

Chrom(III)- und Chrom(IV)-Komplexe der π -Aromaten-Reihe: Präparative und strukturchemische Aspekte

Wolfgang A. Herrmann ^{*}, Werner R. Thiel und Eberhardt Herdtweck

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4,
D-8046 Garching ü. München (Deutschland)*

(Eingegangen den 25. März 1988)

Abstract

The dinuclear, paramagnetic organochromium(III) complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\mu\text{-Cl})\text{CH}_3]_2$ (**2**) containing bridging chloro and terminal methyl ligands (X-ray diffraction study) can be obtained from thf-solvated methylchromium dichloride (**1a**) or from chromium trichloride (**1b**) with common transfer reagents of the C_5Me_5 -group in 40 and 65% yield, respectively, thus constituting a convenient starting material in organochromium chemistry of intermediate metal oxidation states. Treatment of **2** with trimethylphosphane effects cleavage of the chloro-bridged structure to give the mononuclear complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CrCl}(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)$ (**3**), whereas reaction with sodium phenoxide involves substitution of the bridge ligand with formation of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\mu\text{-OC}_6\text{H}_5)\text{CH}_3]_2$ (**4**). Oxidation of **2** with bromine gives (chiral) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CrCl}(\text{Br})(\text{CH}_3)$ (**5**) selectively as a pair of enantiomers, which can then be converted into the diamagnetic Cr^{IV} alkoxide complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\text{CH}_3)(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ (**6**). By contrast, no chromium oxidation occurs when **2** is treated with iodine; rather the mixed chloriodo derivative of net composition $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CrCl}_{1/2}\text{I}_{3/2}]_2 \cdot \text{I}_2$ (**7**) is formed, and is a polymer with bridging iodine (I_2) in the crystal.

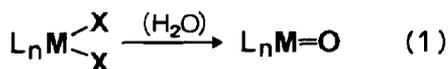
Zusammenfassung

Der zweikernige, paramagnetische Organochrom(III)-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\mu\text{-Cl})\text{CH}_3]_2$ (**2**) weist nach einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse verbrückende Chloro- und terminale Methyl-Liganden auf. Er ist sowohl aus Methylchromdichlorid (**1a**; THF-Komplex) als auch aus Chromtrichlorid (**1b**) und herkömmlichen Überträgerreagenzien der C_5Me_5 -Gruppe in 40 bzw. 65% Ausbeute zugänglich und bietet sich als vielseitiges Startmaterial in der Organochrom-Chemie mittlerer Metall-Oxidationsstufen an. So bewirkt Trimethylphosphan eine Spaltung der chloroverbrückten Zweikernstruktur unter Bildung des einkernigen Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CrCl}(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)$ (**3**). Mit Natriumphenolat hingegen ist eine Substitution

der Brückenliganden möglich, wobei der Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\mu\text{-OC}_6\text{H}_5)\text{CH}_3]_2$ (**4**) entsteht. Oxidation von **2** mit Brom ergibt selektiv das (chirale) Cr^{IV} -Derivat $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CrCl}(\text{Br})(\text{CH}_3)$ (**5**) als Enantiomerenpaar. **5** ist mit Natriumphenolat in den diamagnetischen Cr^{IV} -Alkoholat-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\text{CH}_3)(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ (**6**) überführbar. Dagegen erfolgt keine Oxidation, wenn **2** mit Iod behandelt wird; vielmehr isoliert man den Cl/I-Komplex der Zusammensetzung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CrCl}_{1/2}\text{I}_{3/2}]_2 \cdot \text{I}_2$ (**7**), der im Kristall eine über I_2 -Brücken zusammengehaltene Polymerstruktur bildet.

Einleitung

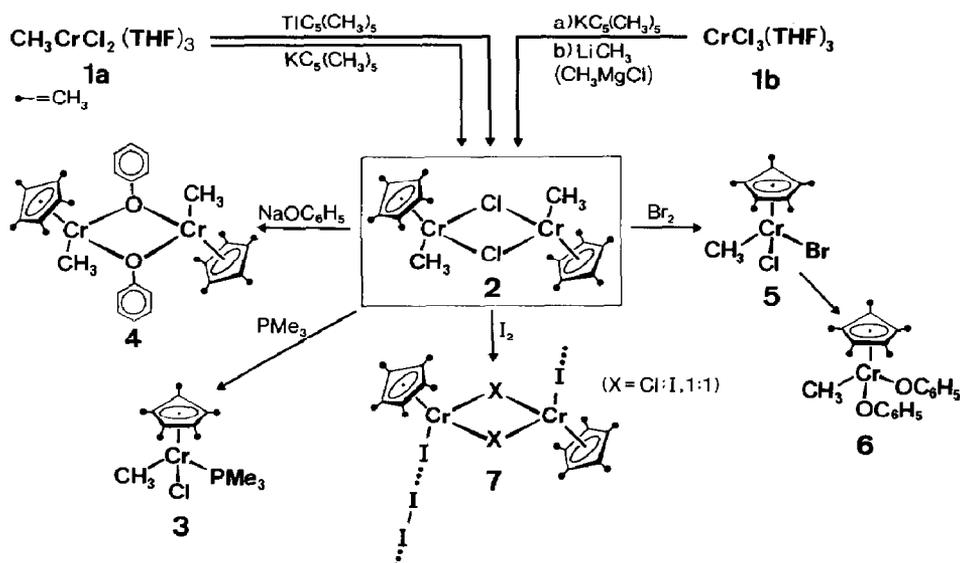
Eine Möglichkeit zur Synthese von Organometalloxiden liegt in der Hydrolyse entsprechender Halogenidvorstufen nach Gl. 1. Da sich dieses Prinzip in der Chemie der Organorheniumoxide [1] gut bewährt, besteht Interesse an geeigneten Halogeno-Komplexen des Chroms, zumal dieses Metall in höhervalenten Oxo-



Verbindungen ausgezeichnete Katalysatorqualitäten bei Oxidationsprozessen aufweist [2]. Wir beschreiben nachfolgend einige Chrom(III)- und Chrom(IV)-Komplexe der π -Aromaten-Reihe, die unabhängig von uns teils auch von Theopold et al. erhalten wurden und die Ergebnisse dieser Autoren ergänzen [3].

A. Präparative Ergebnisse

Gemäss Schema 1 kann der zweikernige Chrom(III)-Komplex **2** entweder aus Methylchrom(III)-chlorid (**1a**) oder aus Chrom(III)-chlorid (**1b**) im Zuge



Schema 1.

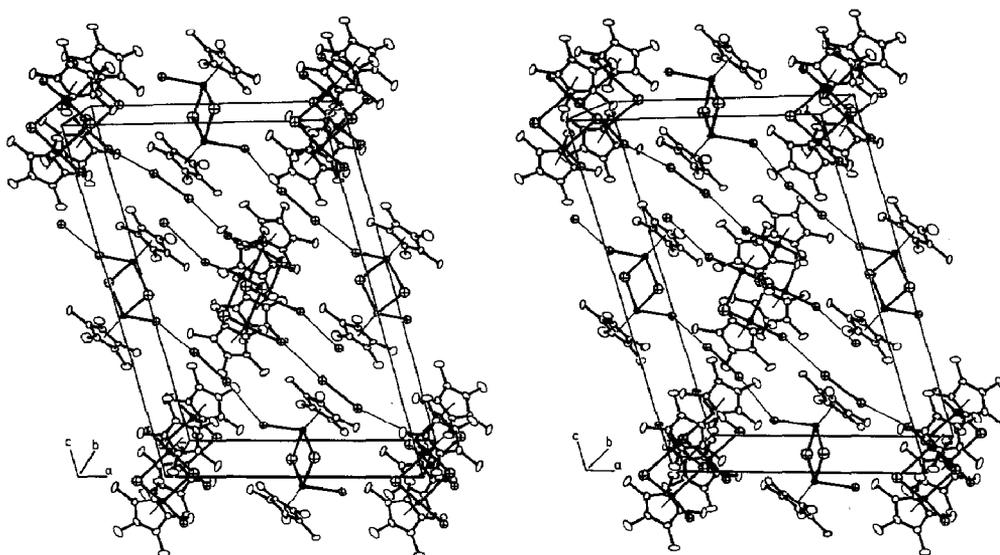


Fig. 1. Elementarzelle des polymeren Organochromhalogenids 7. Die Verbindung kristallisiert isostrukturell mit der bereits beschriebenen Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrI}_2]_2 \cdot \text{I}_2$ [6]. Auf eine ausführliche Darstellung der Parameter und Geometrie kann daher verzichtet werden.

herkömmlicher Cyclopentadienylierungs- bzw. Methylierungsverfahren in Reinausbeuten zwischen 40 und 65% bereitet werden. Nach Ausweis der NMR-Spektren ist die dunkelrote, kristalline Substanz paramagnetisch.

Trimethylphosphan bewirkt eine glatte Spaltung der Cr_2Cl_2 -Gerüststruktur. Dabei entsteht der Phosphan-Komplex 3. Mit Alkoholaten hingegen erhält man zweikernige, halogenfreie Produkte, so z.B. den μ -Phenolato-Komplex 4. Einkernige, diamagnetische Cr^{IV} -Komplexe dieser Ligandklasse gewinnt man allerdings über den Umweg einer Oxidation des Organochrom(III)-chlorids 2, die beispielhaft mit Brom durchgeführt wurde. Nach Schema 1 erhält man hierbei zunächst den isolierbaren Komplex 5, der als Enantiomerenpaar auftritt. Seine Behandlung mit Natriumphenolat liefert dann das Bis(phenolato)-Derivat 6. Damit ist ein Syntheseweg zu Organochrom(IV)-alkoholaten frei, deren Chemie und thermisches Abbauverhalten bisher nicht untersucht sind.

Der $d^2\text{-Cr}^{\text{IV}}$ -Komplex 5 ist ebenso wie 6 diamagnetisch, bildet also im Gegensatz zu vielen $d^2\text{-Re}^{\text{V}}$ -Systemen der π -Aromaten-Reihe [1] kein Singlett/Triplett-Spingleichgewicht. Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale (CDCl_3 , 20°C) finden sich als Singuletts bei δ 1.19 (C_5Me_5) bzw. 3.46 ppm (CH_3).

Durch Anwendung des Shift-Reagens "THFC-Eu" * konnte NMR-spektroskopisch das Vorliegen der beiden Stereoisomere (Enantiomere) nachgewiesen werden (Exp. Teil). Thermisch ist der Komplex im festen Zustand bis ca. 250°C unzersetzt belastbar. Seine Molekülstruktur ist verzerrt tetraedrisch. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erlaubte wegen Fehlordnungen keine exakte Lagebestimmung der Gruppen CH_3 , Cl und Br . Die kristallographische Fehlordnung resultiert einerseits auf dem Einbau der beiden Enantiomere auf identische Gitterplätze im Kristall, andererseits führt der nur wenig unterschiedliche Raumbedarf der Cl -,

* "THFC-Eu": Tris[3-(heptafluoropropyl-hydroxymethylen)-*d*-camphorato]-europium.

CH₃- und Br-Liganden zu "rotatorischen" Fehlorderungen einzelner Moleküle im Festkörper [4].

Elementares Iod reicht zur oxidativen Spaltung von **2** nicht mehr aus. Nach Schema 1 entsteht vielmehr unter partiellem Austausch von Chloro- gegen Iodo-Liganden und Verlust der metallständigen Methylgruppen ein paramagnetisches Produkt **7**, das nach Umkristallisation aus einem Zweiphasensystem Methylenchlorid/n-Hexan schwarzgrüne Kristalle der idealisierten Formel $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CrCl}_{1/2}\text{-I}_{3/2}]_2 \cdot \text{I}_2$ bildet. Im hier vorliegenden Strukturprinzip (Fig. 1) werden $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{-CrX}_2\text{I}_2$ -Einheiten, mit der idealisierten 1:1-Statistik der Brückenliganden X (50% Cl, 50% I), über I₂-Brücken unter Aufbau einer polymeren Kettenstruktur miteinander verknüpft. Der Abstand innerhalb der I₂-Brückenliganden beträgt 275.8(1) pm und unterscheidet sich somit vom freien I₂-Molekül (272 pm) nur unwesentlich [5]. Dasselbe Bauprinzip findet sich im polymeren Ir^{III}-Komplex der Formel $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrI}_2]_2 \cdot \text{I}_2$ verwirklicht [6]. Die beiden Polymerkomplexe gehören zu den wenigen Organometallhalogeniden, in denen intakte Halogen-Brücken (X₂) gesichert vorliegen.

B. Molekül- und Kristallstruktur des Organochrom(III)-Komplexes **2**

Bei seiner Synthese aus den THF-Komplexen von Methylchrom(III)-chlorid (**1a**) oder Chrom(III)-chlorid (**1b**) entsteht der zweikernige Komplex **2** als Pulver. Die Gewinnung für Röntgenbeugungszwecke geeigneter Einkristalle gelingt nur, wenn **2** in Gegenwart von Triphenylphosphan aus Diethylether bei -25 °C umkristallisiert wird. Es ist nicht klar, ob der Phosphan-Zusatz ähnlich wie die Anwesenheit von Trimethylphosphan (Abschn. A) ein (lockeres) Addukt mit **2** bildet oder auf andere Weise Einfluss auf die Kristallisation nimmt.

Erwartungsgemäss setzt sich die zweikernige Struktur von **2** aus kantenverbrückten $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ -Fragmenten verzerrt tetraedrischer Geometrie zusammen (Fig. 2–4), wenn man dem π -Aromaten formal eine Koordinationstelle einräumt.

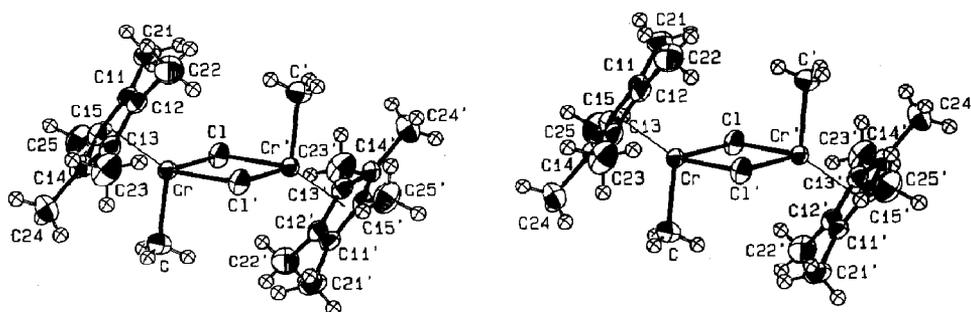


Fig. 2. Molekülstruktur (ORTEP-Darstellung) der zweikernigen Organochrom(III)-Verbindung **2** im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden lokalisiert (vgl. Exp. Teil) *. Symmetrieoperation für die mit Hochkomma gekennzeichneten Atome ($-x, -y, -z$).

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen der Komplexverbindungen **2** und **7** können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53044, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

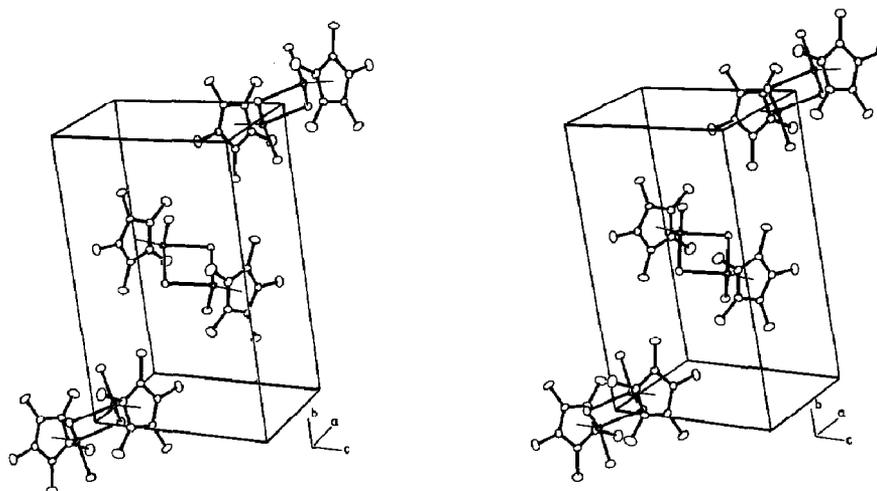


Fig. 3. Stereodarstellung der Einheitszelle der zentrosymmetrischen zweikernigen Organochrom(III)-Verbindung **2**.

Im Gegensatz zum strukturanalogen, ebenfalls zentrosymmetrisch aufgebauten Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\mu\text{-Cl})\text{CH}_3]_2$ (**2'**), der orthorhombisch kristallisiert [3], liegt das Derivat **2** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ vor.

Die Struktureinheiten sind ansonsten sehr ähnlich. So ist in beiden Komplexen schon aufgrund der grossen Metallabstände (vgl. Tab. 1) eine bindende Chrom–Chrom-Wechselwirkung auszuschliessen, was mit dem für **2'** experimentell ermittelten Diamagnetismus in Einklang ist. Auch sonst zeigt die annähernde Kongruenz der Winkel- und Abstandsdaten, dass die zusätzlichen zehn Methylgruppen von **2** *keinen signifikanten Einfluss* auf die Geometrie des Moleküls nehmen.

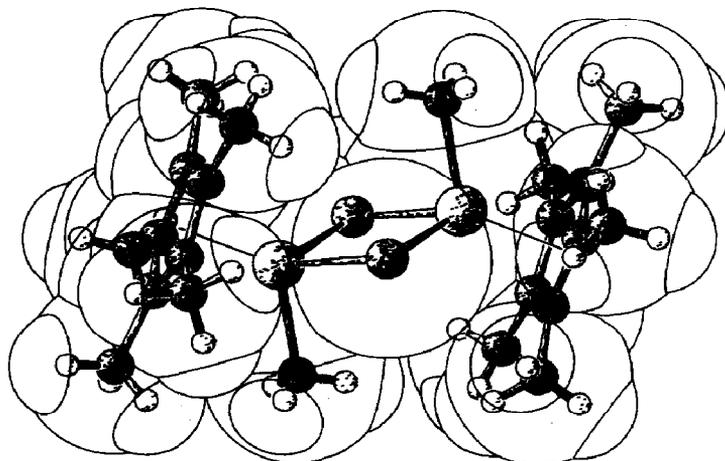


Fig. 4. SCHAKAL-Darstellung der Molekülstruktur von **2** mit Kalottenmodell. Die Methylgruppen stehen nahezu senkrecht auf der Cr_2Cl_2 -Ebene (Tab. 1).

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^{\circ}$) der zweikernigen Organochrom(III)-Verbindung **2**^a

Cr··Cr'	327.8(<1)	Cl–Cr–Cl	92.65(1)
Cr–Cl	237.3(<1)	Cr–Cl–Cr'	87.35(1)
Cr–C	208.7(2)	Cl–Cr–C	93.73(6)
Cr–C(11)	228.5(1)	Cl–Cr–Cp*	122.8
Cr–C(12)	228.6(1)	C–Cr–Cp*	122.2
Cr–C(13)	222.5(1)		
Cr–C(14)	223.2(1)		
Cr–C(15)	221.4(1)		
Cr–Cp*	189.9		
C–H(1)	84(2)		
C–H(2)	85(2)		
C–H(3)	81(2)		

^a Cp* symbolisiert das Zentrum des π -koordinierten Liganden Pentamethylcyclopentadienyl.

Tabelle 2

Positionsparameter der zweikernigen Organochrom(III)-Verbindung **2**^a

Atom	x	y	z	B_{eq} (\AA^2)
Cr	0.01741(5)	0.06988(2)	0.12433(3)	2.135(7)
Cl	0.21287(7)	–0.03343(4)	0.06947(6)	2.94(1)
C	0.1098(4)	0.1762(2)	0.0340(3)	3.78(6)
C(11)	0.0415(3)	0.0047(2)	0.3280(2)	2.81(5)
C(12)	–0.1357(3)	0.0259(2)	0.2710(2)	2.97(5)
C(13)	–0.1481(3)	0.1197(2)	0.2512(2)	2.94(5)
C(14)	0.0223(3)	0.1560(2)	0.3008(2)	2.85(5)
C(15)	0.1398(3)	0.0848(2)	0.3430(2)	2.78(5)
C(21)	0.1150(4)	–0.0865(2)	0.3689(3)	4.53(7)
C(22)	–0.2885(4)	–0.0378(2)	0.2365(3)	5.17(7)
C(23)	–0.3153(3)	0.1717(2)	0.1981(3)	4.88(7)
C(24)	0.0665(4)	0.2534(2)	0.3129(3)	4.92(8)
C(25)	0.3365(4)	0.0929(2)	0.4011(3)	4.81(8)
H(1)	0.213(3)	0.190(2)	0.074(2)	4.2(6)*
H(2)	0.112(3)	0.162(2)	–0.045(3)	6.3(7)*
H(3)	0.038(3)	0.216(2)	0.026(2)	4.7(6)*
H(211)	0.126(3)	–0.099(2)	0.451(3)	6.2(7)*
H(212)	0.049(3)	–0.130(2)	0.307(3)	6.8(8)*
H(213)	0.225(4)	–0.091(2)	0.360(3)	7.7(8)*
H(221)	–0.337(5)	–0.040(2)	0.308(4)	11(1)*
H(222)	–0.353(4)	–0.029(2)	0.149(3)	10(1)*
H(223)	–0.254(4)	–0.095(2)	0.235(3)	8.9(9)*
H(231)	–0.297(3)	0.218(2)	0.145(3)	7.0(8)*
H(232)	–0.399(3)	0.135(2)	0.135(2)	5.8(7)*
H(233)	–0.350(3)	0.199(2)	0.273(3)	6.4(7)*
H(241)	0.004(3)	0.282(2)	0.233(3)	5.9(7)*
H(242)	0.030(4)	0.277(2)	0.382(3)	7.5(8)*
H(243)	0.181(4)	0.262(2)	0.325(3)	8.0(8)*
H(251)	0.370(4)	0.101(2)	0.493(3)	8.5(9)*
H(252)	0.396(4)	0.039(2)	0.380(3)	7.5(8)*
H(253)	0.383(4)	0.136(2)	0.363(3)	8.7(9)*
Cp*	–0.0160	0.0782	0.2988	

^a Die Positionen der Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert (*). B_{eq} ist definiert als $4/3[a^2B(1, 1) + \dots + ab(\cos \gamma)B(1, 2) + \dots]$.

Im Fall der ähnlich aufgebauten Rhenium(III)-Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Re}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (d^4 -Konfiguration) liegen völlig andere Verhältnisse vor [7]. Ein kurzer Re–Re'-Abstand (250.6 (< 1) pm) und ein kleiner Re–Cl–Re'-Winkel (62.98(1)°) belegen hier eine Doppelbindung zwischen den beiden Metallzentren.

C. Hydrolyseversuche

Führt man die Hydrolyse des Chrom(III)-Komplexes **2** unter Ausschluss von Luftsauerstoff mit Wasser/Pyridin bzw. Triethylamin in Tetrahydrofuran-Lösung durch, so erhält man eine blaue Verbindung, die unter den gegebenen Bedingungen nicht isoliert werden kann, weil sie sich schnell zersetzt. Es handelt sich hierbei vermutlich um das bereits bekannte $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CrO}]_4$ [8a]. In Anwesenheit von Luftsauerstoff erhält man den ebenfalls bekannten Chrom(V)-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\mu\text{-O})\text{O}]_2$ [8b] in mäßigen Ausbeuten (15%).

Die Chrom(IV)-Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CrCl}(\text{Br})(\text{CH}_3)$ (**5**) hydrolysiert unter Luftausschluss nicht. An feuchter Luft erhält man aus einer Lösung von **5** in Methylenechlorid wiederum den Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\mu\text{-O})\text{O}]_2$, allerdings in schlechten Ausbeuten.

D. Cyclovoltammetrische Messungen

Die Cyclovoltammetrie des Chrom(IV)-Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CrCl}(\text{Br})(\text{CH}_3)$ (**5**) zeigt einen irreversiblen Reduktionspeak bei -970 mV vs. NHE (1178 mV vs. Ag/AgCl/KCl, 3 M). Dies bestätigt den Befund, dass zwar elementares Brom (1070 mV), nicht aber elementares Iod (535 mV) den Organochrom(III)-Komplex **2** zu einer Chrom(IV)-Spezies oxidieren kann. Die Cyclovoltogramme wurden unter folgenden Messbedingungen aufgenommen: 13.9 mg **5** in 40 ml CH_2Cl_2 ; Leitsalz: $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{PF}_6$, 1.48 g in 40 ml CH_2Cl_2 ; Arbeitselekt.: Glassy Carbon, Metrohm 6.0804.010; Gegenelekt.: Pt-Blech; Bezugslekt.: Ag/AgCl/KCl (3 M); Scan-Rate: 100 mV/s.

Schlussfolgerung

Die hier beschriebenen Organochrom(III)- und Organochrom(IV)-Komplex der π -Aromatenreihe sind einfach zugänglich. Sie eignen sich aber nicht für gezielte, d.h. ausbeutestarke Synthesen der angestrebten Organochromoxide, so dass für letztere neue Darstellungsmethoden zu entwickeln sind.

Experimenteller Teil

Einzelheiten zur allgemeinen Arbeitstechnik sind in Ref. 11b angegeben. Die Startsubstanzen $\text{CH}_3\text{CrCl}_2(\text{THF})_3$ (**1a**; THF = Tetrahydrofuran), $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (**1b**) sowie das Kalium- und das Thalliumsals von Pentamethylcyclopentadien wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert [9–13].

1. Bis[(μ -chloro)methyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)chrom] (**2**)

Variante A

Zu einer Suspension von 1.88 g (5.31 mmol) **1a** in 80 ml Diethylether wird bei -20°C eine Suspension von 2.07 g (5.31 mmol) $\text{K}[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5] \cdot 3\text{THF}$ in 20 ml

Diethylether gegeben. Die Mischung färbt sich langsam dunkel. Man lässt auf Raumtemp. erwärmen und noch 15 min rühren. Danach wird wieder auf -20°C abgekühlt und der Niederschlag über Celite® abfiltriert. Man erhält eine intensiv dunkelrot gefärbte Lösung von **2**. Die Aufarbeitung ist auf zwei Wegen möglich:

(a) *Kristallisation.* Das Solvens wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit möglichst wenig n-Hexan/Diethylether (1 + 1 Vol.-Teile) wieder aufgenommen. Beim Abkühlen auf -25°C fallen im Verlauf von 12 h feine, dunkelrote Kristalle aus, die mit kaltem n-Hexan gewaschen werden.

(b) *Chromatographie.* Die Substanz wird auf wenig Florisil aufgetragen und an einer mit Florisil/Diethylether beschickten Chromatographiersäule (l 30 m, ϕ 1.2 cm) bei -20°C mit Diethylether eluiert.

Die Ausbeuten liegen je nach Aufarbeitung und Reinheit des Edukts **1a** im Bereich von 40–55%.

Variante B

Eine Suspension von 1.26 g (3.56 mmol) **1a** in 60 ml Diethylether wird bei -20°C mit einer frisch bereiteten Lösung von 1.21 g (3.56 mmol) $\text{Ti}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ in 20 ml Diethylether umgesetzt. Die Farbe der Reaktionsmischung wechselt sofort nach graurot. Die Aufarbeitung erfolgt dann wie bei Variante A. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit von $\text{Ti}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ sind die Ausbeuten hier jedoch geringer.

Variante C

Zu einer Lösung von 1.52 g (4.06 mmol) **1b** in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei -25°C eine Suspension von 1.59 g (4.06 mmol) $\text{K}[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5] \cdot 3\text{THF}$ in 20 ml THF gegeben. Die Farbe der Reaktionsmischung schlägt dabei sofort nach türkisgrün um. Es entsteht der Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CrCl}_2(\text{THF})$, der aber nicht isoliert wird. Zu dieser Lösung gibt man nun 1.35 ml einer 3 M Lösung von Methylmagnesiumchlorid in Diethylether. Die Farbe der Lösung wechselt nun nach graurot. Man filtriert über Celite® und entfernt anschließend i. Vak. das Lösungsmittel. Die Aufarbeitung erfolgt dann wie bei Variante A beschrieben. Die Ausbeuten liegen um 65%.

Variante D

Man bereitet wie bei Variante C eine Lösung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CrCl}_2(\text{THF})$ in Tetrahydrofuran und setzt diese bei -25°C mit einem Äquivalent einer 5%igen Lösung von Methylithium in Diethylether um. Man erhält sofort eine graurote Lösung, filtriert über Celite®, entfernt i. Vak. das Lösungsmittel und verarbeitet das Rohprodukt wie unter Variante A beschrieben weiter. Die Ausbeuten liegen in diesem Fall um 60%.

2 bildet feine dunkelrote Kristalle, die in n-Hexan mässig, in allen polaren organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Die Substanz ist in kristalliner Form gegen Luft und Wasser wenig empfindlich. Sie zersetzt sich sowohl als Festkörper als auch in Lösung oberhalb von etwa 100°C . Dabei werden geringe Mengen Methan freigesetzt (GC-Analyse).

Elementaranalyse: Gef. C, 55.03; H, 7.82; Cl, 14.44; Cr, 21.69; $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Cr}_2$ (474.8) ber.: C, 55.57; H, 7.63; Cl, 14.91; Cr, 21.87%.

Spektroskopische Daten

IR (cm^{-1} , KBr): 2920sst [$\nu(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$]; 1477st, 1451st, 1429st [$\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$ und $\delta(\text{CH}_3)$]; 1375sst [$\nu(\text{CMe}=\text{CMe})$]; 496sst, 473m, 426st [$\nu(\text{Cr}-\text{CH}_3)$]. EI-MS (70

eV, $^{52}\text{Cr}/^{35}\text{Cl}$): m/e 479 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2\text{Cl}_3]^+$, rel. Int. 30%), 459 ($[M - \text{CH}_3]^+$, 100%), 444 ($[M - \text{C}_2\text{H}_6]^+$, 56%), 257 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{CrCl}_2]^+$, 10%), 222 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{CrCl}]^+$, 74%), 134 ($[\text{C}_{10}\text{H}_{14}]^+$, 55%). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, Toluol- d_8 , $+20^\circ\text{C}$): $\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5) - 8.9$ [br, 15H], $\delta(\text{CH}_3) - 11.3$ ppm [br, 3H]. Es liegt keine Temperaturabhängigkeit der Spektren zwischen -30 und $+20^\circ\text{C}$ vor. $^{13}\text{C-NMR}$ (67.80 MHz, Toluol- d_8 , $+20^\circ\text{C}$): keine Signale (Paramagnetismus).

2. Röntgenographische Daten von Bis[(μ -chloro)methyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)chrom] (2)

Formel: $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Cr}_2$; Kristallformat: kleine, schwarze, nadelige Kristallbruchstücke mit unregelmässigen Bruchkanten und Bruchflächen; rel. Molmasse: 475.4 a.m.u.; $F(000)$: 500; systematische Auslöschungen; $h0l$ ($h+1=2n+1$), $0k0$ ($k=2n+1$); Raumgruppe: monoklin, $P2_1/n$ (Int. Tab. Nr. 14); Gitterkonstanten: "least squares"-Verfeinerung von 42 Reflexlagen im Winkelbereich $39.9^\circ < 2\theta < 48.8^\circ$ (Programm "Param" [14]); a 792.2(1), b 1508.4(3), c 1034.4(1) pm, β 105.98(1) $^\circ$; V 1188×10^6 pm 3 ; $Z=2$; $\rho(\text{ber.})$ 1.329 g cm $^{-3}$; Gerät: CAD4 (Enraf-Nonius), Graphit-Monochromator, λ 71.07 pm (Mo- K_α); Temp. $-50 \pm 1^\circ\text{C}$; Messbereich $2.0^\circ < \theta < 25.0^\circ$, $h(-9/9)$, $k(0/17)$, $l(0/12)$; Messzeit max. 90 s; Messmodus: ω -scan; Scanbreite: $(1.00 + 0.30\text{tg}\theta)^\circ \pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; Intensitätskontrolle alle 3600 s je 3 Kontrollreflexe; Orientierungskontrolle alle 100 Reflexe je 3 Kontrollreflexe; 2290 gemessene Reflexe (davon 103 ausgelöscht), 2070 unabhängige Reflexe, 360 unbeobachtete Reflexe mit $I < 1.0\sigma(I)$, 1710 unabhängige Reflexe mit $I > 1.0\sigma(I)$ zur Verfeinerung benutzt; Lösung nach direkten Methoden [15].

In der asymmetrischen Einheit befinden sich 13 Schweratome (anisotrope Temperaturfaktoren) und 18 Wasserstoffatome (isotrope Temperaturfaktoren), 190 Parameter wurden "full matrix" verfeinert. Eine Differenzfouriersynthese liess alle Wasserstoffatome erkennen. Diese wurden mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Es wurden die Atomfaktoren für Neutralatome benutzt [16] und die anomale Dispersion berücksichtigt [17]. Innerhalb von 48.8 h Belichtungszeit verlieren drei Kontrollreflexe je 3% an Intensität. Eine Korrektur erfolgte nicht. Von einer Absorptionskorrektur wurde auf Grund des geringen Absorptionskoeffizienten und der nicht indizierbaren Bruchflächen Abstand genommen (μ 11.2 cm $^{-1}$); Extinktion wurde nicht korrigiert. Gewichtung: $w = 1/\sigma^2(F_0)$; shift/error: < 0.00 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte: $+0.34$ e/ Å^3 ; $R = \Sigma(|F_0| - |F_c|)/\Sigma|F_0| = 0.026$; $R_w = [\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_0|^2]^{1/2} = 0.026$; $GOF = [\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2/(NO - NV)]^{1/2} = 3.243$. Verfeinert wurde der Ausdruck $\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2$. Cp* bezeichnet den Schwerpunkt des C_5Me_5 -Liganden. Der Ligand ist geringfügig dezentral koordiniert (Cr-C(11...15) 221.4–228.6 pm). Das Molekül besitzt ein Symmetriezentrum. Es bestehen keine nennenswert kurzen inter- bzw. intramolekularen Abstandsbeziehungen. Die Strukturrechnung erfolgte im Programmsystem "STRUX-II" [18] mit den Programmen "MULTAN" [15], "ORTEP" [20], "PARAM" [14], "SCHAKAL" [21], "SDP" [19] mit Hilfe des Rechners VAX 11/730.

3. Chloro(methyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)trimethylphosphanchrom (3)

50 mg (0.21 mmol) 2 werden in 15 ml Diethylether gelöst und mit 0.1 ml Trimethylphosphan (Überschuss) versetzt. Man lässt die Reaktionsmischung 5 min

sieden und zieht anschliessend das Lösungsmittel und überschüssiges Trimethylphosphan im Hochvakuum ab. Es bleibt ein roter Feststoff zurück, der aus wenig Diethylether umkristallisiert wird. Man erhält temperatur- und luftempfindliche, rotviolette, fast schwarze Kristalle, die in Hexan mässig, in anderen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Die Ausbeute liegt nach Umkristallisation bei 80%.

Elementaranalyse: Gef.: C, 48.21; H, 7.94; $C_{14}H_{27}ClCrP$ (313.4) ber.: C, 53.61; H, 8.62%. Die Abweichungen sind vermutlich auf Oxidation bzw. thermische Zersetzung, die bereits bei $-10^{\circ}C$ einsetzt, zurückzuführen.

Spektroskopische Daten. IR (cm^{-1} , KBr): 2920st [$\nu(C_5(CH_3)_5)$]; 1475m, 1453m [$\delta(C_5(CH_3)_5)$ und $\delta(CH_3)$]; 1295m, 957s [$\nu(PMe_3)$]; 477 m [$\nu(Cr-CH_3)$]. EI-MS (70 eV, bzgl. ^{52}Cr , ^{35}Cl): 313 (M^+ , rel. Int. 0.5%), 298 ($[M-CH_3]^+$, 1%), 222 ($[(C_5Me_5)CrCl]^+$, 3%), 76 ($[PMe_3]^+$, 76%), 61 ($[PMe_2]^+$, 100%).

4. Bis[(μ -phenolato)methyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)chrom] (4)

Eine Lösung von 80 mg (0.17 mmol) **2** in 20 ml Tetrahydrofuran wird mit einem fünffachen Überschuss Natriumphenolat versetzt. Man erhitzt zum Sieden und lässt 1 h kochen. Während dieser Zeit wechselt die Farbe allmählich von rotviolett nach dunkelblau. Anschliessend wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand dreimal mit je 20 ml n-Hexan extrahiert. Man engt die klare, blaue Lösung auf ein Volumen von 8 ml ein und lässt das Produkt bei $-25^{\circ}C$ auskristallisieren. Auf diese Weise erhält man quaderförmige, blaue Kristalle, die schwach luftempfindlich sind und sich in allen organischen Lösungsmitteln sehr gut lösen. Die Lösungen sind stark luftempfindlich. Die Ausbeute beträgt nach Umkristallisation 80 mg (80%).

Spektroskopische Daten. IR (cm^{-1} , KBr): 2850–3000 m [$\nu(C_5(CH_3)_5)$ und $\nu(C-H$ Phenol)]; 1587st [$\nu(CH=CH)$]; 1481st [$\delta(C_5(CH_3)_5)$ oder $\delta(CH_3)$]; 762st [$\delta(CH, out-of-plane, monosubst. Aromat)$]; 695st [$\delta(CH=CH, monosubst. Aromat)$]; 480 m [$\nu(Cr-CH_3)$]. EI-MS (70 eV, ^{52}Cr): m/e 653 ($[(C_5Me_5)_2Cr_2(OPh)_3]^+$, rel. Int. 0.1%), 576 ($[(C_5Me_5)_2Cr_2O(OPh)_2]^+$, 0.1%), 483 ($[(C_5Me_5)_2Cr_2O(OPh)]^+$, 0.5%), 373 ($[(C_5Me_5)Cr(OPh)_2]^+$, 0.1%), 280 ($[(C_5Me_5)CrOPh]^+$, 0.7%), 134 ($[C_{10}H_{14}]^+$, 38%). Man erkennt die Gemeinsamkeiten mit dem Massenspektrum der Verbindung **3**, auch hier findet man den Molpeak (m/e 590) nicht. Es laufen Umlagerungen ab, bei denen höhere phenolsubstituierte Spezies entstehen. FD-MS: m/e 578 ($[(C_5Me_5)_2Cr_2(CH_2)(OPh)_2]^+$, 10%), 576 ($[(C_5Me_5)_2Cr_2O(OPh)_2]^+$, 20%), 467 ($[(C_5Me_5)_2Cr_2OPh]^+$, 10%), 373 ($[(C_5Me_5)Cr(OPh)_2]^+$, 15%).

5. Bromochloromethyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)chrom (5)

550 mg (1.16 mmol) **2** in 40 ml Methylenchlorid werden bei $-25^{\circ}C$ mit einem Äquivalent Brom, gelöst in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff, versetzt. Es erfolgt sofort ein Farbumschlag von rotviolett nach türkisgrün. Nach dem Abziehen der flüchtigen Anteile i. Vak. bleibt **5** als blauer Rückstand zurück. Die Substanz wird in möglichst wenig Methylenchlorid (ca. 10 ml) gelöst, mit der fünffachen Menge n-Hexan überschichtet und so bei $-25^{\circ}C$ langsam umkristallisiert. Man erhält luftstabile, blaue Kristalle, die sich in polaren organischen Solventien gut, in n-Hexan und Toluol sehr schlecht lösen. Die Lösungen sind etwas empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit. Die Ausbeute beträgt nach Umkristallisation 580 mg (95%).

Elementaranalyse: Gef.: C, 38.03; H, 4.88; Br, 26.21; Cl, 12.75; Cr, 16.59; $C_{11}H_{18}BrClCr$ (317.4) ber.: C, 41.59; H, 5.67; Br, 25.18; Cl, 11.17; Cr, 16.39%.

Spektroskopische Daten. IR (cm^{-1} , KBr): 2900–3000m [$\nu(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$) und $\nu(\text{Cr}-\text{CH}_3)$]; 1480st, 1445st, 1424st [$\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$) und $\delta(\text{CH}_3)$]; 468m [$\nu(\text{Cr}-\text{CH}_3)$]; 432sst [$\nu(\text{Cr}-\text{Cl})$]; 310m [evtl. $\nu(\text{Cr}-\text{Br})$]. EI-MS (70 eV, $^{52}\text{Cr}/^{35}\text{Cl}$): m/e 479 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2\text{Cl}_3]^+$, rel. Int. 28%), 301 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 14%), ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{CrCl}_2]^+$, 14%), 222 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{CrCl}]^+$, 59%), 135 ($[\text{C}_{10}\text{H}_{15}]^+$, 90%), 119 ($[\text{C}_8\text{H}_{13}]^+$, 100%). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , $+20^\circ\text{C}$): $\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$ 1.19 [s], $\delta(\text{CH}_3)$ 3.46 ppm [s]. Bei Zugabe von wenigen Kristallen des chiralen Shift-Reagens Tris-[3-(heptafluorpropyl-hydroxymethylen)-*d*-camphorato]europium (Fa. Jansen, Art.-Nr. 17.302.36) spaltet das Signal der chromständigen Methylgruppe im Intensitätsverhältnis 1/1 auf: $\delta_1 = 3.490$, $\delta_2 = 3.508$ ppm ($\Delta\delta = 4.9$ Hz).

6. Röntgenographische Daten von Bromochloromethyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)chrom (5)

Formel: $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{BrClCr}$; Kristallformat: schwarze, kleine, in dünnen Schichten im Durchlicht blaugrüne Kristalle und Kristallbruchstücke mit unregelmässigen Bruchkanten und Bruchflächen; rel. Molmasse: 317.4 a.m.u.; systemat. Auslöschungen: $h00$ ($h = 2n + 1$), $0k0$ ($k = 2n + 1$), $00l$ ($l = 2n + 1$); Raumgruppe: orthorhombisch, $P2_12_12_1$ (Int. Tab. Nr. 19); Gitterkonstanten: "least squares"-Verfeinerung von 34 Reflexlagen im Winkelbereich $29.9^\circ < 2\theta < 37.3^\circ$ mit dem Programm "Param" [14]; a 809.3(1), b 861.0(3), c 1897.1(1) pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90.00(1)^\circ$; V 1322×10^6 pm³; $Z = 4$; Gerät: CAD4 (Enraf-Nonius); Graphit-Monochromator, λ 71.07 pm (Mo-K_α); Temp. $24 \pm 1^\circ\text{C}$; Messbereich: $2.0^\circ < \theta < 20.0^\circ$, $h(-7/7)$, $k(0/8)$, $l(0/18)$; Messzeit max. 180s; Messmodus: ω -scan; Scanbreite: $(1.00 + 0.30\text{tg}\theta)^\circ \pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; Intensitätskontrolle: alle 3600 s je 3 Kontrollreflexe; Orientierungskontrolle: alle 100 Reflexe je 3 Kontrollreflexe; 1388 gemessene Reflexe (davon 20 ausgelöscht), 1225 unabhängige Reflexe, 299 unbeobachtet mit $I < 3.0\sigma(I)$, 926 unabhängige Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$ zur Verfeinerung benutzt; Strukturlösung nach direkten Methoden [15]; Atomfaktoren für Neutralatome [16]; anomale Dispersion berücksichtigt [17].

Eine Zersetzung des Kristalls während der Messung wurde nicht beobachtet, von einer Korrektur wurde aufgrund des isotropen Kristallformats und der nicht identifizierbaren Bruchflächen Abstand genommen; Extinktion wurde nicht korrigiert. Die Struktur konnte gelöst werden, war aber mit vertretbarem Aufwand nicht zu verfeinern. Die vier Liganden Cp^* , Br, Cl und CH_3 , sind pseudotetraedrisch um das Chromatom angeordnet. Die daraus resultierende optisch aktive Substanz kristallisiert folgerichtig in einer azentrischen Raumgruppe mit nur einer enantiomorphen Form in der Zelle. Der vermessene Kristall ist einerseits "rotations"-fehlgeordnet, andererseits müssen auch merklich Anteile des Enantiomeren in das Kristallgitter eingebaut sein. Dies folgt schlüssig aus der Analyse der Temperaturfaktoren. Die Strukturrechnung erfolgte im Programmsystem "STRUX-II" [18] mit den Programmen "MULTAN" [15], "ORTEP" [20], "PARAM" [14], "SCHAKAL" [21], "SDP" [19] mit Hilfe des Rechners VAX 11/730. Weitere Einzelheiten zur Struktur werden auf Wunsch von den Autoren mitgeteilt.

7. Methylbis(phenolato)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)chrom (6)

150 mg (0.47 mmol) **5** werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit einem fünffachen Überschuss an Natriumphenolat versetzt. Man erhitzt die Mischung zum

Sieden und lässt eine Stunde kochen. Anschliessend wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der blaue Rückstand dreimal mit je 20 ml Hexan extrahiert. Man engt die klare, blaue Lösung auf 10 ml ein und lässt das Produkt bei -25°C auskristallisieren. Man erhält luftempfindliche, blaue Kristalle, die sich in allen organischen Lösungsmitteln gut lösen. Die Lösungen sind sehr stark luftempfindlich. Ausbeute nach Umkristallisation 120 mg (65%).

Spektroskopische Daten

IR (cm^{-1} , KBr): 2900–3060m [$\nu(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$) und $\nu(\text{C-H Phenol})$]; 1587sst [$\nu(\text{CH}=\text{CH})$]; 1481sst [$\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$) bzw. $\delta(\text{CH})$]; 1161sst [$\nu(\text{C-O, arom. Ether})$]; 761st [$\delta(\text{CH; out-of-plane, monosubst. Aromat})$]; 698st [$\delta(\text{CH}=\text{CH, monosubst. Aromat})$]; 475m [$\nu(\text{Cr-CH}_3)$]. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , $+20^{\circ}\text{C}$): $\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3))$ 1.82 ppm [br], $\delta(\text{CH}_3)$ 3.72 ppm [br], $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.22 ppm [2].

8. Der polymere Chrom(III)-Komplex der Formel $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CrCl}_{1/2}\text{I}_{3/2}]_2 \cdot \text{I}_2$ (7)

Eine Lösung von 1.28 g (2.69 mmol) **2** in 80 ml Methylenchlorid wird bei -25°C mit 1.37 g (5.38 mmol) Iod, gelöst in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff, umgesetzt. Es erfolgt sofort ein Farbumschlag von rotviolett nach grün. Nach dem Abziehen der flüchtigen Anteile (Vakuum) bleibt ein schmutziggrüner Rückstand zurück, der zur Entfernung von überschüssigem Iod fünfmal mit je 20 ml n-Hexan gewaschen wird. Die Substanz wird in wenig Methylenchlorid gelöst, mit der fünffachen Menge n-Hexan überschichtet und so bei -25°C langsam umkristallisiert. Man erhält grosse, luftstabile, schwarzgrüne Kristalle, die sich in polaren organischen Solventien gut, in n-Hexan und Toluol sehr schlecht lösen. Die Lösungen sind empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit und spalten langsam elementares Iod ab. Ausb. nach Umkristallisation 2.75 g (98%).

Elementaranalyse: Gef.: C, 24.76; H, 3.15; Cl, 5.09; Cr, 11.41; I, 55.58; $[\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cr}_2\text{ClI}_5]$ ber.: C, 22.98; H, 2.87; Cl, 3.39; Cr, 9.96; I, 60.80%.

Spektroskopische Daten. IR (cm^{-1} , KBr): 2900st [$\nu(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$)]; 1475st, 1453st, 1422st [$\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$)]; weitere Banden bei 1016m, 473m, 424st. $^1\text{H-NMR}$ keine Signale (Paramagnetismus). EI-MS (70 eV, ^{52}Cr , ^{35}Cl): m/e 254 (I_2^+ , rel. Int. 100%), 128 (HI^+ , 16%), 127 (I^+ , 26%). FD-MS: m/e 663 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2\text{ClI}_2]^+$, 2.5%), 571 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2\text{Cl}_2\text{I}]^+$, 8%), 479 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2\text{Cl}_3]^+$, 8%), 441 ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CrI}_2]^+$, 100%), 349 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{CrClI}]^+$, 22%).

9. Röntgenographische Daten des polymeren Chrom(III)-Komplexes 7

Formel: $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{ClCr}_2\text{I}_5$, wahrscheinlich liegt der Chlorgehalt etwas höher, dafür weniger Iod; Kristallformat: schwarze, metallisch glänzende, in dünnen Schichten moosgrüne Platten, ungefähres Format des vermessenen Einkristalls $0.32 \times 0.37 \times 0.10$ mm; rel. Molmasse: 1044.4 a.m.u. (idealisiert); $F(000)$: 1920; systemat. Auslösungen: $0k0$ ($k = 2n + 1$), $h0l$ ($l = 2n + 1$); Raumgruppe: monoklin $P2(1)/c$ (Int. Tab. Nr. 14); Gitterkonstanten: "least-squares"-Verfeinerung von 25 Reflexlagen im Winkelbereich $38.0^{\circ} < 2\theta < 45.8^{\circ}$ mit dem Programm "Param" [14]; a 1573.0(2), b 848.0(1), c 2299.4(2) pm, β 102.78(1) $^{\circ}$; V 2991×10^6 pm 3 ; $Z = 2$, D_{calc} 2.319 g cm $^{-3}$; Gerät: CAD4 (Enraf-Nonius); Graphit-Monochromator, λ 71.07 pm (Mo-K_α); Temp. $24 \pm 1^{\circ}\text{C}$; Messbereich: $2.0^{\circ} < \theta < 25.0^{\circ}$, $h(0/18)$, $k(0/10)$, $l(-27/27)$; Messzeit max. 60 s; Meßmodus: ω -scan; Scanbreite: $(0.80 + 0.35t\theta)^{\circ} \pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; Intensitätskontrolle:

alle 3600 s je 3 Kontrollreflexe; Orientierungskontrolle: alle 200 Reflexe je 3 Kontrollreflexe; 5791 gemessene Reflexe, davon 401 ausgelöscht ($h0l$ mit $l = 2n + 1$; $0k0$ mit $k = 2n + 1$), 5185 unabhängige Reflexe, 1542 unbeobachtet mit $I < 5.0\sigma(I)$, 3643 unabhängige Reflexe mit $I > 5.0\sigma(I)$ zur Verfeinerung benutzt, 14.4 Reflexe pro Parameter; Strukturlösung nach direkten Methoden [15], Differenzfouriersynthesen.

In der asymmetrischen Einheit sind 28 'Schwer'-Atome (anisotrope Temperaturfaktoren) und 30 Wasserstoffatome (isotrope Temperaturfaktoren). Eine Differenzfouriersynthese nur mit den Schweratomen lässt nur wenige Wasserstoffpositionen erkennen. Auf dieser Basis sind die Wasserstofflagen in idealer Geometrie berechnet (C-H 95 pm) und mit kollektivem isotropen Temperaturfaktor in die Strukturfaktorberechnung einbezogen, aber nicht verfeinert. Atomfaktoren für Neutralatome [16], anomale Dispersion berücksichtigt [17].

Anmerkung: Eine Analyse der Temperaturfaktoren lässt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Elementaranalyse einen etwas höheren Chlorgehalt für die verbrückenden Halogenatome erwarten als in den Rechnungen angenommen wird ($I/Cl = 50/50$). Für das zweite Molekül erscheint die Zusammensetzung $I/Cl = 50/50$ hingegen akzeptabel.

Jedes Molekül besitzt ein Symmetriezentrum. Zwischen den zwei kristallographisch unterschiedlichen Molekülen besteht eine I_2 -Brücke. Zusammen bauen sie eine unendliche Kette parallel der Flächendiagonalen $[-1, 0, 1]$ auf: $I(1) \cdots I(6) - I(5) \cdots I(3)$, $d[I(1) \cdots I(6)]$ 355.5(2), $d[I(6) - I(5)]$ 275.8(2), $d[I(5) \cdots I(3)]$ 335.4(2) pm). Die Verbindung kristallisiert isostrukturell mit $[(C_5Me_5)Ir]_2I_6$ [6]. Die Strukturrechnung erfolgte im Programmsystem "STRUX-II" [18] mit den Programmen "MULTAN" [15], "ORTEP" [20], "PARAM" [14], "SCHAKAL" [21], "SDP" [19] mit Hilfe des Rechners VAX 11/730.

Dank

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die Firma E. Merck und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert, wofür wir an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Literatur

- 1 Zusammenfassungen: (a) W.A. Herrmann, J. Organomet. Chem., 300 (1986) 111; (b) W.A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt und J. Okuda, Polyhedron, 6 (1987) 1165; (c) W.A. Herrmann, Angew. Chem., 100 (1988) im Druck (Oktober-Heft); Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) im Druck.
- 2 (a) W.J. Mijs and R.H. de Jonge (Hrsgb.), Organic Syntheses By Oxidation with Metal Compounds, Plenum Press, New York, 1986; (b) G. Cainelli and G. Cardillo, Chromium Oxidations in Organic Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- 3 (a) D.S. Richeson, S.-W. Hsu, N.H. Fredd, G.V. Duyne und K.H. Theopold, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 8273; (b) D.S. Richeson, J.F. Mitchell und K.H. Theopold, *ibid.*, 109 (1987) 5868.
- 4 W.A. Herrmann und E. Herdtweck, unveröffentlichte Ergebnisse 1986.
- 5 A.F. Wells: Structural Inorganic Chemistry, 5. Aufl., 388, Clarendon Press, Oxford, 1984, S. 286.
- 6 A. Millan, P.M. Bailey und P.M. Maitlis, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1982) 73.
- 7 W.A. Herrmann, R.A. Fischer und E. Herdtweck, J. Organomet. Chem., 329 (1987) C1.
- 8 (a) H. Benn, G. Wilke und D. Henneberg, Angew. Chem., 23 (1973) 1052; (b) M. Herberhold, W. Kemnitz, A. Razavi, H. Schöllborn und U. Thewalt, Angew. Chem., 97 (1985) 603; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24 (1985) 601.

- 9 K. Nishimura, H. Kuribayashi, A. Yamamoto und S. Ikeda, *J. Organomet. Chem.*, 37 (1972) 317.
- 10 R.P.A. Sneed, *Organochromium Compounds*, Academic Press, New York, 1975.
- 11 (a) G. Brauer (Hrsgb.), *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Bd. 3, 3. Auflage, S. 1486 ff., Enke-Verlag, Stuttgart 1981; (b) R.A. Fischer, H.-J. Kneuper und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 365.
- 12 R.S. Threlkel und J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, 136 (1977) 1.
- 13 R.B. King und J. Eisch: *Organometallic Syntheses* Vol. 3, Elsevier, S. 484, Amsterdam 1986.
- 14 "XRAY76-SYSTEM", Programm "PARAM", angepaßt an die VAX 11/730 von M. Birkhahn und E. Herdtweck, Universität Marburg (1979) und TU München (1986), BRD.
- 15 P. Main: *Multan 11/82, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, University of York, York England 1982.
- 16 D.T. Cromer: J.T. Waber, *Int. Tab. Vol. IV Table 2.2B*, Kynoch Press, Birmingham England 1974.
- 17 D.T. Cromer, J.T. Waber: *Int. Tab. Vol. IV Table 2.3.1*, Kynoch Press, Birmingham England 1974.
- 18 R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa und E. Herdtweck, *STRUX-II, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*, Universität Marburg (1980) und TU München (1985).
- 19 B.A. Frenz: *The ENRAF Nonius CAD4 SDP SYSTEM*, Computing in Crystallography, S. 64-71, Delft University Press, Delft Holland 1978.
- 20 C.K. Johnson: *ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, National Laboratories, Oak Ridge/Tennessee (USA) 1965.
- 21 E. Keller: *SCHAKAL, Ein Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg 1986.