

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON NATRIUM- UND LITHIUMTETRAPHENYLOCHROMATEN(III)

FRANZ HEIN UND KURT SCHMIEDEKNECHT

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

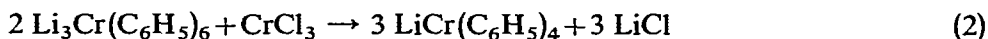
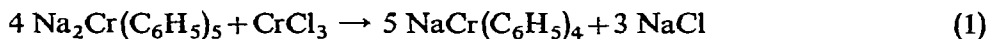
Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena (DDR)

(Eingegangen den 12. Oktober 1966)

Wie in der vorausgegangenen Publikation gezeigt wurde, führten die Umsetzungen von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot \text{Ac}] \cdot 2 \text{ Ae}$ bzw. $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2.5 \text{ Ae}$ mit $\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ im Verhältnis 4 : 1 bzw. 2 : 1 in Diäthyläther neben der Bildung von Biphenyl zu zweikernigen Chrom(II)-Phenyl-Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}_2\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 3 \text{ Ae}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$)¹. Die an der Phenylgruppe unsubstituierten Verbindungen vom Typ $\text{MCr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, die bei dieser Reaktion als Zwischenstufe auftreten, sind im Gegensatz zum $\text{LiCr}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_4 \cdot \text{Ae}^2$ in Diäthyläther instabil.

Da Triphenylchrom in Diäthyläther ebenfalls einer Redox-Reaktion unterliegt, die zu Chrom-Aromaten-Komplexen führt^{3,4,5}, in Tetrahydrofuran aber stabil ist, schien es aussichtsreich, durch Wahl von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel für obige Reaktion die Tetra-Stufe in stabiler Form zu erhalten.

Bei den Umsetzungen in Tetrahydrofuran entsprechend den Gl. (1) und (2)

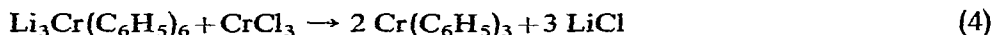


entstanden grüne Reaktionslösungen. Im Falle der Natriumverbindung konnten 95% des erwarteten Kochsalzes abfiltriert werden, ein Beweis für den Ablauf im Sinne der formulierten Reaktion. Die Reaktionslösungen ergaben mit 2,2'-Bipyridinhydrobromid keine Reaktion auf Chrom(II), sondern die Bildung des gelben $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$ -Ions. Beim Einengen der Lösungen bei Zimmertemperatur bildeten sich nur sirupöse Rückstände. Interessanterweise erfolgte bei der Abkühlung der Lösungen auf -70° ein reversibler Farbwechsel nach Kirschrot und nach einiger Zeit fielen gleichfarbige Kristalle aus. Allerdings gelang in keinem Falle die Isolierung dieser Substanz in trockener Form. Die abfiltrierte Probe wurde bei -70° auf der Fritte belassen, wobei das Restlösungsmittel im Vakuum durch Kühlung eines angesetzten Schlenkgefäßes mit flüssigem Stickstoff entfernt werden sollte. Hierbei trat aber in allen Fällen nach kurzer Zeit ein Zerfließen der Substanz zu einem Sirup ein. Mit diesem Rückstand wurde trotzdem eine quantitative Alkali-Chrom-Bestimmung durchgeführt, die das Verhältnis 1 : 1 ergab. Weitere Stabilisierungsversuche, u.a. mit Triphenylphosphin, blieben ergebnislos.

Die Ursache des reversiblen Farbwechsels ist noch unklar. Wir neigen dazu, Solvatationsunterschiede dafür verantwortlich zu machen.

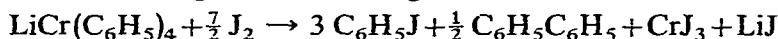
Nachdem sich gezeigt hatte, daß die tetraphenylierte Chrom(III)-Stufe in

Tetrahydrofuran stabil ist, sollte eine glatte Umwandlung der maximal phenylierten Alkali-Chrom(III)-Phenyl-Verbindungen in das schon 1957 von Zeiss und Herwig auf anderem Wege synthetisierte Triphenylchrom-tristetrahydrofuranat^{6,7,3} möglich sein. Die Umsetzungen entsprechen Gl. (3) und (4) führten in der Tat ohne Besonderheiten in hoher Ausbeute zum $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 3 \text{ THF}$.



Da die Isolierung der Alkali-tetraphenylchromate(III) aus Tetrahydrofuran sich sehr schwierig gestaltete, wurde in Fortführung der Umsetzungen nach Gl. (1) bis (4) als Lösungsmittel Dimethylglykoläther (DMÄ) verwendet, dessen Donoreigenschaften noch stärker als die des Tetrahydrofurans sind. Dieses Lösungsmittel hatte uns schon vor einiger Zeit die Umwandlung des Lithiumhexaphenylchromates(III) in das Lithiumpentaphenylchromat(III) ohne zusätzliche Zugabe von Chromchlorid gestattet^{8,9}. Anlaß dieser Umwandlung war die Fällung des in einer Lösung von Lithiumhexaphenylchromat stets im Gleichgewicht vorhandenen Phenyllithiums¹⁰ als schwerlösliches Dimethylglykolätherat¹¹.

Die Umsetzungen nach Gl. (1) und (2) ergaben über blaugüne Zwischenstufen kirschrote Lösungen, wobei Natriumchlorid sofort, Lithiumchlorid aber erst nach Kühlung ausfiel. Beim Einengen kristallisierten kirschrote Substanzen, deren Analyse die Zusammensetzung $\text{NaCr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot 4 \text{ DMÄ}$ und $\text{LiCr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot 4 \text{ DMÄ}$ ergab. Die Reaktion mit Sublimat in Tetrahydrofuran lieferte 4 Äquivalente Phenylquecksilberchlorid des erwarteten Schmelzpunktes pro Chromatom neben Chromtrichlorid in Form eines schwerlöslichen Dimethylglykolätherates. Damit war die σ -Phenyl-Chrom-Bindung bewiesen. Die anaerobe Umsetzung mit Jod in THF, Dimethylglykoläther oder Diäthyläther verlief unter Verbrauch von 7 Äquivalenten Jod pro Chromatom nach folgender Gleichung:



Damit bestätigte sich erneut die frühere Beobachtung, daß die Phenylgruppen des Alkalis in Biphenyl und die des Chroms in Jodbenzol übergehen^{12,8,9,1} (vgl. Ref.2)*.

Die Oxydationsstufe +3 des Chroms ergibt sich eindeutig aus den magnetischen Momenten von $\mu_B = 3.85$ B. M. für die Natriumverbindung und $\mu_B = 3.65$ B. M. für die Lithiumverbindung, die drei ungepaarten Elektronen entsprechen.

Beide Verbindungen sind in Dimethylglykoläther sehr gut mit kirschroter Farbe löslich. Die Lösungen sind bis ca. +60° stabil; oberhalb dieser Temperatur werden sie dunkler und bei der Hydrolyse entstehen überwiegend Chromaromatenkomplexe. In Tetrahydrofuran sind die Substanzen sehr gut mit grüner Farbe löslich, doch bei Abkühlung auf -70° erfolgte wieder der reversible Farbwechsel nach Kirschrot. Die gleichen Erscheinungen zeigten sich in Benzol, worin sich die Substanzen gut lösen. Interessanterweise lösen sich beide Verbindungen auch leidlich in Diäthyläther, wobei aber keine grünen, sondern rote Lösungen entstehen. Hierbei findet keine Reduktion zu Chrom(II)-Organoverbindungen statt, wie durch den Bipyridin-Test gezeigt werden konnte. Dies spricht für die feste Koordinierung des

* Da nach unseren Anschauungen sämtliche Phenylgruppen im Komplex mit dem Chrom in Wechselwirkung stehen, kann die Ursache für die gleichzeitige Bildung von Jodbenzol und Biphenyl wohl nur in einer differenzierbaren sterischen Anordnung der Phenylgruppen gesucht werden.

Dimethylglykoläthers, der auch durch ein Überangebot von Diäthyläther nicht verdrängt wird.

Der thermische Abbau im Hochvakuum führte zu einer Differenzierung des gebundenen Dimethylglykoläthers. Bis $+60^\circ$ spalteten sich ohne auffallende Farbänderung 2 Mol Dimethylglykoläther ab. Wenig oberhalb 60° fand dann spontane Schwarzfärbung statt, und das Kondensat bis 100° enthielt neben Dimethylglykoläther reichlich Benzol und Biphenyl, was sich durch IR-spektroskopische Untersuchung ergab. Daraus kann geschlossen werden, daß nach der Abspaltung von 2 Mol locker gebundenem Dimethylglykoläther eine tiefgreifende Totalzersetzung erfolgt, die mit der Abgabe des Äthers der inneren Sphäre und der Zersetzungsprodukte Benzol und Biphenyl verbunden ist. Auf Grund dieser Ergebnisse halten wir die Formulierung der Verbindungen in der folgenden Form für gerechtfertigt: $\text{Na}[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot 2 \text{DMÄ}] \cdot 2 \text{DMÄ}$; $\text{Li}[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot 2 \text{DMÄ}] \cdot 2 \text{DMÄ}$. Es soll noch erwähnt werden, daß beide Verbindungen einen positiven Gilman-Test¹³ ergeben, obwohl im IR-Spektrum¹⁰ keinerlei Frequenzen des freien Alkaliphenyls zu beobachten waren.

Die Umsetzungen nach Gl (3) und (4) in Dimethylglykoläther führten ohne Besonderheiten zu einem Dimethylglykolätherat des Triphenylchroms. Diese Substanz ist relativ schwerlöslich und wurde durch Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran in Form ziegelroter, alkalihalogenidfreier Nadeln erhalten. Der einmal koordinierte Dimethylglykoläther wird dabei nicht durch Tetrahydrofuran ersetzt, wie IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Die analytische Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 1.75 \text{DMÄ}$. Vom Zeiss'schen Triphenylchromtristetrahydrofuranat unterscheidet sich dieses Solvat vor allem durch seine größere Beständigkeit. Es ist in Diäthyläther schwach mit roter Farbe löslich, ohne dabei in Aromatenkomplexe überzugehen. Für die gebrochene Zahl der koordinierten Solvensmoleküle könnte der Umstand verantwortlich sein, daß der Glykoläther teils ein- und teils zweizähnig fungiert.

Eine ebenfalls gebrochene Solvatzahl ergab sich bei der Untersuchung des Dimethylglykolätherates von Chrom(II)-bromid, dessen Analyse auf die Zusammensetzung $\text{CrBr}_2 \cdot 1.5 \text{DMÄ}$ hindeutete. Auch das Chromtrichlorid koordiniert sich je nach der Darstellung mit 1.2 bis 1.5 Dimethylglykoläther.

Über die infrarotspektroskopischen Untersuchungen der hier beschriebenen Verbindungen wird von anderer Seite gesondert berichtet werden¹⁰.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Hinweise

Die Darstellung der Substanzen erfolgte unter den üblichen anaeroben Bedingungen^{14,15} unter hochgereinigtem Argon¹⁶. Die Analysen wurden wie früher beschrieben durchgeführt¹². Die Bereitung der Ausgangssubstanzen $\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{THF}$ ¹⁷, $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot \text{Ae}] \cdot 2 \text{Ae}$ ¹² und $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2.5 \text{Ae}$ ¹⁸ ist der Literatur zu entnehmen.

Darstellung von $M\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot x \text{THF}$; $M = \text{Na}, \text{Li}$

In einem mit Magnetrührer ausgerüstetem Schlenkgefäß wurden 6.800 g $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2.5 \text{Ae}$ (9.42 mMol) bzw. 2.977 g $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot 3 \text{Ae}$ (4.21 mMol) in ca. 150 bzw. 50 ml Tetrahydrofuran suspendiert bzw. gelöst. Unter kräftigem

Rühren wurden 1.910 g (4.71 mMol) bzw. 0.4266 g (1.052 mMol) $\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ bei Zimmertemperatur eingetragen. Aus den entstandenen grünen Lösungen konnten im Falle der Natriumverbindung 175 mg NaCl abgetrennt werden, was 95 % d. Th. entspricht.

Nachdem Einengen nicht zur Kristallisation geführt hatte, wurden die wieder verdünnten Lösungen auf -70° abgekühlt, wobei ein bei Erwärmung reversibler Farbumschlag nach Kirschrot erfolgte und nach einiger Zeit rote Niederschläge ausfielen, die bei -70° mit Hilfe einer G3-Kühl-Fritte abgesaugt wurden. Beim Versuch der Trocknung im Vakuum durch Kühlung eines mit der Fritte verbundenen Schlenkgefäßes mit flüssigem Stickstoff erfolgte nach einiger Zeit spontanes Zerfließen zu einem grünen Sirup. Dieser wurde bei Normaltemperatur an der Ölpumpe bis zur festen Konsistenz behandelt, wobei ein pyrophorer schwarzer Rückstand verblieb. In der grünen Hydrolysenlösung wurde in der üblichen Weise das Alkali/Chrom-Verhältnis bestimmt (Gef.: Alkali/Cr, 1.15; 1.16; $\text{MCr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ber.: Alkali/Cr, 1 : 1).

Die grünen Lösungen ergaben in allen Fällen einen negativen Chrom(II)-Test mit 2,2'-Bipyridin. Zusatz von Triphenylphosphin oder Dimethylglykoläther zu den grünen bzw. roten Lösungen lieferten auch beim Einengen keine kristallinen Abscheidungen.

Darstellung von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 3 \text{ THF}$

Aus 2.602 g $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot 3 \text{ Ae}$ (3.69 mMol) und 0.994 g $\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ (2.46 mMol) bzw. 2.802 g $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2.5 \text{ Ae}$ (3.91 mMol) und 1.584 g (3.91 mMol) $\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ entstanden in jeweils ca. 100 ml Tetrahydrofuran über blaugrüne und grüne Zwischenstufen blutrote Lösungen. Natriumchlorid fiel sofort aus, Lithiumchlorid erst nach Zusatz von 5 ml Dioxan. Nach Abtrennen des Alkalichlorides wurden den Filtraten gleiche Mengen Diäthyläther zugefügt, wonach sich das Triphenylchrom-tristetrahydrofuranat im Kühlschrank kristallin absetzte. Die Ausbeuten betragen 2.1 g bzw. 2.4 g entsprechend 68 % bzw. 61 % d. Th. (Gef.: C, 72.08; H, 7.79; Cr, 10.43. $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{CrO}_3$ ber.: C, 72.11; H, 7.86; Cr, 10.41 %).

Darstellung von $\text{Na}[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot 2 \text{ DMÄ}] \cdot 2 \text{ DMÄ}$

In dem einen Gefäß einer Zweischenkelapparatur¹ wurden 11.101 g $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot 3 \text{ Ae}$ (15.72 mMol) mit 1.590 g $\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ (3.94 mMol) gemischt und unter magnetischem Rühren bei 0° 200 ml Dimethylglykoläther zugegeben. Nach Auflösung der Ausgangsprodukte hatten sich aus kirschroter Lösung weiße Kristalle von Natriumchlorid abgeschieden. Diese wurden über die Fritte der Apparatur abgetrennt und das Filtrat im zweiten Schenkel durch Kälteedestillation im Vakuum auf ca. 70 ml eingengt, wobei eine rote Substanz kristallisierte. Diese wurde über eine G3-Fritte abgetrennt, mit wenig vorgekühltem Dimethylglykoläther nachgewaschen, getrocknet und analysiert. Die Ausbeute nach Aufarbeitung der Mutterlauge betrug 10 g (68.5 % d. Th.). (Gef.: C, 65.80; H, 8.18; C_6H_5 , 39.60; Cr, 6.99; Na, 3.14. $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{CrNaO}_8$ ber.: C, 64.58; H, 8.13; C_6H_5 , 41.46; Cr, 6.99; Na, 3.09 %).

Darstellung von $\text{Li}[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot 2 \text{ DMÄ}] \cdot 2 \text{ DMÄ}$

In der bei der Natriumverbindung beschriebenen Art und Weise wurde aus 9.000 g $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2.5 \text{ Ae}$ (12.50 mMol) und 2.528 g $\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ (6.25 mMol)

in 200 ml Dimethylglykoläther über blaugüne Zwischenfarben eine kirschrote Lösung erhalten, aus der sich bei -70° das LiCl (636.4 mg entspr. 80.08% d.Th.) abschied. Nach analoger Aufarbeitung wurden 9.4 g halogenfreie, kirschrote Blättchen erhalten, deren Analyse die erwartete Zusammensetzung bestätigte [Gef.: C, 66.65; H, 8.51; C_6H_5 , 41.39; Cr, 7.15; Li, 0.95; J/Cr, 6.91 (Ae), 6.80 (THF), 6.48 (DMÄ); $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{CrLiO}_8$ ber.: C, 66.00; H, 8.30; C_6H_5 , 42.37; Cr, 7.14; Li, 0.95%; J/Cr 7.00]. Beim thermischen Abbau im Hochvakuum ($2 \cdot 10^{-5}$ mm) ergaben 2.86465 g Substanz zwischen 50 und 60° nach 6 Stunden 0.7536 g Kondensat vom Brechungsindex n^{20} 1.3922. Setzt man 2 Mol Dimethylglykoläther gleich 100%, so entspricht die gefundene Menge 106%. Der gegenüber reinem Dimethylglykoläther mit $n^{20} = 1.3755$ leicht erhöhte Wert des Brechungsindex fand seine Erklärung durch IR-spektroskopische Untersuchung des Kondensates. Neben den Banden des Dimethylglykoläthers traten die stärksten Banden des Benzols (n^{20} 1.5008) in geringer Intensität auf. Wurde weitere 2 Stunden auf $70-80^{\circ}$ weitererhitzt, so färbte sich die Substanz durchgehend schwarz und es kondensierten sich 0.3787 g einer Mischung des Brechungsindex $n^{20} = 1.3982$. Nach dem IR-Spektrum bestand dieses Kondensat aus Dimethylglykoläther, Benzol und Biphenyl.

Darstellung von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 1.75 \text{ DMÄ}$

Aus 8.647 g $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2.5 \text{ Ae}$ (12.0 mMol) und 4.858 g $\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ (12.0 mMol) in ca. 150 ml Dimethylglykoläther wurde unter magnetischem Rühren in einem Schlenkgefäß über blaugüne und kirschrote Zwischenstufen eine rote Lösung erhalten, aus der nach leichtem Einengen ziegelrote Nadeln kristallisierten. Durch Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran in der Hitze wurden 8 g lithiumhalogenidfreie rote Nadeln erhalten (79% d.Th.). (Gef.: C, 68.22; H, 7.10; C_6H_5 , 49.83; Cr, 11.76; J/Cr 5.15 (Ae), 4.83 (THF); $\text{C}_{25}\text{H}_{32.5}\text{CrO}_{3.5}$ ber.: C, 68.08; H, 7.42; C_6H_5 , 52.44; Cr, 11.79%; J/Cr, 6.00.)

Die Substanz ist in Dimethylglykoläther und THF mit ziegelroter Farbe mäßig löslich, wenig löslich mit gleicher Farbe in Benzol und Diäthyläther. Sämtliche Lösungen hydrolysieren total zu Cr^{III} -Ionen. Aromatenkomplexe waren in keinem Falle nachzuweisen. Erst wenn die benzolische Lösung längere Zeit erhitzt wird, erfolgt zwischen 60 und 70° eine Farbänderung nach Braunschwarz. Bei der Hydrolyse entstehen dann Aromatenkomplexe.

Ein Vergleich der IR-Spektren des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 1.75 \text{ DMÄ}^{10}$ und des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 3 \text{ THF}^{10}$ schließt Tetrahydrofuran als Ligand aus, da die stärksten THF-Banden bei 875 cm^{-1} und 1030 cm^{-1} fehlen.

Die magnetische Messung bei 18.2° ergab χ_g $14.20 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$, entsprechend μ_{eff} 3.92 B. M.

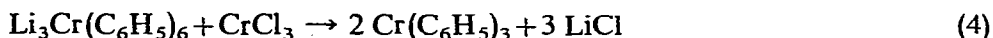
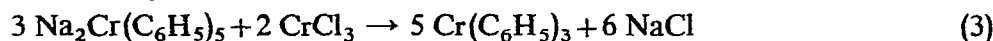
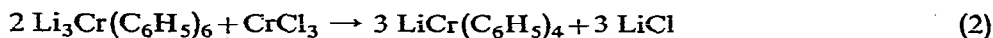
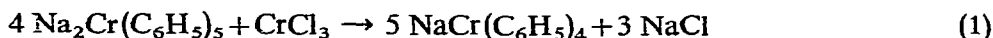
Darstellung von $\text{CrBr}_2 \cdot 1.5 \text{ DMÄ}$

Aus Elektrolytchrom und HBr wurde nach Lux und Illmann¹⁹ $\text{CrBr}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ erhalten, welches bei maximal 160° im Vakuum mit P_4O_{10} zum gelben CrBr_2 entwässert wurde. Dieses wurde portionsweise in Dimethylglykoläther eingetragen, wobei in stark exothermer Reaktion das blaßgrüne Dimethylglykolätherat entstand. Durch Heißextraktion mit Dimethylglykoläther wurde die Substanz analysenrein erhalten (Gef.: Cr, 14.90. $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{CrO}_3$ ber.: 14.99%). Sie ist in Dimethylglykoläther und Tetrahydrofuran nur wenig löslich.

DANK

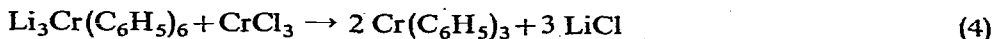
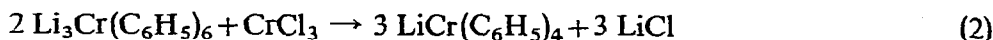
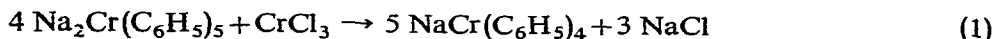
Herrn Dr. W. SEIDEL danken wir für die Durchführung der magnetischen Messungen, Herrn Dipl.-Chem. G. MARX für die Aufnahme der IR-Spektren und Frau A. NAUMANN für ihre umsichtige Mithilfe bei den analytischen Arbeiten.

ZUSAMMENFASSUNG



Die Umsetzungen nach den Gleichungen (1) bis (4) wurden in Tetrahydrofuran und Dimethylglykoläther als Lösungsmittel durchgeführt. Aus Tetrahydrofuran konnten die Produkte der Umsetzungen (1) und (2) nur bei -70° im feuchten Zustand isoliert werden, während die Umsetzungen nach (3) und (4) zum Zeiss'schen $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 3 \text{ THF}$ führten. Aus Dimethylglykoläther wurden die Verbindungen $\text{Na}[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot 2 \text{ DMÄ}] \cdot 2 \text{ DMÄ}$, $\text{Li}[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot 2 \text{ DMÄ}] \cdot 2 \text{ DMÄ}$ und $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 1.75 \text{ DMÄ}$ isoliert. Die chemischen, magnetischen und thermischen Eigenschaften der neuen Verbindungen werden beschrieben.

SUMMARY



The reactions (1) to (4) were carried out in the solvents tetrahydrofuran or dimethylglycol ether. The products of the reactions (1) and (2), from the solvent tetrahydrofuran, were isolated only in moist conditions at -70° , whereas the reactions (3) and (4) give the compound $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 3 \text{ THF}$. The compounds $\text{Na}[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot 2 \text{ DMÄ}] \cdot 2 \text{ DMÄ}$, $\text{Li}[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot 2 \text{ DMÄ}] \cdot 2 \text{ DMÄ}$, and $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 1.75 \text{ DMÄ}$ were obtained using the solvent dimethylglycol ether. The chemical, magnetic and thermal properties of the new substances are described.

LITERATUR

- 1 F. HEIN UND K. SCHMIEDEKNECHT, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 45.
- 2 F. HEIN UND D. TILLE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 329 (1964) 72.
- 3 H. ZEISS UND W. HERWIG, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 4798.
- 4 G. STOLZE UND J. HÄHLE, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 545.
- 5 G. STOLZE UND J. HÄHLE, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 6 W. HERWIG UND H. ZEISS, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 6561.
- 7 H. ZEISS UND W. HERWIG, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2913.

- 8 F. HEIN, B. HEYN UND K. SCHMIEDEKNECHT, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 2 (1960) 552.
- 9 B. HEYN, Dissert. Univ., Jena 1962.
- 10 G. MARX, Dissert. Univ. Jena, noch nicht abgeschlossen.
- 11 G. WITTIG, *Chem. Ber.*, 77 (1944) 310.
- 12 F. HEIN UND K. SCHMIEDEKNECHT, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 454.
- 13 H. GILMAN UND F. SCHULZE, *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925) 2002.
- 14 S. HERZOG UND J. DEHNERT, *Z. Chem.*, 4 (1964) 1.
- 15 G. THOMAS, *Chemiker-Ztg.*, 85 (1961) 567.
- 16 F. MEYER UND G. RONGE, *Angew. Chem.*, 52 (1939) 544.
- 17 W. HERWIG UND H. ZEISS, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 1404.
- 18 F. HEIN UND R. WEISS, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 295 (1958) 145.
- 19 H. LUX UND G. ILLMANN, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2148.

J. Organometal. Chem., 8 (1967) 503–509