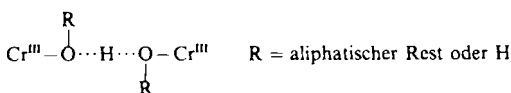


Abhängigkeit des magnetischen Superaustausches vom Cr^{III}–Cr-Abstand in zweikernigen Chrom(III)-Komplexen **

Von Ursula Bossek, Karl Wieghardt*, Bernhard Nuber und Johannes Weiss

Die Spins ungepaarter Elektronen eines Übergangsmetall-Ions können sich durch Vermittlung verbrückter, nichtmagnetischer Anionen in einem zweikernigen Komplex intramolekular parallel (Ferromagnetismus) oder antiparallel (Antiferromagnetismus) ausrichten. Dieses Phänomen wird als Superaustausch bezeichnet^[1]. Im allgemeinen wird das Ausmaß dieser Spin-Spin-Kopplung mit dem isotropen Heisenberg-Dirac-van-Vleck-Modell (HDVV-Modell) befriedigend beschrieben, wobei die Form des isotropen Spin-Hamilton-Operators mit $\hat{H} = -2JS_1 \times S_2$ angegeben wird. J ist die Austauschkopplungskonstante (in cm^{-1}), und S_1 sowie S_2 geben den Gesamtspin des Metall-Ions 1 bzw. 2 an; J ist negativ bei antiferromagnetischer und positiv bei ferromagnetischer Spinkopplung. Die Frage, ob J eine Funktion des Abstands r der beiden paramagnetischen Zentren in einem verbrückten, zweikernigen Komplex ist, wird kontrovers diskutiert^[2]. Experimentell am überzeugendsten ist eine derartige Abhängigkeit mit $-J \sim r^{-12}$ für Festkörperstrukturen des Typs XMF_3 und X_2MF_4 ($\text{X} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$; $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}$)^[2b]. Allerdings variieren die $\text{M} \cdots \text{M}$ -Abstände nur um ca. 0.20 Å. Für die intramolekulare Spinkopplung in zweikernigen Komplexen ist eine derartige Abstandsabhängigkeit nicht beobachtet worden, weil der Abstand der Metall-Ionen dadurch verändert wird, daß die Art der Brückenliganden geändert wird. Das hat zur Folge, daß sich der Superaustauschmechanismus verändert.

Wir haben nun zweikernige $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{d}^3)$ -Komplexe synthetisiert, die als gemeinsames Strukturmerkmal H-Verbrückungen aufweisen:



Der $\text{Cr} \cdots \text{Cr}$ -Abstand variiert dadurch, daß zwei oktaedrisch koordinierte Cr^{III} -Ionen über eine, zwei oder drei derartige Brücken intramolekular miteinander verknüpft sind, und liegt zwischen 4.46 und 5.64 Å. Die temperaturabhängigen Suszeptibilitäten dieser Verbindungen wurden im Bereich von 4–298 K mit einer Faraday-Waage an gepulverten, festen Proben gemessen^[3] und dem isotropen HDVV-Modell angepaßt^[4].

Im Komplex $[\text{L}(\text{acac})\text{CrOH}]\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **1** ($\text{L} = 1,4,7$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan; $\text{acac} = 2,4$ -Pentandionat-(1–)) sind die oktaedrisch koordinierten Cr^{III} -Ionen nicht miteinander verknüpft (Abb. 1)^[5]. Die Cr -OH-Gruppe ist über eine starke H-Brücke an ein Wassermolekül gebunden; der kürzeste intermolekulare $\text{Cr} \cdots \text{Cr}$ -Abstand beträgt 8.38 Å. Es wurde ein temperaturunabhängiges magnetisches Moment von $3.79 \mu_B$ gefunden (Curie-Verhalten), das dem spin-only-Wert von drei ungepaarten Elektronen eines Cr^{III} -Ions entspricht. **1** zeigt also keine Spinkopplung; es fehlt ein effektiver Superaustauschmechanismus.

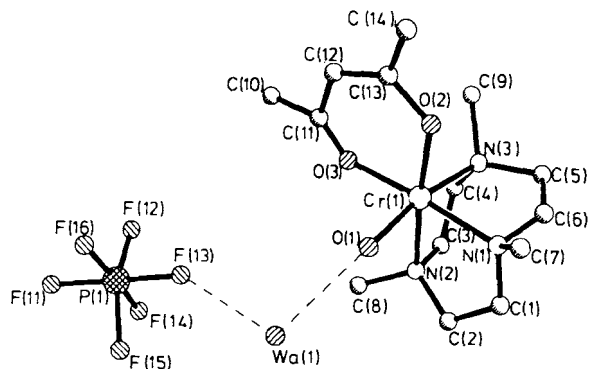


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Wichtige Abstände [Å]: $\text{Cr}(1) \cdots \text{O}(1)$ 1.90(2), $\text{O}(1) \cdots \text{Wa}(1)$ 2.66(3), $\text{F}(13) \cdots \text{Wa}(1)$ 2.87(3); $\text{Wa} = \text{Wasser}$.

Aus wäßrigen Lösungen von **1** wurden bei $\text{pH} = 5$ Kristalle von $[(\text{L}(\text{acac})\text{Cr})_2(\mu\text{-H}_3\text{O}_2)](\text{PF}_6)_3$ **2** erhalten. Die Kristallstrukturanalyse^[5] zeigt, daß zwei $[\text{L}(\text{acac})\text{Cr-OH}]^{\oplus}$ -Einheiten über eine starke $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ -Brücke verknüpft sind (Abb. 2). Komplexe mit $\text{H}_3\text{O}_2^{\oplus}$ -Brücken sind in den letz-

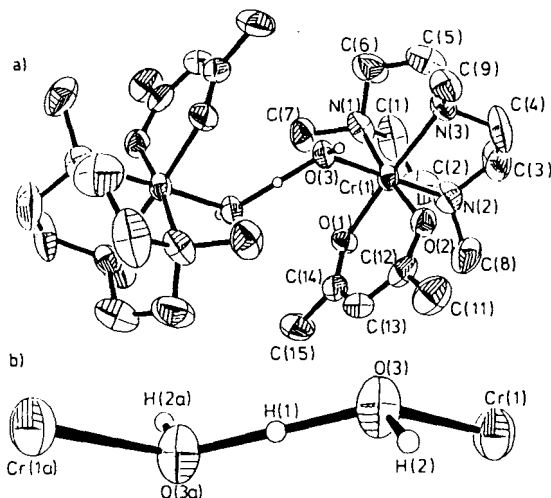


Abb. 2. a) Struktur des Trikatens von **2** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: $\text{Cr}(1) \cdots \text{O}(3)$ 1.969(4), $\text{O}(3) \cdots \text{O}(3')$ 2.496(6), $\text{Cr} \cdots \text{Cr}$ 5.583(2); $\text{O}(3) \cdots \text{H}(1) \cdots \text{O}(3')$ 180.0, $\text{Cr}(1) \cdots \text{O}(3) \cdots \text{H}(2)$ 107.4(2), $\text{H}(1) \cdots \text{O}(3) \cdots \text{H}(2)$ 115.2(3), $\text{H}(1) \cdots \text{O}(3) \cdots \text{Cr}(1)$ 118.8(3). b) Struktur der Cr-OH(H)O-Cr -Brücke.

ten Jahren intensiv untersucht worden^[6]. Messungen der temperaturabhängigen Suszeptibilität von **2** ergeben, daß die Spins der beiden Cr^{III} -Ionen schwach antiferromagnetisch gekoppelt sind (Tabelle 1)^[7].

Ardon et al.^[8] haben kürzlich eine etwas stärkere Kopplung in zwei zweikernigen Cr^{III} -Komplexen mit jeweils zwei ($\text{H}_3\text{O}_2^{\oplus}$)-Brücken beobachtet (Tabelle 1), nämlich in β -cis- $[(\text{bispicn})_2\text{Cr}_2(\text{H}_3\text{O}_2)_2]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **3** und α -cis- $[(\text{pico})_4\text{Cr}_2(\text{H}_3\text{O}_2)_2]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **4**. Die $\text{Cr} \cdots \text{Cr}$ -Abstände in **3** und **4** sind kürzer als die in **2**.

Schließlich haben wir durch Umsetzung von 1,4,7-Tris(2-hydroxyethyl)-1,4,7-triazacyclononan^[12] (L') mit $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol den zweikernigen, dreifachverbrückten Komplex $[\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{L}'_2\text{H}_3](\text{PF}_6)_3$ **5** erhalten^[9]. Die Strukturanalyse^[5] zeigt eindeutig, daß drei O-Atome des einen Liganden über sehr kurze H-Brücken ($\text{O} \cdots \text{O} \approx 2.47$ Å) mit den entsprechenden O-Atomen eines zweiten Liganden verbunden sind (Abb. 3). Der $\text{Cr} \cdots \text{Cr}$ -Abstand konnte recht

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, U. Bossek
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 10 21 48, D-4630 Bochum 1
Dr. B. Nuber, Prof. Dr. J. Weiss
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Tabelle 1. Strukturdaten und magnetische Eigenschaften der $\mu(\text{ROHOR})$ -verbrückten Komplexe. L = 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan; acac = 2,4-Pentandionat; bispicn = *N,N'*-Bis(2-pyridylmethyl)-1,3-propandiamin; pico = 2-Picolylamin; L' = 1,4,7-Tris(2-hydroxyethyl)-1,4,7-triazacyclononan(– 3 H).

Komplex	Cr...Cr [Å]	O...O [Å]	Cr-O(H ₂ O) [Å]	J [cm ⁻¹]
[L ₂ (acac) ₂ Cr ₂ (H ₂ O) ₂](PF ₆) ₃ 2	5.583	2.496(2)	1.969(3)	–0.30(10)
β - <i>cis</i> -[(bispicn) ₂ Cr ₂ (H ₂ O) ₂] ₄ · 4H ₂ O [8] 3	4.797(1)	2.472(5)	1.906(3) 1.961(4)	–2.29(1)
α - <i>cis</i> -[(pico) ₄ Cr ₂ (H ₂ O) ₂] ₄ · 2H ₂ O [8] 4	5.118(2)	2.50(1) 2.48(1)	1.934(7) 1.932(7)	–1.14(1)
[Cr ₂ L ₂ H ₃](PF ₆) ₃ 5	4.458(6)	2.47	1.95	–5.3(5)

zuverlässig zu 4.458(6) Å bestimmt werden. Der Temperaturverlauf der Suszeptibilität von **5** ist typisch für eine antiferromagnetische Spinkopplung (Tabelle 1).

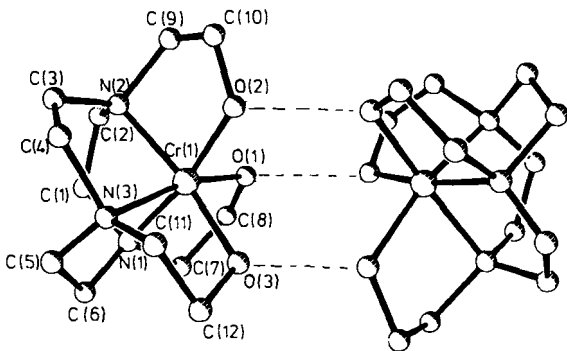


Abb. 3. Struktur des Trikatens von **5** im Kristall. Wichtige Abstände [Å]: mittlerer O...O-Abstand: 2.47, Cr...Cr 4.458(6), mittlerer Cr-O-Abstand 1.95.

In den Komplexen **2–5** sind also je zwei Cr^{III}-Ionen über eine, zwei oder drei O–H...O-Brücken miteinander zu dinuclearen Einheiten verknüpft, und die Spins sind intramolekular antiferromagnetisch gekoppelt. Die Auftragung von $\log |2J|$, wobei – 2J die Energiedifferenz zwischen dem Singulett- und dem Triplettzustand angibt, gegen den Logarithmus des Cr...Cr-Abstandes ergibt eine Gerade mit der Steigung – 12.1(2) (Abb. 4). – J variiert also mit r^{-12} . Interessanterweise korrelieren der O–H...O-Abstand^[13] sowie der mittlere Cr-O-Abstand nicht mit der Stärke der Spinaustauschkopplung; beide Größen sind innerhalb der Serie **2–5** etwa konstant. Daß ein Superaustauschmechanismus über H-Brücken vermittelt werden kann, ist schon früher experimentell beobachtet worden^[10].

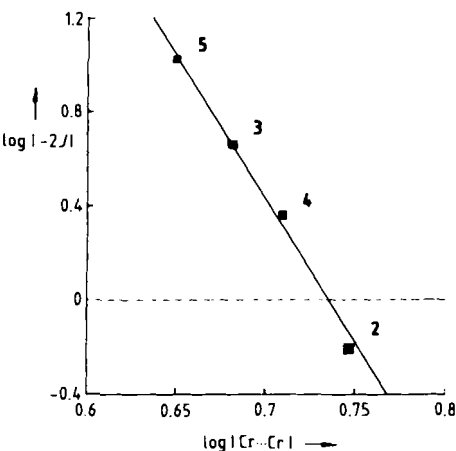


Abb. 4. Auftragung von $\log |2J|$ gegen $\log |\text{Cr}\cdots\text{Cr}|$.

Es muß betont werden, daß die Gerade in Abbildung 4 keine limitierende Funktion für den antiferromagnetischen Superaustausch vom Abstand der Metall-Ionen ist, wie das von *Coffman* und *Buettner*^[2d] vorgeschlagen wurde. Es ist durchaus möglich, daß starke intramolekulare Kopplungen über wesentlich größere Cr...Cr-Abstände auftreten, als es durch Abbildung 4 impliziert werden könnte, wenn andere Brückenliganden die magnetischen Orbitale symmetriegericht mit größeren Überlappungskoeffizienten miteinander verbinden. In der Tat besteht z. B. für [LCu^{II}(H₂O)(μ -terephthalato)Cu^{II}L(H₂O)](ClO₄)₂ eine starke Spinkopplung über 11.25 Å^[11]. Die hier gefundene Korrelation besagt also, daß bei gleichbleibendem Superaustauschmechanismus innerhalb einer Komplexreihe, aber mit unterschiedlichen Abständen der paramagnetischen Zentren, die Stärke der Spinkopplung mit der zwölften Potenz des Abstands der Metall-Ionen voneinander abnimmt^[14].

Arbeitsvorschriften

1: Eine Suspension von 2.0 g LCrBr₃ in 50 mL H₂O und 2.0 g Natriumacetylacetonat wurde 1 h bei 70 °C gerührt, bis eine klare Lösung entstanden war. Nach Zugabe von 1.0 g KPF₆ und Abkühlen auf 5 °C fielen violette Kristalle von **1** (0.90 g) aus.

2: Gab man zur obigen Reaktionslösung HPF₆, bis der pH-Wert 5 eingestellt war, so fielen nach Zugabe von 1 g KPF₆ rote Kristalle von **2** aus (1.2 g), die aus wenig H₂O (pH = 5) umkristallisiert wurden.

5: Zu einer Lösung von 0.27 g CrCl₃ · 6H₂O in 10 mL Ethanol wurden unter Ar-Schutzgas 2–3 Zn-Granalien gegeben. Nach 15 min Rühren bei 45 °C wurde eine Ar-gespülte Lösung von 0.26 g 1,4,7-Tris(2-hydroxyethyl)-1,4,7-triazacyclononan (L') [12] in 10 mL Ethanol dazugetropft. Anschließend wurde weitere 45 min bei dieser Temperatur gerührt (dunkelviolette Lösung). Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 20 mL H₂O gelöst, und 0.55 g KPF₆ sowie einige Tropfen HPF₆ (pH 4) wurden zugegeben. Innerhalb weniger Stunden fielen violette Kristalle von **5** aus. Umkristallisation aus einem CH₃CN/H₂O-Gemisch (4:1) lieferte Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse.

Alle Komplexe ergaben korrekte Werte bei der Elementaranalyse (C, H, N, Cr); die UV-VIS Spektren sind typisch für oktaedrische Cr^{III}-Komplexe.

Eingegangen am 30. April 1990 [Z 3937]

- [1] a) P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **115** (1959) 2; b) J. B. Goodenough, *ibid.* **100** (1955) 564; *J. Phys. Chem. Solids* **6** (1958) 287; c) J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **10** (1959) 87. Excellente Übersichtsartikel: W. E. Hatfield in E. A. Boudreaux, L. N. Mulay (Hrsg.): *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*, Wiley, New York 1976, S. 349; A. P. Ginsberg, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1971**, 45; P. W. Anderson in F. Seitz, D. Turnbull (Hrsg.): *Solid State Physics*, Academic, New York 1963, S. 99.
- [2] a) D. Bloch, *J. Phys. Chem. Solids* **27** (1966) 881; b) L. J. de Jongh, R. Block, *Physica* **79 B** (1975) 568; c) D. N. Hendrickson in R. D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn (Hrsg.): *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*, NATO Adv. Study Inst. Ser. Ser. C **140** (1983) 523; d) R. E. Coffman, G. R. Buettner, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 2387.
- [3] Wir danken Herrn Dipl.-Chem. Romstedt und Prof. Dr. P. Gülich (Mainz) sowie Herrn Dr. P. Fleischhauer und Prof. Dr. W. Haase (Darmstadt) für die temperaturabhängigen Messungen der Suszeptibilitäten der Komplexe **1**, **2** und **5**.
- [4] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* **29** (1982) 203.
- [5] Kristallstrukturanalysen: **1:** orthorhombisch, Raumgruppe *Pbn*2₁(*C*_{2h}^{2v}), *a* = 8.378(7), *b* = 16.73(1), *c* = 15.81(1) Å, *V* = 2216 Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.51 g cm⁻³, MoK α -Strahlung; *R* = 0.106, *R*_w = 0.093 für 787 unabhängige Reflexe mit *I* > 2.5 σ (*I*) und 121 Parameter. **2:** triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$, *a* = 10.588(6), *b* = 10.752(6), *c* = 11.569(7) Å, α = 72.72(5), β =

80.16(5), $\gamma = 65.16(4)^\circ$, $V = 1139.6 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.62 \text{ g cm}^{-3}$, $M_{\text{ox.}}$ -Strahlung; $R = 0.052$; $R_w = 0.044$ für 2730 unabhängige Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$ und 286 Parameter. Die H-Atome der Cr-OH(H)HO-Cr-Gruppe wurden in der Differenzfouriersynthese lokalisiert und mit isotropem, fixiertem $U = 0.08 \text{ \AA}^2$ verfeinert; alle übrigen H-Atome in berechneten Positionen. 5: orthorhombisch, Raumgruppe $Pnn2$, $a = 13.748(2)$, $b = 15.357(3)$, $c = 10.184(2) \text{ \AA}$, $V = 2150.1 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Die Struktur ließ sich wegen schlechter Kristallqualität und starker Fehlordnung der PF_6^- -Anionen nur schlecht verfeinern. Die Atomkoordinaten werden daher nicht hinterlegt. Wir danken Herrn Dr. U. Flörke und Prof. H.-J. Haupt (Paderborn) für diese Angaben. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von 1 und 2 können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54661, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [6] M. Ardon, A. Bino, *Struct. Bonding (Berlin)* 65 (1987) 1, zit. Lit.
 [7] Zur Modellierung der magnetischen Eigenschaften zweikerniger Cr^{III} -Komplexe wird häufig der Hamilton-Operator $H = -2JS_1S_2 - J(S_1 \times S_2)^2$ verwendet. Versuche, χ_M -Kurven von 2 und 5 mit diesem Operator anzupassen, führten zu keiner signifikanten Verbesserung der Anpassung und nahezu gleichgroßen numerischen Werten für J .
 [8] M. Ardon, A. Bino, K. Michelsen, E. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5855.
 [9] Ein ähnlich gebauter Co^{III} -Komplex wurde kürzlich beschrieben: A. A. Belal, L. J. Farrugia, R. D. Peacock, J. Robb, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, 931.
 [10] a) J. W. Culvahouse, C. L. Francis, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 1079; b) J. A. Bertrand, F. T. Helm, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8184; c) J. A. Bertrand, T. D. Black, P. G. Eller, F. T. Helm, R. Mahmood, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2965; d) W. Estes, W. E. Hatfield, *ibid.* 17 (1978) 3226; e) H. Muhonen, *ibid.* 25 (1986) 4692.
 [11] P. Chaudhuri, K. Oder, K. Wiegardt, S. Gehring, W. Haase, B. Nuber, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3657.
 [12] B. A. Sayer, J. P. Michael, R. D. Hancock, *Inorg. Chim. Acta* 77 (1983) L63.
 [13] Kürzlich wurde in einer theoretischen Analyse eine lineare Abhängigkeit von $-2J$ vom O...O-Abstand in dimeren, H-verbrückten Cu^{II} -Komplexen postuliert: F. Nepveu, S. Gehring, L. Walz, *Chem. Phys. Lett.* 128 (1986) 300. Experimentell ist dies aber nicht verifiziert worden.
 [14] Die Abhängigkeit J von r kann auch durch die Exponentialfunktion $J = J_0 e^{-ar}$ beschrieben werden [2d]; die Auftragung $\ln | -2J |$ gegen r ist linear. Für a wurde ein Wert von 2.6(1) ermittelt.

Tetraphenylallylnatrium-Diethylether: Ein Kontaktionenpaar mit intramolekularem Dibenzolnatrium-Sandwich**

Von Hans Bock*, Klaus Ruppert, Zdenek Havlas
und Dieter Fenske*

Professor Paul von Ragué Schleyer
zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit der Einkristall-Züchtung des paramagnetischen Kontaktionenpaares [(Fluorenon $^{\ominus}$){Na $^{\oplus}$ (dme) $_2$ }] $_2$ (dme = Dimethoxyethan) $^{[2]}$ haben wir mit MNDO-Energiehyperflächen-Berechnungen weitere organische Salze ausfindig gemacht, in denen positive oder negative Ladungen ähnlich amüsante Störungen der Molekülgeometrie bewirken wie die Verdrillung der Molekülhälften gegeneinander im Ethen-Dikation ((H $_3$ C) $_2$ N) $_2^{\oplus}$ C=C $^{\oplus}$ (N(CH $_3$) $_2$) $_2$ $^{[3]}$ und -Di-

anion (H $_3$ C) $_2$ C $^{\ominus}$ - $^{\ominus}$ C(C $_6$ H $_5$) $_2$ $^{[1a]}$. Bei Molekül-Anionen wurde zusätzlich beobachtet, daß sich um die Gegenkationen mit ihren meist hohen Koordinationszahlen Dimere $^{[2]}$, Raumnetzstrukturen $^{[4]}$ oder unendliche Kontaktionenpaar-Bänder $^{[1a]}$ bilden und dabei ungewöhnliche Verknüpfungselemente wie intermolekulare „Dibenzolnatrium-Sandwich“-Doppelkegel $^{[1a]}$ auftreten können.

Unser Vorgehen beim semiempirischen „Molekül-Screening“ sei hier am π -Kohlenwasserstoff Allen erläutert, für welchen MNDO-Rechnungen $^{[5]}$ die in Abbildung 1 gezeigte Sequenz von Elektronentransfer und Protonierung als spekulativen Redox-Pfad einer Kontaktionenpaar-Bildung stützen.

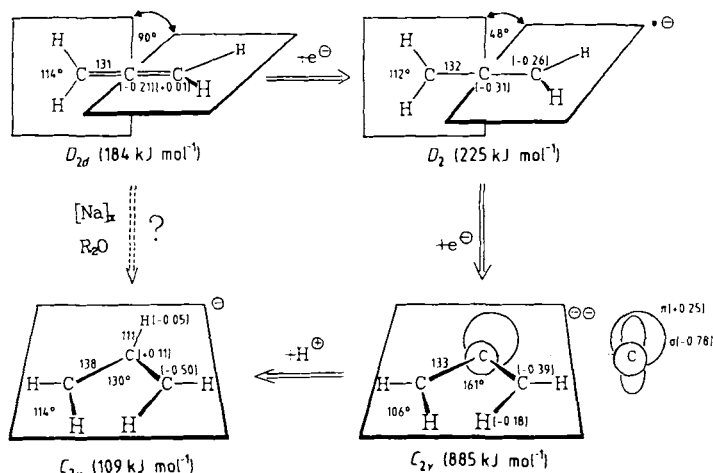


Abb. 1. MNDO-optimierte Strukturen (Bindungslängen in pm) von Allen, seinem Radikalanion und Dianion sowie von dessen Protonierungsprodukt Allyl-Anion mit MNDO-Bildungsenthalpien ΔH_f^{MNDO} [kJ mol $^{-1}$] in runden und MNDO-Ladungsordnungen q_i in eckigen Klammern.

Die Gasphasen-Struktur von Allen $^{[6]}$ wird von der Allen-Struktur im Minimum der MNDO-Gesamtenergie zufriedenstellend wiedergegeben, und die Einelektronenaufnahme zum Radikalanion müßte den Diederwinkel auf etwa die Hälfte verringern. Die weitere Reduktion zum Dianion sollte sehr energieaufwendig sein (Abb. 1, ΔH_f^{MNDO} ($D_2 \rightarrow C_{2v}$) $\approx 660 \text{ kJ mol}^{-1}$) und drastische Strukturänderungen bewirken: so sollte das Molekülgerüst eingeebnet und geknickt werden (Abb. 1: $\angle \text{CCC} = 161^\circ$) und dabei ein nicht-stabilisiertes und daher extrem basisches Kohlenstoff- σ -Elektronenpaar entstehen (Abb. 1: $q_{\text{C},\sigma}^{\text{MNDO}} = -0.78$). Die Protonierung dieses Kohlenstoffzentrums z. B. durch das verwendete Lösungsmittel könnte zu einem Allyl-Anion führen, bei dem die negative Ladung auf die beiden äußeren Kohlenstoffzentren verteilt ist (Abb. 1: $q_{\text{C}}^{\text{MNDO}} = -0.50$).

Gut erfunden? Umsetzung von Tetraphenylallen in über Na/K entwässertem Diethylether ($c_{\text{H}_2\text{O}} < 1 \text{ ppm}$) unter Argon mit einem durch Vakuumdestillation erzeugten Natrium-Spiegel bei Raumtemperatur $^{[7]}$ (vgl. $^{[1a]}$) liefert eine dunkelrote Lösung $^{[8]}$, aus der sich schwarze, metallisch glänzende Kristalle von Tetraphenylallylnatrium-Diethylether 1 abscheiden $^{[9]}$. Die Struktur der Verbindung (Abb. 2) entspricht weitgehend der vorausgerechneten (Abb. 1): es wird ein Allyl-Anion mit C-C-Abständen von ca. 139 pm und einem C-C-C-Knickwinkel von etwa 130° gefunden.

Beim Betrachten der Struktur von 1 (Abb. 2) fällt insbesondere der intramolekulare Käfig aus einander gegenüberliegenden Phenylringen ins Auge, in welchen das Na $^{\oplus}$ -Gegenion eingefangen ist und der durch das zusätzlich koordinierte Diethylether-Molekül in W-Konformation als „Sol-

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. K. Ruppert, Dr. Z. Havlas
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. D. Fenske
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, D-7500 Karlsruhe

[**] Strukturen gestörter π -Systeme, 4. Mitteilung, sowie Elektronentransfer und Ionenpaar-Bildung, 19. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Z.H.) und dem Land Hessen gefördert. – 3. und 18. Mitteilung: [1a] bzw. [1b].