

Die Kristall- und Molekülstruktur von $\{\eta^6, \eta^{6'}\text{-}[2'\text{-(1,3-Dioxolan-2-yl)biphenyl-2-carbonsäure-methylester}]\}$ bis (tricarbonsäurechrom), $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{Cr}_2\text{O}_{10}$ und von $\{\eta^6, \eta^{6'}\text{-[Biphenyl-2,2'-dicarbonsäure-methylester]}\}$ bis (tricarbonsäurechrom), $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{Cr}_2\text{O}_{10}$

Erich Halwax* und Horst Völlenk

Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie, Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 30. November 1982. Angenommen 22. Dezember 1982)

The Crystal and Molecular Structures of $\{\eta^6, \eta^{6'}\text{-}[2'\text{-(1,3-Dioxolane-2-yl)biphenyl-2-carboxylic acid methyl ester}]\}$ bis tricarbonylchromium, $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{Cr}_2\text{O}_{10}$ and $\{\eta^6, \eta^{6'}\text{-[Biphenyl-2,2'-dicarboxylic acid methyl ester]}\}$ bis tricarbonylchromium, $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{Cr}_2\text{O}_{10}$

The crystal structures of the title compounds have been determined by three-dimensional X-ray data (2 215 and 2 439 reflections, respectively) and refined to an *R*-value of 0.11 (0.10). The two compounds crystallize with very similar structures and have triclinic symmetry, space group $P\bar{1}$, $Z = 2$. The cell parameters are: $a = 13.975$ (13.752), $b = 12.324$ (12.283), $c = 7.065$ (7.147) Å, $\alpha = 73.89$ (73.75), $\beta = 74.83$ (75.05), $\gamma = 72.21$ (71.65)°. The torsion angles of the biphenyl rings are 99.6 and 99.8°.

(*Keywords: Benchrotrenes; Biphenyl torsion angle; Chromium tricarbonyl complexes of diphenic acid derivatives; X-ray crystal structure*)

Einleitung

Von einer Reihe von Mono- und Bis(tricarbonsäurechrom)-Komplexen von Diphensäurederivaten wurden Konfiguration und Konformation u. a. aus NMR-, CD- und LIS (lanthanide induced shift)-Untersuchungen in Lösung abgeleitet¹⁻⁵. Um diese Ergebnisse abzusichern, wurde an zwei ausgewählten Verbindungen eine Röntgenstrukturbestimmung durchgeführt: am Acetal $\{\eta^6, \eta^{6'}\text{-}[2'\text{-(1,3-Dioxolan-2-yl)biphenyl-2-}$

carbonsäure-methylester]]bis(tricarbonylchrom) (**A**) und am Diester { η^6, η^6 -[Biphenyl-2,2'-dicarbonsäure-methylester]}bis(tricarbonylchrom) (**B**). Abb. 1 gibt die Geometrie beider Moleküle wieder.

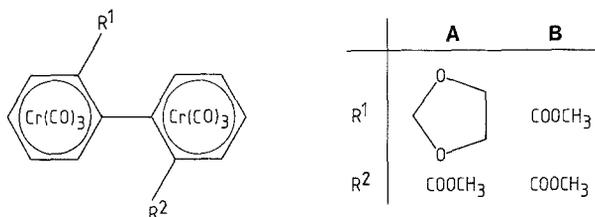


Abb. 1. Formelschema der beiden Verbindungen **A** und **B**

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Meßbedingungen (Standardabweichungen der letzten Dezimale in Klammern)

	Verbindung A	Verbindung B
Formel	C ₂₃ H ₁₆ Cr ₂ O ₁₀	C ₂₂ H ₁₄ Cr ₂ O ₁₀
M _r	556,37	542,34
Abmessungen des Kristalls [mm]	0,30 × 0,15 × 0,10	0,45 × 0,12 × 0,07
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a [Å]	13,975 (6)	13,752 (2)
b	12,324 (7)	12,283 (3)
c	7,065 (3)	7,147 (1)
α [°]	73,89 (2)	73,75 (1)
β	74,83 (2)	75,05 (1)
γ	72,21 (2)	71,65 (1)
Z	2	2
V [Å ³]	1 092,1 (9)	1 080,8 (4)
D _X [g cm ⁻³]	1,692	1,667
μ (MoK α) [cm ⁻¹]	10,28	10,36
Scan-Typ	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
Scan-Geschw. [°/min]	2	1
θ -Bereich [°]	2—24	1,5—24
unabhängige Reflexe	3 423	3 407
davon $\geq 3\sigma(I)$	2 228	2 435

Experimentelles

Beide Verbindungen wurden von R. Schölm (Institut für Organische Chemie der Universität Wien) hergestellt^{3,5}. Es wurden Einkristalle geeigneter Größe ausgewählt und auf einem Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100,

Tabelle 2. Zusammenfassung der Verfeinerung

	Verbindung A	Verbindung B
verfeinerte Parameter:		
in Block 1	67	67
in Block 2	91	86
anisotrop		
verfeinerte Atome	Cr	Cr
in die Verfeinerung einbezogene Reflexe		
$F_0 \geq 6 \sigma(F_0)$	2 215	2 439
Gewicht	$1/[\sigma^2(F_0) + 0.0005 F_0^2]$	$1/[\sigma^2(F_0) + 0.00036 F_0^2]$
$R = \frac{\sum(F_0 - F_c)}{\sum F_0}$	0,111	0,096
$RG = \left[\frac{\sum w(F_0 - F_c)^2}{\sum w F_0^2} \right]^{1/2}$	0,135	0,123

Tabelle 3. Anisotrope Temperaturkoeffizienten ($\cdot 10^4$) für Cr
 $(T = \exp[-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12} + \dots)])$.
 Standardabweichungen der letzten Dezimalen in Klammern

	Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
A	Cr (1)	227 (11)	354 (12)	463 (15)	-22 (9)	-194 (10)	-103 (10)
	Cr (2)	200 (11)	370 (12)	506 (16)	-29 (9)	-148 (10)	-153 (11)
B	Cr (1)	395 (9)	390 (9)	467 (10)	-170 (7)	-56 (8)	-69 (8)
	Cr (2)	423 (9)	354 (9)	492 (11)	-129 (7)	-70 (8)	-120 (8)

MoK $\bar{\alpha}$ -Strahlung, Graphit-Monochromator) röntgenographisch untersucht. Die orangefarbene gefärbten durchscheinenden Kristalle hatten die Form rechteckiger Prismen und zeigten während der Messung keine Zersetzung, was durch stündliche Messung dreier Referenzreflexe kontrolliert wurde. Die in Tab. 1 angegebenen Elementarzellen wurden im reziproken Raum nach *Dirichlet* reduziert, die Zellparameter durch least squares-Verfeinerung bestimmt.

Bestimmung und Verfeinerung der Strukturen

Die Strukturen beider Verbindungen wurden mit Hilfe direkter Methoden gelöst.

Verbindung A (MULTAN 78⁶): Der statistische Zentrumstest zeigte deutlich Zentrosymmetrie. Zwischen den 280 größten E -Werten ($E > 1,7$) wurden

Tabelle 4. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten (Standardabweichungen der letzten Stelle in Klammern)

Atom	Verbindung A			Verbindung B			$B[\text{\AA}^2]$
	x	y	z	x	y	z	
Cr (1)	2720 (1)	5059 (2)	1459 (3)	2714 (1)	5028 (1)	1608 (2)	3,30 (4)*
Cr (2)	715 (1)	1941 (2)	3220 (3)	786 (1)	1901 (1)	3142 (2)	3,34 (4)*
C (1)	3141 (10)	5622 (11)	1223 (22)	3117 (8)	5565 (9)	1038 (16)	4,1 (2)
C (2)	2439 (11)	6528 (13)	1840 (23)	2476 (9)	6516 (11)	1933 (19)	5,3 (3)
C (3)	1435 (11)	5481 (12)	1026 (22)	1379 (9)	5484 (10)	1166 (18)	4,9 (2)
C (4)	399 (11)	1321 (12)	5843 (23)	434 (9)	1278 (9)	5779 (18)	4,5 (2)
C (5)	521 (11)	1862 (12)	2958 (21)	459 (9)	1826 (10)	2818 (17)	4,7 (2)
C (6)	14 (12)	3356 (14)	3781 (25)	61 (9)	3326 (10)	3694 (17)	4,7 (2)
O (1)	3413 (9)	5977 (9)	2879 (18)	3358 (7)	5936 (8)	2739 (13)	6,1 (2)
O (2)	2276 (9)	7485 (11)	2020 (19)	2303 (8)	7465 (9)	2127 (15)	7,8 (2)
O (3)	574 (9)	5785 (10)	723 (18)	529 (8)	5798 (8)	856 (14)	7,2 (2)
O (4)	162 (9)	946 (10)	7584 (18)	528 (8)	921 (7)	7482 (13)	5,9 (2)
O (5)	1317 (9)	1832 (10)	2711 (18)	273 (7)	1834 (8)	2579 (14)	6,9 (2)
O (6)	467 (10)	4244 (11)	4149 (20)	448 (7)	4219 (8)	4107 (14)	6,8 (2)
C (11)	2751 (9)	3160 (10)	2507 (18)	2823 (7)	3086 (7)	2598 (13)	2,7 (2)
C (12)	3691 (9)	3300 (10)	1318 (19)	3783 (7)	3292 (8)	1467 (14)	3,2 (2)
C (13)	4251 (10)	3934 (11)	1791 (20)	4279 (8)	3956 (9)	2059 (16)	4,1 (2)
H (13)	4995 (10)	3994 (11)	887 (20)	5013 (7)	4109 (8)	1141 (14)	6,1 (1,0)
C (14)	3860 (10)	4481 (11)	3399 (20)	3819 (8)	4469 (9)	3673 (16)	4,0 (2)
H (14)	4275 (10)	4997 (11)	3719 (20)	4176 (7)	5014 (8)	4063 (14)	6,1 (1,0)
C (15)	2904 (10)	4348 (11)	4613 (20)	2849 (8)	4315 (9)	4748 (16)	4,1 (2)
H (15)	2601 (10)	4730 (11)	5918 (20)	2472 (7)	4710 (8)	6041 (14)	6,1 (1,0)
C (16)	2344 (10)	3714 (10)	4123 (20)	2342 (7)	3653 (8)	4216 (14)	3,1 (2)
H (16)	1595 (10)	3660 (10)	5005 (20)	1606 (7)	3500 (8)	5097 (14)	6,1 (1,0)
C (17)	4145 (10)	2712 (11)	476 (21)	4379 (10)	2742 (12)	257 (21)	5,9 (3)
H (17)	3513 (10)	2854 (11)	1200 (21)	—	—	—	—

O (11)	4 530 (8)	1 576 (9)	82 (17)	5,3 (2)	4 292 (7)	1 793 (8)	—232 (13)	6,3 (2)
C (18)	5 291 (14)	1 268 (16)	—1 730 (28)	6,4 (4)	5 027 (18)	1 497 (20)	—2 203 (34)	13,5 (7)
H (181)	4 997 (14)	834 (16)	—2 504 (28)	12,2 (3,4)	5 014 (18)	648 (20)	—2 343 (34)	13,5 (7)
H (182)	5 997 (14)	707 (16)	—1 302 (28)	12,2 (3,4)	5 812 (18)	1 480 (20)	—2 172 (34)	13,5 (7)
H (183)	—	—	—	—	4 763 (18)	2 161 (20)	—3 451 (34)	13,5 (7)
C (19)	5 487 (13)	2 355 (14)	—3 049 (26)	5,2 (4)	—	—	—	—
H (191)	6 286 (13)	2 348 (14)	—3 330 (26)	12,2 (3,4)	—	—	—	—
H (192)	5 252 (13)	2 506 (14)	—4 459 (26)	12,2 (3,4)	—	—	—	—
O (12)	4 884 (8)	3 216 (9)	—1 868 (17)	5,4 (3)	4 911 (9)	3 265 (10)	—1 599 (18)	9,0 (3)
C (21)	2 232 (9)	2 358 (10)	2 128 (18)	2,3 (2)	2 337 (7)	2 284 (7)	2 133 (13)	2,7 (2)
C (22)	2 371 (9)	1 208 (10)	3 180 (19)	2,6 (2)	2 458 (7)	1 118 (8)	3 181 (13)	2,9 (2)
C (23)	1 944 (10)	410 (11)	2 668 (20)	3,1 (3)	2 049 (8)	356 (9)	2 571 (16)	4,2 (2)
H (23)	2 011 (10)	—471 (11)	3 545 (20)	4,5 (1,0)	2 162 (7)	—548 (8)	3 442 (13)	6,1 (1,0)
C (24)	1 446 (10)	792 (12)	1 035 (21)	3,4 (3)	1 539 (8)	749 (9)	1 014 (16)	4,1 (2)
H (24)	1 176 (10)	191 (12)	574 (21)	4,5 (1,0)	1 233 (7)	172 (8)	596 (13)	6,1 (1,0)
C (25)	1 304 (10)	1 949 (11)	9 (21)	3,3 (3)	1 405 (8)	1 925 (9)	—39 (16)	4,0 (2)
H (25)	889 (10)	2 252 (11)	—1 209 (21)	4,5 (1,0)	1 003 (7)	2 244 (8)	—1 274 (13)	6,1 (1,0)
C (26)	1 680 (9)	2 715 (11)	516 (19)	2,5 (2)	1 780 (7)	2 694 (8)	500 (14)	3,2 (2)
H (26)	1 557 (9)	3 608 (11)	—318 (19)	4,5 (1,0)	1 702 (7)	3 598 (8)	—298 (13)	6,1 (1,0)
C (27)	2 909 (11)	735 (12)	4 943 (21)	3,4 (3)	3 019 (9)	643 (10)	4 840 (17)	4,3 (2)
O (21)	3 030 (9)	—386 (10)	5 554 (18)	5,7 (3)	3 009 (6)	—440 (7)	5 735 (12)	5,6 (2)
C (28)	3 509 (12)	—932 (14)	7 326 (25)	4,8 (3)	3 572 (11)	—1 002 (12)	7 312 (21)	6,7 (3)
H (281)	3 682 (12)	—1 869 (14)	7 545 (25)	3,2 (1,6)	3 442 (11)	—1 868 (12)	7 872 (21)	8,0 (2,0)
H (282)	3 109 (12)	—676 (14)	8 726 (25)	3,2 (1,6)	3 255 (11)	—506 (12)	8 463 (21)	8,0 (2,0)
H (283)	4 213 (12)	—654 (14)	6 821 (25)	3,2 (1,6)	4 398 (11)	—1 079 (12)	6 857 (21)	8,0 (2,0)
O (22)	3 277 (12)	1 268 (13)	5 484 (24)	8,9 (4)	3 534 (9)	1 129 (10)	5 267 (17)	8,8 (3)

* Aus den anisotropen Temperaturkoeffizienten berechnet nach $B_{\text{eq}} = \frac{8\pi^2}{3} (U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

die 2000 stärksten Σ_2 -Beziehungen gesucht. Damit konnten ausgehend von drei ursprungsdefinierenden Reflexen ($E > 2,6$) und durch Permutation der Vorzeichen von 6 weiteren Reflexen ($E > 2,1$) die Vorzeichen aller E -Werte außer einem bestimmt werden. Aus der E -Synthese ließen sich die Lagen von 31 der 35 Atome (ohne H) bestimmen.

Die Verfeinerung nach der least squares-Methode [2 Blöcke: einer für die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen, einer für das Biphenyl-Molekül] wurde mit dem Programm SHELX 76⁷ durchgeführt. Für Cr wurden die Koeffizienten für die analytische Darstellung des Streufaktors und die Korrekturterme für anomale Dispersion den International Tables, Band IV⁸ entnommen, die entsprechenden Werte für C, H und O sind im Programm enthalten.

Nach drei Verfeinerungszyklen lieferte eine *Fouriersynthese* zunächst die fehlenden 4 Atome. Die H-Atome wurden auf idealisierten Lagen (C—H-Abstand 1,08 Å) in die Rechnung eingesetzt, wobei die CH_3 -Gruppe als starre Gruppe verfeinert wurde (3 Rotationsparameter). Die U -Werte für die H-Atome wurden in drei Gruppen verfeinert: Phenyl-H-Atome mit *tert.* H-Atom, *sek.* H-Atome und Methyl-H-Atome.

Verbindung **B** (Lösung und Verfeinerung der Struktur mit SHELX 76): Ausgehend von den Vorzeichen der drei ursprungsdefinierenden Reflexe ($E > 2,1$) wurden durch Permutation der Vorzeichen von 12 weiteren Reflexen ($E > 2,0$) unter Verwendung von 4026 Σ_2 -Beziehungen die Vorzeichen von 439 Reflexen ($E > 1,3$) bestimmt. Aus der besten von vier gerechneten E -Synthesen konnten die Lagen der Cr- und 14 weiterer Atome entnommen werden. Die fehlenden 18 Atome ergaben sich aus einer *Fouriersynthese*.

Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Lagen in die Rechnung eingesetzt, jedoch nicht getrennt verfeinert. Die Phenyl-H-Atome erhielten einen gemeinsamen isotropen Temperaturkoeffizienten, ebenso die H-Atome der Methylgruppe II. Die beiden Methylgruppen wurden als starre Gruppen verfeinert, wobei sich für die Methylgruppe II die stabile *anti*-Konformation ergab. Die Methylgruppe I wurde wegen unzureichender Konvergenz der die Rotation der Gruppe bestimmenden Parameter auf dieselbe Konformation fixiert. Die H-Atome erhielten dabei den U -Wert des zugehörigen C-Atoms.

Tabelle 2 faßt die Parameter der Verfeinerung für die Strukturen **A** und **B** zusammen, die Tabellen 3 und 4 enthalten Lageparameter und Temperaturkoeffizienten. Eine Liste mit den beobachteten und berechneten Strukturamplituden kann bei den Autoren angefordert werden.

Diskussion

Die Kristall- und Molekülstrukturen des Dioxolan-monoesters **A** und des Diesters **B** sind einander weitgehend analog. Wesentliches Strukturmerkmal beider Moleküle ist die gegenseitige Verdrehung der Phenylringe um ca. 100° , wobei die *o*-Substituenten R^1 und R^2 in je einem Quadranten der Newman-Projektion liegen (Abb. 2). Dies bestätigt die auf Grund spektroskopischer Messungen erhaltenen Ergebnisse von *Schlögl* und *Schölm*⁵. Die Struktur der Verbindung geht aus Abb. 3 hervor, Abb. 4 zeigt den Inhalt einer Elementarzelle (beide Abbildungen wurden mit Hilfe des Programmes ORTEP-II⁹ gezeich-

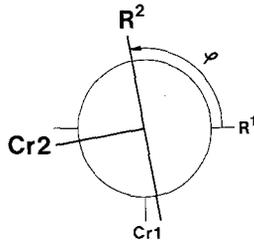


Abb. 2. Torsionswinkel φ zwischen den Ebenen der Phenylringe

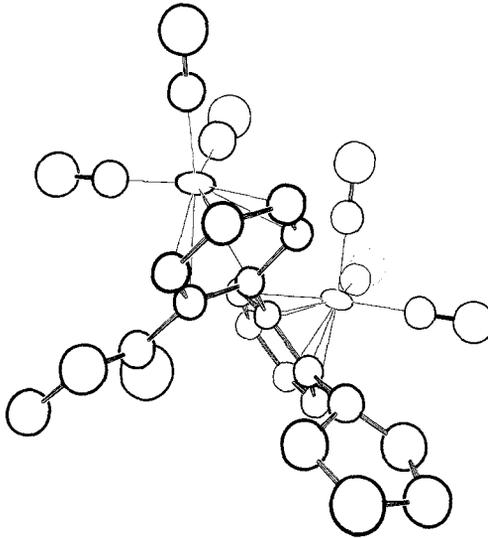


Abb. 3. Perspektivische Ansicht der Struktur eines Moleküls der Verbindung A

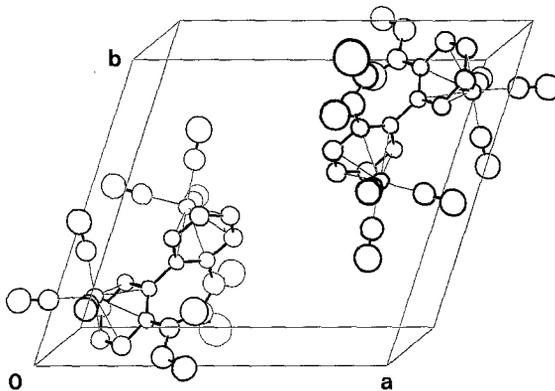


Abb. 4. Die Elementarzelle von **B** in einer Parallelprojektion auf die Ebene (001)

Tabelle 5. *Abstände* [Å] *und Winkel* [Grad]. Die Standardabweichungen der Abstände betragen 0,02—0,03 Å, die der Winkel 1—2°

Verbindung	A	B		A	B
C (1)—O (1)	1,14	1,17	Cr (2)—C (21)	2,22	2,22
C (2)—O (2)	1,16	1,15	—C (22)	2,21	2,20
C (3)—O (3)	1,20	1,17	—C (23)	2,18	2,19
C (4)—O (4)	1,18	1,16	—C (24)	2,22	2,20
C (5)—O (5)	1,18	1,17	—C (25)	2,20	2,21
C (6)—O (6)	1,15	1,17	—C (26)	2,19	2,20
Mittel	1,170	1,167	Mittel	2,204	2,204
Cr (1)—C (1)	1,83	1,82	Cr (1)—C (1)—O (1)	179	178
—C (2)	1,82	1,82	Cr (1)—C (2)—O (2)	177	178
—C (3)	1,79	1,83	Cr (1)—C (3)—O (3)	179	179
Cr (2)—C (4)	1,79	1,82	Cr (2)—C (4)—O (4)	178	177
—C (5)	1,82	1,82	Cr (2)—C (5)—O (5)	177	177
—C (6)	1,82	1,82	Cr (2)—C (6)—O (6)	179	176
Mittel	1,812	1,822			
			C (11)—C (12)	1,39	1,42
C (1)—Cr (1)—C (2)	88	88	C (12)—C (13)	1,41	1,41
C (1)—Cr (1)—C (3)	88	87	C (13)—C (14)	1,39	1,38
C (2)—Cr (1)—C (3)	86	86	C (14)—C (15)	1,42	1,40
C (4)—Cr (2)—C (5)	89	89	C (15)—C (16)	1,42	1,40
C (4)—Cr (2)—C (6)	88	87	C (16)—C (11)	1,40	1,42
C (5)—Cr (2)—C (6)	83	85	Mittel	1,403	1,405
Mittel	86,9	87,0			
			C (21)—C (22)	1,39	1,40
Cr (1)—C (11)	2,24	2,26	C (22)—C (23)	1,46	1,44
—C (12)	2,19	2,19	C (23)—C (24)	1,40	1,36
—C (13)	2,20	2,19	C (24)—C (25)	1,39	1,41
—C (14)	2,20	2,21	C (25)—C (26)	1,37	1,39
—C (15)	2,21	2,20	C (26)—C (21)	1,44	1,45
—C (16)	2,20	2,21	Mittel	1,407	1,406
Mittel	2,207	2,210			
C (11)—C (12)—C (13)	121	120	C (17)—C (12)	1,53	1,50
C (12)—C (13)—C (14)	121	121	C (17)—O (12)	1,39	1,21*
C (13)—C (14)—C (15)	118	119	C (17)—O (11)	1,32	1,20*
C (14)—C (15)—C (16)	120	121	C (18)—O (11)	1,49	1,57*
C (15)—C (16)—C (11)	121	120	C (19)—O (12)	1,45	—
C (16)—C (11)—C (12)	119	118	C (18)—C (19)	1,46	—
			C (17)—C (12)—C (11)	120	123
C (21)—C (22)—C (23)	120	119	C (17)—C (12)—C (13)	119	116
C (22)—C (23)—C (24)	120	121	C (12)—C (17)—O (12)	113	119
C (23)—C (24)—C (25)	119	120	C (12)—C (17)—O (11)	112	118
C (24)—C (25)—C (26)	121	121	O (12)—C (17)—O (11)	110	123

* Wegen der ungewöhnlichen C—O-Abstände siehe Diskussion.

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Verbindung A		B		A	B
C (25)—C (26)—C (21)	122	120	C (17)—O (11)—C (18)	104	103
C (26)—C (21)—C (22)	118	119	C (17)—O (12)—C (19)	106	—
			O (11)—C (18)—C (19)	107	—
C (11)—C (21)	1,50	1,50	O (12)—C (19)—C (18)	102	—
C (21)—C (11)—C (12)	120	121			
C (21)—C (11)—C (16)	121	121	C (27)—C (22)	1,51	1,46
C (11)—C (21)—C (22)	121	121	C (27)—O (22)	1,14	1,20
C (11)—C (21)—C (26)	121	120	C (27)—O (21)	1,30	1,31
			C (28)—O (21)	1,47	1,42
			C (27)—C (22)—C (21)	123	122
			C (27)—C (22)—C (23)	117	119
			C (22)—C (27)—O (22)	124	125
			C (22)—C (27)—O (21)	111	114
			O (22)—C (27)—O (21)	124	121
			C (27)—O (21)—C (28)	116	119

Tabelle 6. Ausgleichsebenen

Verbindung	A	B
	σ [Å]*	
Phenylringe:		
P 1: C (11) C (12) C (13) C (14) C (15) C (16)	0,013	0,018
P 2: C (21) C (22) C (23) C (24) C (25) C (26)	0,014	0,006
Methylestergruppen:		
E 1: O (12) C (17) O (11) C (18)	—	0,007
E 2: O (12) C (27) O (21) C (28)	0,042	0,014
	Normalenwinkel [Grad]	
P 1 \wedge P 2	80,4	80,2
P 1 \wedge E 1	—	33,8
P 2 \wedge E 2	2,7	9,4

* $\sigma = \{\sum \Delta_i^2 / (n - 1)\}^{1/2}$, Δ_i = Normalabstand des i -ten Atoms von der Ausgleichsebene, die durch n Atome gelegt wird.

net). Die Numerierung der Atome ist Abb. 5 zu entnehmen, eine vollständige Liste der Abstände und Winkel enthält Tabelle 5.

Die Phenylringe beider Verbindungen sind erwartungsgemäß annähernd planar. Die Ausgleichsebenen schließen einen Winkel von $99,6^\circ$ (A) bzw. $99,8^\circ$ (B) ein (Tab. 6). Wie bereits aus anderen Aren- π -Komplexen bekannt, sind auch hier die aromatischen C—C-Abstände mit einem Mittelwert von $1,405$ (4) Å etwas länger als in Benzol

(1,392 Å)¹⁰. Zudem sind die in der Projektion in Abb. 5 über den CO-Gruppen liegenden C—C-Abstände („*cis*“-Bindungen) im Schnitt [1,419 (5) Å] etwas länger als der Rest der Abstände [„*trans*“-Bindungen, 1,391 (5) Å]. Die Differenz von 0,028 Å ist signifikant größer als der Fehler der Mittelwerte, auch wenn nicht jede einzelne *cis*-Bindung länger ist als jede *trans*-Bindung. Derselbe Effekt wurde auch an Benzolchromtricarbonyl beobachtet¹¹, in dem alle *cis*-Bindungen (Mittel 1,423 Å) länger sind als alle *trans*-Bindungen (1,405 Å).

Der mittlere Abstand Cr—C (Phenyl) stimmt mit 2,207 (5) und 2,204 (5) Å in **A** und 2,210 (4) und 2,204 (4) Å in **B** mit dem analogen Wert für das unsubstituierte Bis(tricarbonylchrom)biphenyl [Mittel 2,18 (4) Å] überein¹², ist jedoch etwas kürzer als in Benzolchromtricarbonyl (2,232 Å)¹¹. Der Abstand von Cr zu den Carbonyl-C-Atomen beträgt im Mittel 1,812 (6) Å in **A** und 1,822 (5) Å in **B** [Benzolchromtricarbonyl 1,844 Å, Bis(tricarbonylchrom)biphenyl 1,86 Å]. Die CO-Gruppen stehen in bezug auf die Phenyl-C-Atome auf Lücke (Abb. 5), wobei die Anordnung CrCO innerhalb der Meßfehler linear ist. Die C—O-Abstände [Mittelwerte für **A** 1,170 (8), für **B** 1,167 (7) Å] stehen im Einklang mit den Werten aus der Literatur [Benzolchromtricarbonyl 1,160, Bis(tricarbonylchrom)biphenyl 1,15 Å]^{11,12}.

Die Methylestergruppen sind, wie zu erwarten, annähernd planar (Tab. 6). Die Estergruppe II liegt in **A** und **B** praktisch in der Ebene des zugehörigen Phenylringes, die Estergruppe I in **B** ist dagegen deutlich gegen die Ebene ihres Phenylringes verdreht, was durch sterische Effekte verursacht sein dürfte. In der analogen Struktur **A** nimmt diese Stelle der Dioxolanring ein, der, wie aus Abb. 3 hervorgeht, ebenfalls gegen den zugehörigen Benzolring verkippt ist. Im Dioxolanring liegen die Atome O(11)—C(18)—C(19)—O(12) praktisch in einer Ebene ($\sigma = 0,021$ Å), von der das fünfte Atom C(17) einen Abstand von 0,42 Å hat und die gegen die Ebene des Phenylringes I um 51° verdreht ist. Die Abstände im Dioxolanring stimmen innerhalb der Fehler mit anderen in der Literatur beschriebenen 1,3-Dioxolanen überein (C—O 1,37—1,44, C—C 1,46—1,51 Å)^{13–18}, dasselbe gilt für zwei der drei Methylestergruppen (Mittel über 17 Methylestergruppen: C=O 1,198, C—O 1,328, O—CH₃ 1,450 Å, O=C—O 123,9, C—O—C 116,4°)¹⁹.

Lediglich die Methylestergruppe, die in der Verbindung **B** die Position des Dioxolanringes in **A** einnimmt, zeigt einige Besonderheiten. Der Abstand O—CH₃ ist mit 1,57 (3) Å ungewöhnlich hoch, während die beiden C(sp²)—O-Abstände praktisch gleich lang gefunden wurden [1,204 (20) und 1,207 (17) Å]. Eine Erklärung hierfür lieferte eine Differenz-Fouriersynthese, die das teilweise Vorliegen der Methylestergruppe in einer um 180° gedrehten Konfiguration nahegelegt. Dies

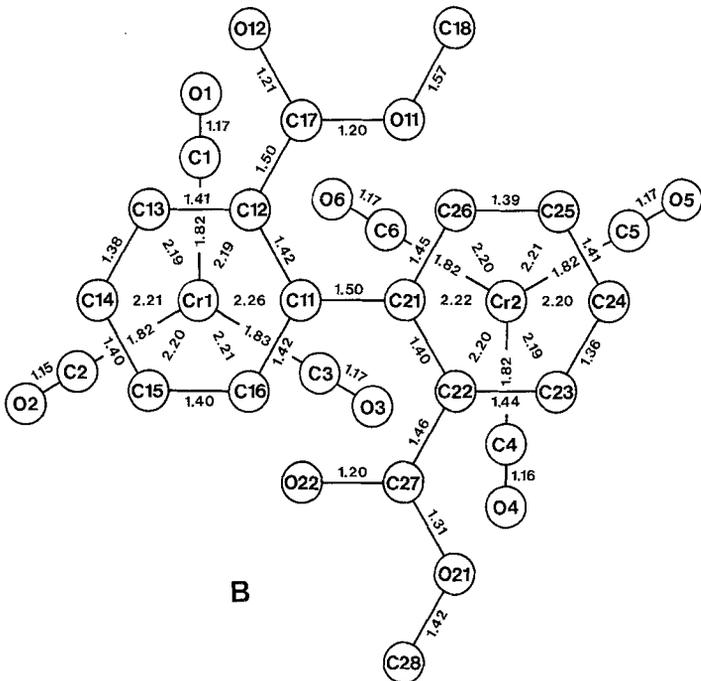
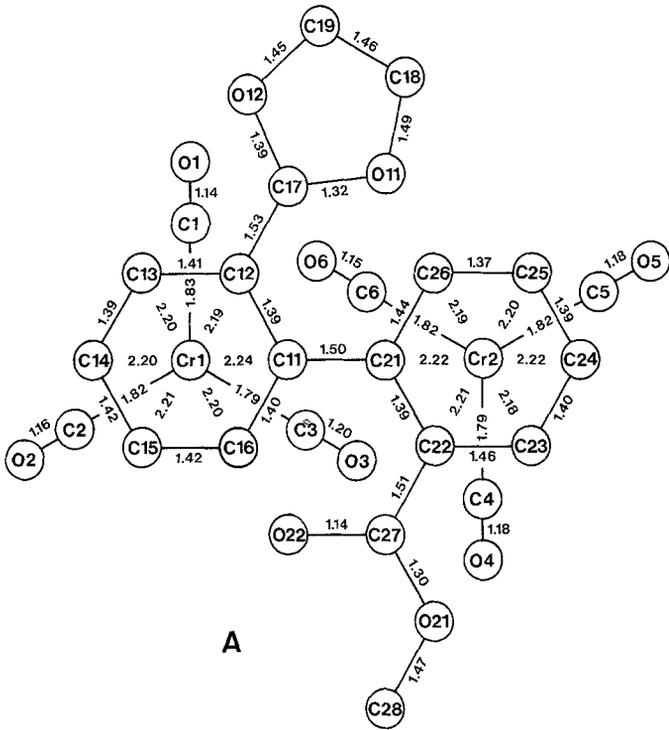


Abb. 5. Numerierungsschema für die Atome in den Verbindungen **A** und **B** mit Bindungsabständen (Phenylringe und *o*-Substituenten sind in die Papierebene gedreht, die Cr-Atome liegen unter der Papierebene)

erscheint durchaus plausibel, wenn man bedenkt, daß der Raumbedarf der beiden Konfigurationen ungefähr dem der Dioxolan-Gruppe in Verbindung **A** entspricht. Eine Verfeinerung mit den Methylgruppen für beide Konfigurationen und freiem Besetzungsfaktor für diese Gruppen ergab ein Besetzungsverhältnis von 0,65:0,35 zugunsten der ursprünglich angenommenen Konfiguration, erhärtet jedoch gleichzeitig die Annahme, daß eine zweite Konfiguration existiert.

Dank

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Schlögl, Institut für Organische Chemie der Universität Wien, für die Überlassung der Kristalle und Herrn Prof. Dr. A. Preisinger für seine Bemühungen um das Zustandekommen und sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Dem Interfakultären Rechenzentrum der Universität und Technischen Universität Wien danken wir für die Rechenzeit, dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für finanzielle Unterstützung bei der Beschaffung von Geräten (Proj. Nr. 2178).

Literatur

- 1 Schlögl K., Schölm R., Monatsh. Chem. **109**, 1227 (1978).
- 2 Hofer O., Schlögl K., Schölm R., Monatsh. Chem. **110**, 437 (1979).
- 3 Schlögl K., Schölm R., Monatsh. Chem. **111**, 259 (1980).
- 4 Schlögl K., Schölm R., J. Organomet. Chem. **194**, 69 (1980).
- 5 Schlögl K., Schölm R., Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1877.
- 6 Main P., MULTAN 78. A system of computer programmes for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data. York: University of York. 1978.
- 7 Sheldrick G. M., SHELX 76. Program for crystal structure determination. Cambridge: University of Cambridge. 1976.
- 8 International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. 1974.
- 9 Johnson C. K., ORTEP-II. A Fortran thermal-ellipsoid plot program for crystal structure illustrations. Report ORNL-3794. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory. 1971.
- 10 Cox E. G., Cruickshank D. W. J., Smith J. A. S., Proc. Roy. Soc., Sect. A **247**, 1 (1958).
- 11 Rees B., Coppens P., Acta Cryst. **B 29**, 2515 (1973).
- 12 Allegra G., Natta G., Atti Accad. Naz. Lincei **31**, 399 (1961).
- 13 van den Hark Th. E. M., Hendriks H. M., Beurskens P. T., Cryst. Struct. Comm. **3**, 703 (1974).
- 14 Tamura C., Aiba K., Sato S., Hata T., Morimura S., Yoshioka T., Acta Cryst. **B 33**, 3918 (1977).
- 15 Sheldrick W. S., Borkenstein A., Engel J., Acta Cryst. **B 34**, 1019 (1978).
- 16 White P. S., Swindells D. C. N., Acta Cryst. **B 36**, 491 (1980).
- 17 Olstead M. M., Musker W. K., Acta Cryst. **B 37**, 261 (1981).
- 18 Stewart K. R., Bordner J., Cryst. Struct. Comm. **11**, 125 (1982).
- 19 Rabinovich D., Shakked Z., Acta Cryst. **B 33**, 809 (1977).