}^6$, $\text{Li}_2\text{W}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 3\text{Ae}^7$ und $\text{Li}_2\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 3\text{Ae}^8$ mit vier- und dreiwertigem Zentralatom, obwohl von den Pentahalogeniden ausgegangen wurde. Auch die Entstehung von CrCl_2 aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CrCl}_2$ ⁹ oder aus $p\text{-(CH}_2)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CrCl}_2$ ¹⁰, ebenso die Bildung von TiCl_2 aus $(\text{CH}_3)_2\text{TiCl}_2$ ¹¹ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}$ aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ti}$ ¹² unter jeweiliger Kupplung der Organorreste zu Bibenzyl, N,N,N',N' -Tetramethylbenzidin, Äthan oder Biphenyl liefern hierfür beredete Beispiele.

Die Instabilität des Types $\text{MCr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ in Diäthyläther hat ihre Parallele im Triphenylchrom, das bekanntlich durch dieses Lösungsmittel ebenfalls zersetzt wird. Während letzteres eine Umwandlung in Aromatenkomplexe des ein- und nullwertigen Chroms erfährt, ist im ersten Falle die Fixierung der Chrom(II)-Stufe durch Alkali-phenyl und Äther besonders bemerkenswert.

Der Übergang in Aromatenkomplexe erfolgt erst bei thermischer Behandlung in Diäthyläther oder bei weiterer Umsetzung mit $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$. In allen Fällen wurden dann nach der Hydrolyse unter Luftzutritt papierchromatographisch¹³ Benzol-biphenyl- und Bisbiphenylchrom(I)-Verbindungen nachgewiesen.

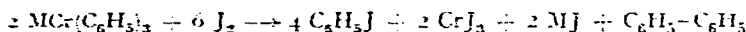
Die Umwandlung der maximal phenylierten Chrom(III)-Verbindungen in Aromatenkomplexe mit $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ in Diäthyläther erfolgt stufenweise über die beschriebenen Chrom(II)-Verbindungen entsprechend folgender Reaktionsgleichungen:





Als wahrscheinliche Zwischenstufe wurde hier Diphenylchrom angenommen, welches aber in Diäthyläther ebenfalls instabil ist und zu Aromatenkomplexen führt. Auch bei Verwendung stärker basischer Lösungsmittel konnte die Verbindung im Gegensatz zu den Substanzen vom Typ $\text{MCr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ¹⁴ von uns bisher nicht isoliert werden.

Die in reiner Form isolierten Alkalichrom(II)phenyle $\text{NaCr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 1.5 \text{ Ae}$, $\text{LiCr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 1.5 \text{ LiCl} \cdot \text{Ae}$ und $\text{LiCr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 1.5 \text{ Ae}$ sind von braunschwarzer Farbe, sehr gut löslich in Tetrahydrofuran, Dimethylglykoläther und Benzol, gut löslich in Diäthyläther. Aus der klaren benzolischen Lösung der chloridhaltigen Verbindung scheidet sich erst nach einiger Zeit weisses LiCl ab. Die genannten Substanzen sind pyrophor und ergeben bei der Hydrolyse blaue Chrom(II)salzlösungen unter Bildung von Benzol. Dieses Verhalten zusammen mit der quantitativen Entstehung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ bei der Reaktion mit Sublimat sprechen eindeutig für den σ -Charakter der Chrom-Kohlenstoff-Bindung. Die Reaktion mit Jod in Diäthyläther verläuft unter Verbrauch von 6 Äquivalenten nach folgender Gleichung:



Hiermit bestätigt sich erneut die schon beim $\text{Li}_2\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot 2.5 \text{ Ae}$ und $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot 3 \text{ Ae}$ ^{1,3} gemachte Erfahrung, dass die Phenylgruppen des Alkalimetalles Biphenyl und die des Chroms Jodbenzol ergeben. Für eine derartige Zuordnung gelten die in vorangegangenen Veröffentlichungen^{1,15} gemachten Einschränkungen. Der mit den Verbindungen durchgeführte Gilman-Test¹⁶ war positiv.

Die Untersuchungen an der magnetischen Waage führten zu folgenden reduzierten Momenten:

$$\begin{array}{ll}
 \text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 3 \text{ Ae} & Z_2^{289^\circ\text{K}} = -0.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g} \quad \mu_{\text{eff}} = 0.70 \text{ B. M.} \\
 \text{Li}_2\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 3 \text{ Ae} & Z_2^{211.7^\circ\text{K}} = -0.23 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g} \quad \mu_{\text{eff}} = 0.62 \text{ B. M.} \\
 \text{Li}_2\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 3 \text{ LiCl} \cdot 2 \text{ Ae} & Z_2^{290.6^\circ\text{K}} = 0.15 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g} \quad \mu_{\text{eff}} = 0.83 \text{ B. M.}
 \end{array}$$

Während für monomere Chrom(II)-Verbindungen magnetische Momente von 4.90 B. M. erwartet wurden, sprechen diese Werte für einen di- oder polymeren Aufbau unter Wechselwirkung der *d*-Orbitale der Zentralatome. Derartige reduzierte Momente wurden an vielen dimeren Chrom(II)alkanaten gefunden^{17,18,19}, für das Chrom(II)-acetat von verschiedenen Autoren theoretisch begründet^{20,21,22} und röntgenographisch²³ bestätigt. Analoge magnetische Verhältnisse wurden auch bei einer Reihe weiterer Chrom(II)-Organoverbindungen aus unserem Arbeitskreis festgestellt^{15,24-28}.

Zur Stützung der angedeuteten Vorstellungen war die Frage nach der Teilchengröße der dargestellten Verbindungen besonders interessant. Zu deren Ermittlung

wurden kryoskopische Molmassebestimmungen an der halogenidfreien Lithiumverbindung in Benzol ausgeführt, die eindeutig für einen dimeren Aufbau sprachen. Aus den genannten Gründen müssen die Formeln, wie oben schon geschehen, verdoppelt werden.

Welche Rolle der Äther bei dem strukturellen Aufbau der Verbindung spielt, kann vorläufig nicht mit Sicherheit gesagt werden. Vorstellbar wären 2 Brückenäthermoleküle, während das dritte nur locker, vermutlich am Lithium, gebunden ist*. Für diese Auffassung spricht die Tatsache, dass es bei höherer Temperatur zur Kristallisation einer Verbindung kam, die pro Chromatom nur 1 Äthermolekül enthielt. Unter Annahme einer solchen strukturellen Anordnung des Äthers und unter Einbeziehung einer Chrom-Chrom-Bindung besäße das Zentralatom jeweils die Koordinationszahl 6, wie sie für das $\text{Cr}_2(\text{OOCCH}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ röntgenographisch gesichert ist²³.

Über eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{LiCr}[\text{p-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3 \cdot \text{Ae}$ konnte der eine von uns zusammen mit Tille vor kurzem berichten. Während die Stabilität dieses Typs damals mit dem Vorhandensein der Dimethylaminogruppe im Phenylrest in Zusammenhang gebracht wurde, zeigen die hier vorliegenden Ergebnisse, dass diese Substitution nicht unbedingt notwendig ist. Allerdings ist die thermische Beständigkeit der an den Phenylgruppen substituierten Substanz merklich grösser als die der reinen Phenylverbindungen. Ausserdem ist $\text{LiCr}[\text{p-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3 \cdot \text{Ae}$ vergleichsweise in Diäthyläther und vor allem in Benzol schwerer löslich. Die Vermutung der Einbeziehung des *para*-Stickstoffs in die Koordinationssphäre des Chroms unter Ausbildung polymerer Strukturen wird durch den Vergleich der Eigenschaften gestützt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Hinweise

Die Darstellung und Handhabung der Substanzen erfolgte unter den üblichen anaeroben Bedingungen^{20, 31} unter hochgereinigtem³² Argon. Die Analysen wurden wie schon früher beschrieben¹ durchgeführt. Vor der Hydrolyse der Substanzen mit 0.1 N H_2SO_4 empfiehlt sich eine Auflösung in wenig Tetrahydrofuran, um die Reaktion vollständig zu gestalten. Bei den Phenylgruppenbestimmungen muss die Reaktionsmischung über Nacht stehen, wonach die anfangs braun gefärbte Lösung rotviolett und das ausgeschiedene Kalomel rein weiss geworden sind.

Darstellung von $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 3\text{Ae}$

Als Reaktionsgefäss diente eine Zweischenkelapparatur, die aus zwei leicht gegeneinander geneigten Schlenkgefässen von ca. 300 cm³ Fassungsvermögen bestand, welche über ein 15 cm langes und 2 cm starkes Glasrohr fest miteinander verschmolzen waren. In der Mitte des Verbindungsrohres befand sich eine G3-Fritte. Im Schlenkgefäss I, welches einen flachen Boden besass, wurden 9.893 g $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot \text{Ae}] \cdot 2\text{Ae}^1$ (14.0 mMol) in ca. 150 ml Diäthyläther gelöst. Die Lösung wurde magnetisch gerührt und im Eis/Kochsalz-Bad auf -15° gehalten. Aus einem aufgesetzten Schlenkgefäss mit Kernschliff wurden 1.417 g $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}^{33}$ (3.5 mMol) im Verlaufe einer halben

* Vgl. hierzu die Aminokomplexe der Lithiumalkyle und -aryle der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{R}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^{23}$.

Stunde langsam eingeklopft. Nach *ca.* 1 Stunde war eine rotbraune Lösung entstanden, aus der sich ein schwarzbrauner kristalliner Niederschlag absetzte. Ungefähr die Hälfte des Lösungsmittels wurde im Vakuum durch Eintauchen des zweiten Schenkels in ein Dewargefäß mit CO_2 /Alkohol abgezogen, wodurch sich der Niederschlag vermehrte. Über die Fritte zwischen den beiden Schenkeln wurde die Substanz von der Mutterlauge getrennt und letztere durch 50 ml frischen Äther ersetzt. Durch Rückdestillation des Äthers im Vakuum und in der Kälte wurde die Substanz bei max. $5-10^\circ$ extrahiert. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis das Lösungsmittel farblos abließ und auf der Fritte nur noch NaCl zurückblieb. Die im Schenkel II auskristallisierten feinen, schwarzbraunen Nadeln wurden über eine zweite G₃-Fritte abgesaugt, mit wenig auf -70° vorgekühltem Äther gewaschen, getrocknet und abgefüllt. Aus der Mutterlauge konnte durch Einengen eine weitere Fraktion gewonnen werden. Hydrolyse der Restlösungen an der Luft ergab neben Chromaquionen auch Aromatenkomplexe, deren Menge bei Steigerung der Reaktions- und Umkristallisationstemperaturen in dem Masse zunahm, wie die Ausbeute an kristallinem Produkt geringer wurde. Ausbeute 4,3 g, entsprechend 59% d. Th. Die Ausbeuten anderer Ansätze schwankten je nach der Temperatur zwischen 12 und 60%. (Gef.: C, 68,98; H, 6,55; Cr, 12,50; Na, 5,55; C_6H_5 , 54,52; J/Cr, 6,02; Red.-Äqu./Cr, 1,00. $\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{Cr}_2\text{Na}_2\text{O}_3$ ber.: C, 69,04; H, 7,24; Cr, 12,45; Na, 5,50; C_6H_5 , 55,07%; J/Cr, 6,00; Red.-Äqu./Cr, 1,00.)

Eine Lösung der reinen Substanz in Diäthyläther wurde 3 Stunden am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte Lösung ergab bei der Hydrolyse eine intensiv orange Äther- und eine schwachgelbe Wasserschicht. Beim Schütteln unter Luftzutritt ging die färbende Substanz von der ätherischen in die wässrige Phase über. Zugabe von KJ-Lösung führte zur Fällung von Aromatenkomplexjodiden, die abgetrennt, getrocknet und in Chloroform gelöst papierchromatographisch untersucht wurden¹³. Das Chromatogramm zeigte zwei deutlich umschriebene Flecken, die in Farbe und Lage mit denen des vergleichsweise mitlaufenden Bisbiphenyl- und Benzolbiphenylchrom(I)-jodids übereinstimmten.

Darstellung von $\text{Li}_2\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 3\text{LiCl} \cdot 2\text{Ae}$ bzw. $\text{Li}_2\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 3\text{Ae}$ aus $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2,5\text{Ae}$

In einem Zweischenkelgefäß wurden in der vorstehend beschriebenen Art und Weise 15,740 g $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2,5\text{Ae}^{34}$ (21,6 mMol) mit 4,375 g $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ in *ca.* 200 ml Diäthyläther bei -15° umgesetzt. Lithiumchlorid schied sich nicht ab. Beim Umkristallisieren aus Diäthyläther konnten nur *ca.* 10% der erwarteten Menge eines lithiumchloridhaltigen, braunschwarzen Produktes isoliert werden, während die weitere Konzentrierung der Mutterlauge lediglich ölige Produkte ergab. (Gef.: C, 60,52; H, 5,13; Cl, 12,69; Cr, 12,15; Li*, 1,64; C_6H_5 , 50,36; J/Cr, 6,02; Red.-Äqu./Cr, 0,99. $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{Cl}_3\text{Cr}_2\text{Li}_5\text{O}_2$ ber.: C, 61,72; H, 5,88; Cl, 12,43; Cr, 12,15; Li*, 1,62; C_6H_5 , 53,72%; J/Cr, 6,00; Red.-Äqu./Cr, 1,00.)

Ein lithiumchloridfreies Produkt in höherer Ausbeute war zu erhalten, wenn der Reaktionsansatz bis fast zur Trockne im Vakuum bei Temperaturen unter 10° eingengt und der Rückstand mit *ca.* 200 ml Benzol in der beschriebenen Art und Weise zwischen $10-20^\circ$ umkristallisiert wurde. Hierbei blieb fast weißes Lithium-

* Nur metallorganisch gebundenes Lithium, welches bei der Hydrolyse OH^- -Ionen ergibt.

chlorid auf der Fritte zurück und nach Einengen des benzolischen Extraktes auf ca. 50 ml schieden sich tiefrote bis braunschwarze Nadeln ab, die über eine zweite G3-Fritte abgesaugt, mit wenig Benzol nachgewaschen und getrocknet wurden. Ausbeute 7.5 g kristalliner Substanz, was 57 % d. Th. entspricht. (Gef.: C, 71.86; Cr, 12.96; Li, 1.77; C₆H₅, 54.41; J/Cr, 6.27; Red.-Äqu./Cr, 1.00; Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol, 751. C₁₃H₆₀Cr₂Li₂O₃ ber.: C, 71.80; Cr, 12.95; Li, 1.72; C₆H₅, 57.62 %; J/Cr, 6.00; Red.-Äqu./Cr, 1.00; Mol.-Gew., 802.)

Darstellung von Li₂Cr₂(C₆H₅)₆·3Ac aus Phenyllithium und CrCl₃·3THF

In 300 ml einer 0.95 M (285 mMol) ätherischen Phenyllithiumlösung³⁵, die sich in einem graduiertem Reaktionsgefäß mit KPG-Rührer und Hahnschliff befand, wurden 28.7 g CrCl₃·3THF (71 mMol) aus einem Schlenkgefäß bei -15° unter kräftigem Rühren im Verlaufe von 3 Stunden eingeklopft. Über gelbbraune und blaugüne Zwischenstufen entstand eine tiefrotbraune Lösung, aus der sich feine rotbraune bis schwarze Nadeln abschieden. Im Vakuum wurde der Diäthyläther fast vollständig abgezogen. Der Rückstand wurde wie vorstehend beschrieben aus Benzol umgelöst. Ausbeute 16.5 g, entsprechend 58 % d. Th. Die analytische Untersuchung sprach für Li₂Cr₂(C₆H₅)₆·3Ac (s. o.).

Darstellung von Chrom-Aromatenkomplexen aus Li₃Cr(C₆H₅)₆·2.5Ac und Na₂[Cr(C₆H₅)₅·Ac]⁻·2Ac

Na₂[Cr(C₆H₅)₅·Ac]⁻·2Ac bzw. Li₃Cr(C₆H₅)₆·2.5Ac wurden mit CrCl₃·3THF im Verhältnis 3:2 bzw. 1:1 in Diäthyläther zur Reaktion gebracht. Nach ca. 1 Stunde Rühren bei Zimmertemperatur hatten sich die Ausgangsprodukte über blaugüne und rotbraune Zwischenstufen in eine schwarzbraune Lösung verwandelt, aus der sich ein schwarzer Festkörper abschied. Die Mischungen wurden mit sauerstofffreiem, schwach angesäuertem Wasser hydrolysiert, wobei intensiv orangegelbe Ätherphasen neben fast farblosen, wässrigen Schichten entstanden. Wurde unter Luftzutritt geschüttelt, so wurden die ätherischen Phasen farblos und die wässrigen intensiv gelb. Der Äther wurde abgetrennt und eingengt. Der feste Rückstand hatte einen Schmelzpunkt von 69-70°, Biphenyl nach Lit. 70-71°. Aus den gelben wässrigen Phasen fielen mit Kalignost oder Kaliumjodid gelbe Niederschläge in reichlicher Menge aus. Die Komplexjodide wurden getrocknet und in Chloroform gelöst papierchromatographisch untersucht¹³. Das Chromatogramm zeigte zwei deutlich umschriebene Flecken mit dem R_F-Werten 0.64 und 0.78, die denen des vergleichsweise mitlaufenden Benzolbiphenyl- und Bisbiphenylchrom(I)-jodids in Lage und Färbung entsprachen.

DANK

Herrn Dr. W. SEIDEL danken wir für die Durchführung der magnetischen Messungen und Fräulein A. KUMMER für ihre umsichtige Mithilfe bei den präparativen und analytischen Arbeiten.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von Na₂[Cr(C₆H₅)₅·Ac]⁻·2Ac (Ac = Diäthyläther) im Molverhältnis 4:1 mit CrCl₃·3THF in Diäthyläther bei -15° wurde die Verbindung

$\text{Li}_2\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 3\text{Ae}$ erhalten. Die analoge Reaktion von $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2.5\text{Ae}$ im Molverhältnis 2:1 mit $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ führte zu den Verbindungen $\text{Li}_2\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 3\text{LiCl} \cdot 2\text{Ae}$ und $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 3\text{Ae}$; letztere wurde auch direkt aus 4 Mol Phenyllithium und 1 Mol $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ bei -15° erhalten. Die zweikernigen, schwarzbraunen Chrom(II)-phenyl-Verbindungen entstehen durch eine Red.-Ox.-Reaktion unter Bildung von Phenyl-Verbindungen und zeigen reduzierte paramagnetische Momente, die wie beim dimeren Chrom(II)acetat durch Annahme von Chrom-Chrom-Wechselwirkungen gedeutet werden.

Umsetzungen von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot \text{Ae}] \cdot 2\text{Ae}$ bzw. $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2.5\text{Ae}$ im Molverhältnis 3:2 bzw. 1:1 mit $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ in Diäthyläther führten zu einem amorphen schwarzen Reaktionsprodukt, welches bei der Hydrolyse Benzolbiphenyl- und (biphenyl)chrom-Verbindungen ergab. Die Umwandlung verläuft nach allem über Phenyl-chrom(II)-Verbindungen.

SUMMARY

$\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$ was obtained by reacting $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot \text{Et}_2\text{O}] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ in a mole ratio 4:1 with $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ in diethyl ether at -15° . The analogous reaction of $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2.5\text{Et}_2\text{O}$ in the mole ratio 2:1 with $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ yielded either $\text{Li}_2\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 3\text{LiCl} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ or $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$. The latter substance was also directly obtained from 4 moles of phenyllithium and 1 mole of $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ at -15° .

The black-brown phenylchromium(II) compounds are formed by a reduction-oxidation reaction, which gives at the same time biphenyl. The reduced paramagnetic moments of these substances are interpreted in analogy to that of the dimeric chromous acetate through assumption of chromium-chromium interaction.

Reactions of either $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot \text{Et}_2\text{O}] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ or $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2.5\text{Et}_2\text{O}$ in the mole ratios 3:2 or 1:1 with $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ in diethyl ether gave an amorphous black product, which on hydrolysis yielded benzenebiphenylchromium and bis(biphenyl)chromium. The transformation takes place through intermediate σ -phenyl-chromium(II) compounds.

LITERATUR

- 1 F. HEIN UND K. SCHMIEDEKNECHT, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 2 F. HEIN UND S. HERZOG, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 267 (1952) 337.
- 3 F. HEIN, B. HEYN UND K. SCHMIEDEKNECHT, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 2 (1960) 552.
- 4 M. S. KHARASCH UND E. K. FIELDS, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2316.
- 5 E. KURRAS, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 2 (1960) 109.
- 6 B. SARRY UND V. DOBRUSSKIN, *Versammlungsber. Chemiedozententagung*, Bonn, April 1962; vgl. *Angew. Chem.*, 74 (1962) 509.
- 7 B. SARRY UND M. DETTKE, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 1022, und dort zitierte Literatur.
- 8 H. FUNK UND W. HANKE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 307 (1961) 157.
- 9 E. KURRAS, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 5 (1963) 378.
- 10 K. SCHMIDT, Diplomarbeit Univ., Jena, 1962.
- 11 C. BEERMANN UND H. BESTIAN, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 618.
- 12 V. N. LATAJEVA, G. A. RAZUVAEV, A. V. MALISHEVA UND G. A. KILJAKOVA, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 385.
- 13 F. HEIN UND H. MÜLLER, *Chem. Ber.*, 89 (1956) 2722.
- 14 F. HEIN UND K. SCHMIEDEKNECHT, Publikation in Vorbereitung.
- 15 F. HEIN UND D. TILLE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 329 (1964) 72.
- 16 H. GILMAN UND F. SCHULZE, *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925) 2002.

- 17 S. HERZOG UND W. KALIES, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 329 (1964) 83.
- 18 A. EARNSHAW, L. F. LARKWORTHY UND K. S. PATEL, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 281.
- 19 S. HERZOG UND W. KALIES, *Z. Chem.*, 4 (1964) 183.
- 20 L. ORGEL, *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 1004.
- 21 B. FIGGIS UND R. MARTIN, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3844.
- 22 J. DUNITZ UND L. ORGEL, *Nature*, 179 (1957) 462.
- 23 J. N. VAN NIEKERK, F. R. L. SCHOENING UND J. F. DE WET, *Acta Cryst.*, 6 (1953) 501.
- 24 F. HEIN, R. WEISS, B. HEYN, K.-H. BARTH UND D. TILLE, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 1 (1959) 541.
- 25 F. HEIN UND D. TILLE, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 4 (1962) 414.
- 26 F. HEIN UND D. TILLE, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 4 (1962) 725.
- 27 E. KURRAS UND J. OTTO, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 6 (1964) 267.
- 28 E. KURRAS UND P. KLIMSCH, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 6 (1964) 735.
- 29 C. G. SCRETTAS UND J. F. EASTHAM, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3276.
- 30 S. HERZOG UND J. DEHNERT, *Z. Chem.*, 4 (1964) 1.
- 31 G. THOMAS, *Chemiker-Ztg.*, 85 (1961) 567.
- 32 F. MEYER UND G. RONGE, *Angew. Chem.*, 52 (1939) 544.
- 33 W. HERWIG UND H. ZEISS, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 1404.
- 34 F. HEIN UND R. WEISS, *Z. Anorg.-Allgem. Chem.*, 295 (1958) 145.
- 35 K. ZIEGLER UND H. COLONIUS, *Ann. Chem.*, 479 (1930) 135.

J. Organometal. Chem., 6 (1966) 45-52