

## STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN ORGANOCHROM-VERBINDUNGEN

### V\*. IR- UND RÖNTGEN-STRUKTURANALYSE DES $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{CH}_3)_6 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

J. KRAUSSE und G. MARX

*Friedrich-Schiller-Universität Jena (DDR)*

(Eingegangen den 4. Juni 1973)

#### Summary

The crystal and molecular structure of  $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{CH}_3)_6 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  has been determined by three-dimensional X-ray analysis and by low temperature IR spectra. The crystal system is trigonal with  $a$  17.69 and  $c$  13.20 Å (hexagonal axis), space group  $R\bar{3}c$  and  $\rho_c$  1.26  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ( $\rho_o$  1.12  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). The IR-spectrum shows stretching absorptions at 556 (Li–O) and 450, 462 and 484  $\text{cm}^{-1}$  (Cr–CH<sub>3</sub>).

The six methyl groups represent an octahedron in a distance of 2.30 Å around the chromium atom. The octahedron is weakly distorted by interaction of the three lithium atoms (Li···CH<sub>3</sub> 2.17 Å) at three edges. Each of the lithium atoms is tetrahedrally surrounded by two oxygen atoms belonging to two different dioxane molecules and by two methyl groups at a distance of about 2.1 Å. In the solid state the dioxane molecules connect the chromium complexes so we can write  $\{\text{Cr}[(\text{CH}_3)_2\text{—Li—2(dioxane)}]_{1/2}\}_3$ .

#### Zusammenfassung

Die Kristall- und Molekül-Struktur des  $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{CH}_3)_6 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  wurde durch eine dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse und durch das IR-Tief-temperaturspektrum aufgeklärt. Die Kristalle sind von trigonaler Symmetrie mit  $a$  17.69 und  $b$  13.20 Å in hexagonaler Achsenanstellung; die Raumgruppe ist  $R\bar{3}c$  und  $\rho_{\text{theor.}}$  1.26  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ( $\rho_{\text{exp.}}$  1.12  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Im IR-Spektrum liegen die "stretching"-Frequenzen bei 556  $\text{cm}^{-1}$  für Li–O und 450, 462 und 484  $\text{cm}^{-1}$  für Cr–CH<sub>3</sub>.

Am Chrom sind die sechs Methylgruppen oktaedrisch im Abstand von 2.30 Å angeordnet. Der Oktaeder ist durch Wechselwirkung mit den drei Lithiumatomen an drei Kanten schwach verzerrt (Li···CH<sub>3</sub> 2.17 Å). Jedes der Lithiumatome ist von zwei Sauerstoffatomen verschiedener Dioxanmoleküle

\* IV, Mitteilung siehe Ref. 8.

und von zwei Methylgruppen tetraedrisch in etwa 2.1 Å umgeben. Im Kristall sind die Chromkomplexe über Dioxanmoleküle verbunden, so dass man das Gesamtmolekül als  $\{Cr[(CH_3)_2-Li-2(Dioxan)_{1/2}]_3\}_n$  beschreiben kann.

## Einleitung

Zum Studium der Chromalkylbindung und zur Klärung der Rolle der in den entsprechenden Verbindungen vorhandenen Solvatmoleküle und Lithiumatome wurden röntgenografische und IR-spektroskopische Strukturuntersuchungen am  $Li_3Cr(CH_3)_6 \cdot 3$  Dioxan, das von Kurras und Otto [1] erstmals dargestellt worden war, durchgeführt. Magnetische Messungen ergaben für das feste Chromhexamethyl bei 19.2°C einen für Komplexe mit  $d^3$ -Konfiguration zu erwartenden Paramagnetismus von  $\mu_{eff.}$  3.75 B.M. [1]. Der Darstellungsweg und die chemischen Eigenschaften liessen annehmen, dass es sich bei diesem Komplex mindestens teilweise um  $\sigma$ -Chrom-Kohlenstoff-Bindungen handelt. Es konnte jedoch nicht entschieden werden, ob es sich beispielsweise um  $Cr(CH_3)_3 \cdot 3LiCH_3 \cdot 3$  Dioxan handelt, in Form einer Doppelverbindung, oder ob alle sechs Methylgruppen koordinativ um das Chromatom angeordnet sind. Einen eindeutigen Hinweis, dass zumindest in Lösung eine oktaedrische Koordination der Methylgruppen um Chrom vorliegt, erbrachte eine ligandenfeldtheoretische Auswertung des UV(vis)Spektrums [2], bei der die Einordnung der Methylgruppen in die spektrochemische Serie vorgenommen werden konnte.

## Experimentelles und Messergebnisse

### (a) Röntgenfeinstrukturanalyse

Aus kristallinem Material, das uns von Herrn Dr. E. Kurras von der damaligen Forschungsstelle für Komplexchemie in Jena der Akademie der Wissenschaften der DDR freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde, gelang es uns, säulenförmig ausgebildete Kristalle unter anaeroben Bedingungen zu separieren und in Markröhrchen einzuschmelzen. Die ermittelte Kristallsymmetrie lässt vermuten, dass ursprünglich hexagonale Säulen vorlagen, die nach Zersetzung der Oberflächenschichten zylinderförmig abgeschliffen waren. In Übereinstimmung damit steht auch das äusserlich braune und pulvrige Aussehen; bei Durchstrahlung waren die Kristalle dunkelrot und relativ gut durchsichtig.

Die Röntgenaufnahmen wurden nach dem Weissenberg-Verfahren mit  $Cu-K_\alpha$ -Strahlung angefertigt. Die gefundenen Auslöschungsbedingungen genügen den Raumgruppen  $R3c$  und  $R\bar{3}c$ ; eine Entscheidung zwischen diesen beiden war auch durch den Wilson'schen Symmetrietest nicht möglich.

Auf Grund zweier verschiedener Cr-C-Abstände, die für  $R3c$  bei der Strukturverfeinerung auftreten (jeweils 3 benachbarte Cr-C-Abstände im Oktaeder um Chrom zu  $2.257 \pm 0.026$  ( $CH_3$  oberhalb  $Z = 1/4$ ) und 3 zu  $2.316 \pm 0.035$  Å ( $CH_3$  unterhalb  $Z=1/4$ ), die bei der Strukturdiskussion nicht erklärbar waren und ausserdem nur innerhalb ihrer Fehlergrenzen voneinander abweichen, wurde die zentrosymmetrische Raumgruppe  $R\bar{3}c$  angenommen (Tabelle 1).

TABELLE 1

TRIGONALES KRISTALLSYSTEM IN HEXAGONALER AUFSTELLUNG RAUMGRUPPE  $D_{3d}^6$  ( $R\bar{3}c$ )

$a, b$  17.69  $\pm$  0.07 Å  $c$  13.20  $\pm$  0.05 Å  
 $\rho_{\text{exp.}}$  1.12 g·cm<sup>-3</sup>;  $\rho_{\text{theor.}}$  1.26 g·cm<sup>-3</sup> und  $Z = 6$

Die Dichte wurde pyknometrisch mit Oktan bestimmt. Sie ist durch die verhältnismässig kleine zur Verfügung stehende Substanzmenge sowie durch eine gewisse Löslichkeit und Zersetzung der Substanz fehlerhaft.

Die gemessenen Intensitäten konnten hinsichtlich Absorption sehr gut korrigiert werden, da die Kristalle zylindrisch waren. Mit diesen wurde ein Pattersondiagramm berechnet, aus dem das gesamte Strukturmodell aufgebaut werden konnte\*. Die weitere Verfeinerung erfolgte mittels dreidimensionaler Fouriermethoden und least-square Rechnungen in Blockdiagonalnäherung. Eine Verfeinerung, etwa mit anisotropen Temperaturfaktoren oder bis zur Bestimmung der Wasserstofflagen, war nicht sinnvoll, da nur 278 unabhängige Reflexe vermessen werden konnten, und kein weiteres Kristallmaterial zur eventuellen Korrektur und Ergänzung der gemessenen Reflexe zur Verfügung stand. Die Verfeinerung wurde bei  $R = 0.123$  für alle Reflexe abgebrochen (Tabelle 2).

*(b) IR-spektroskopische Untersuchungen*

Es wurden Festkörperspektren im Bereich 300 - 3000 cm<sup>-1</sup> sorgfältig anaerob bei 100 K untersucht, da bei Raumtemperatur merklich Zersetzung eintrat, erkenntlich an der intensiven LiC-Schwingung des LiCH<sub>3</sub> im IR-Spektrum.

Die meisten Absorptionsstellen im Ultrarotspektrum der Chromhexamethylverbindung kommen von den Schwingungen der vielatomigen Dioxanmoleküle. Est ist dabei besonders bemerkenswert, dass die Frequenzverschiebungen der Ring-Stretchingschwingungen gegenüber dem Gaszustand mit 8 - 26 cm<sup>-1</sup> verhältnismässig sehr klein sind. Diese Beträge sind vergleichbar mit den entsprechenden Frequenzverschiebungen bei der Chromtetramethylverbindung [3] und deuten auf eine ähnliche Bindung der Dioxanmoleküle, d.h. keine Koordination am Chrom, sondern an den Lithiumatomen, hin. Alle intensiven Dioxanbanden im Spektrum der Chromhexamethylverbindung gehören zu den Schwingungsrassen  $A_u$  und  $B_u$  des freien Moleküls [4], so dass die Symmetrie dieser Ringverbindung im Komplex nicht wesentlich verändert sein

TABELLE 2

## ATOMKOORDINATEN UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN

Atom	Wyckoff-Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
Cr	$a$	0	0	$\frac{1}{4}$	1.83(8)
Li	$e$	0.1530(20)	0	$\frac{1}{4}$	2.92(70)
O	$f$	0.0774(6)	0.2711(6)	0.321(1)	2.93(21)
C(1)	$f$	-0.0704(8)	0.0473(8)	0.357(1)	2.22(28)
C(2)	$f$	0.2112(9)	0.3167(9)	0.419(2)	2.76(29)
C(3)	$f$	0.1172(10)	0.2880(10)	0.417(2)	3.65(36)

\* Wir danken Herrn H. Arndt für seine Mitarbeit im Rahmen seiner Diplomarbeit.

TABELLE 3

ABSORPTIONSWELLENZAHLEN VON  $\text{Cr}(\text{CH}_3)_6(\text{LiDiox})_3$  BEI  $100 \text{ K}(\text{cm}^{-1})$  (D = Dioxan)

Zuordnung		Zuordnung	
328m	CCrC-Bending $\nu_3(s)$	1158vw	
410w		1185vw	
424w		1258m	$D, B_u, \nu_{15}$
450w	MC-Stretching, $\nu_3$	1267	$\text{CH}_3$ -Bending, $\nu_2$
462m	MC-Stretching, $\nu_3$	1302m	$D, A_u \nu_{24}$
484w	MC-Stretching, $\nu_3$	1347vw	$D, A_u \nu_{23}$
556w(br)	LiO-Stretching	1370(sh)	$D, B_u \nu_{14}$
618s	$D, B_u, \nu_{15}$	1380m	$D, B_u \nu_{14}$
625(sh)	$\text{CH}_3$ -Rocking $\nu_6$	1430vw	
640(sh)	$\text{CH}_3$ -Rocking $\nu_6$	1450(sh)	$D, B_u \nu_{13}$
835vw	$D, A_g, \nu_8$	2710s	$D, B_u \nu_3 + \nu_{15}$
851vw	$D, A_g, \nu_6$	2722s	$D, A_g \nu_{22} + \nu_{24}$
878vs	$D, A_u, \nu_{27}$	2745(sh)	
882w		2760s	$D, A_u \nu_4 + \nu_{27}$
896m	$D, B_u, \nu_{16}$	2780m	$D, A_g 2\nu_{32}$
1048m	$D, A_u, \nu_{25}$	2810(sh)	$\text{CH}_3$ -Bending, $2\nu_5$
1080s	$D, A_u, \nu_{26}$		
1112vs	$D, B_u, \nu_{17}$		
1126w	$D, A_g, \nu_5$		

kann. Diese Tatsache spricht für eine annähernd gleichmässige Wechselwirkung beider Sauerstoffatome. Ein Beweis für eine Lithium-Äthersauerstoffbindung kann in dem Auftreten der breiten, relativ intensitätsschwachen Bande bei  $556 \text{ cm}^{-1}$  gesehen werden.

Zur Deutung des Spektrums wurde angenommen, dass die Wechselwirkung zwischen den Liganden schwach ist und somit die Gesamtheit der Schwingungen für die  $\text{Cr}(\text{CH}_3)_6$ -Gruppierung in Skelett- und Liganden-schwingungen unterteilt werden kann; ferner wurden die bei Oktaedersymmetrie charakteristischen Normalschwingungen benutzt, siehe Tabelle 3.

Die lagekonstanten Banden der CH-Valenzschwingungen  $\nu_1$  und  $\nu_4$  ebenso wie die der asymmetrischen CH-Deformationsschwingung  $\nu_5$  können nicht identifiziert werden, weil die in Frage kommenden Bereiche starke Absorptionsgebiete von Nujol und Dioxan sind. Lediglich die durch Fermi-Resonanz mit  $\nu_1$  erniedrigte erste Oberschwingung von  $\nu_5$  wird bei  $2810 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

## Strukturdiskussion

Die Struktur des untersuchten Lithiumhexamethylochromat(III)-Komplexes besteht aus " $\text{Cr}(\text{CH}_3)_6$ "-Octaedern die über (Li-Dioxan-Li)-Brücken polymer im Kristall gebunden sind. Jedes der Chromatome wird dadurch mit 6 benachbarten Chromatomen schraubenartig verknüpft längs der kristallografischen *c*-Achse, die gleichzeitig Säulenachse der Kristalle ist (siehe Fig. 1). Da die Brückenbindungen relativ fest sind, erkenntlich an den relativ kleinen Temperaturfaktoren  $B \approx 2.9 \text{ \AA}^2$  und an den IR-Absorptionsbanden  $\nu(\text{Li}-\text{O})$  bei  $556 \text{ cm}^{-1}$  und der erhöhten sym.  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung bei  $1267 \text{ cm}^{-1}$ , haben wir keinen Molekülgittertyp, wie es bei den Organometallverbindungen im allgemeinen zu erwarten ist. Vielmehr kann eine exaktere For-

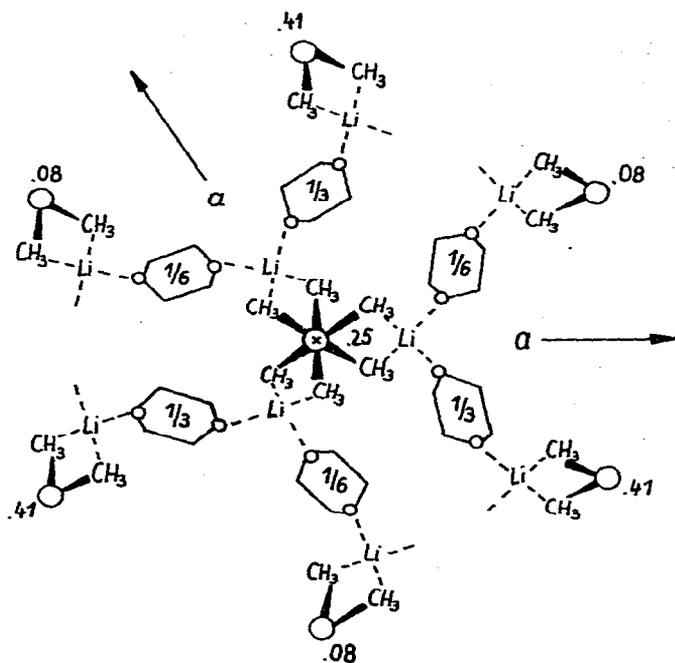


Fig. 1. Struktur um Chrom längs [0001].

mulierung durch  $\{Cr[(CH_3)_2-Li-2(Dioxan)_{1/2}]_3\}_n$  ausgedrückt werden. Die Verknüpfung zwischen den Chromatomen erfolgt also in der Form:



Dadurch wird auch klar, dass die Kristallite nur im Dioxan oder evtl. anderen Äthern über eine Lithium-Äthersauerstoff-Verknüpfung, nicht aber in Hexan oder Benzol löslich sind, wie es Kurras und Otto [1] bereits experimentell feststellten.

Kristallchemisch findet man optimale Übereinstimmung zwischen der Symmetrie der Formeleinheit (Molekülsymmetrie der Monomeren) und der hexagonalen Kristallsymmetrie, da das Symmetriezentrum des Dioxans in den Symmetriezentren der hexagonalen Elementarzelle (z.B. in  $1/6, 1/3, 1/3$ ) liegt. Der Methyloctaeder um Chrom wird, wie in Fig. 1 dargestellt, in nächster Umgebung von gestauchten Oktaedern (trigonale Antiprismen) der Dioxanzentren und der Nachbarchromatome umgeben. Die Stauchung dieser Oktaeder wird vor allem durch die Wechselwirkung mit den beiden Hexamethyloctaedern, deren Zentren um  $6.6 \text{ \AA}$  längs der kristallografischen c-Achse entfernt liegen (in Fig. 1 nicht dargestellt!) hervorgerufen. Die "Cr(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>"-Oktaeder sind durch die (Li...CH<sub>3</sub>)-Wechselwirkung ebenfalls verzerrt (siehe Fig. 2). Im IR-Spektrum zeigt sich, dass die dreifache Entartung der Energieniveaus der (Cr-C)-Valenzschwingung aufgehoben ist; die Banden liegen bei  $450, 462$  und  $484 \text{ cm}^{-1}$ . Da die Substanz sehr empfindlich ist, verschwanden diese Banden bereits beim anaeroben Erwärmen irreversibel; es wurden dann Absorptions-

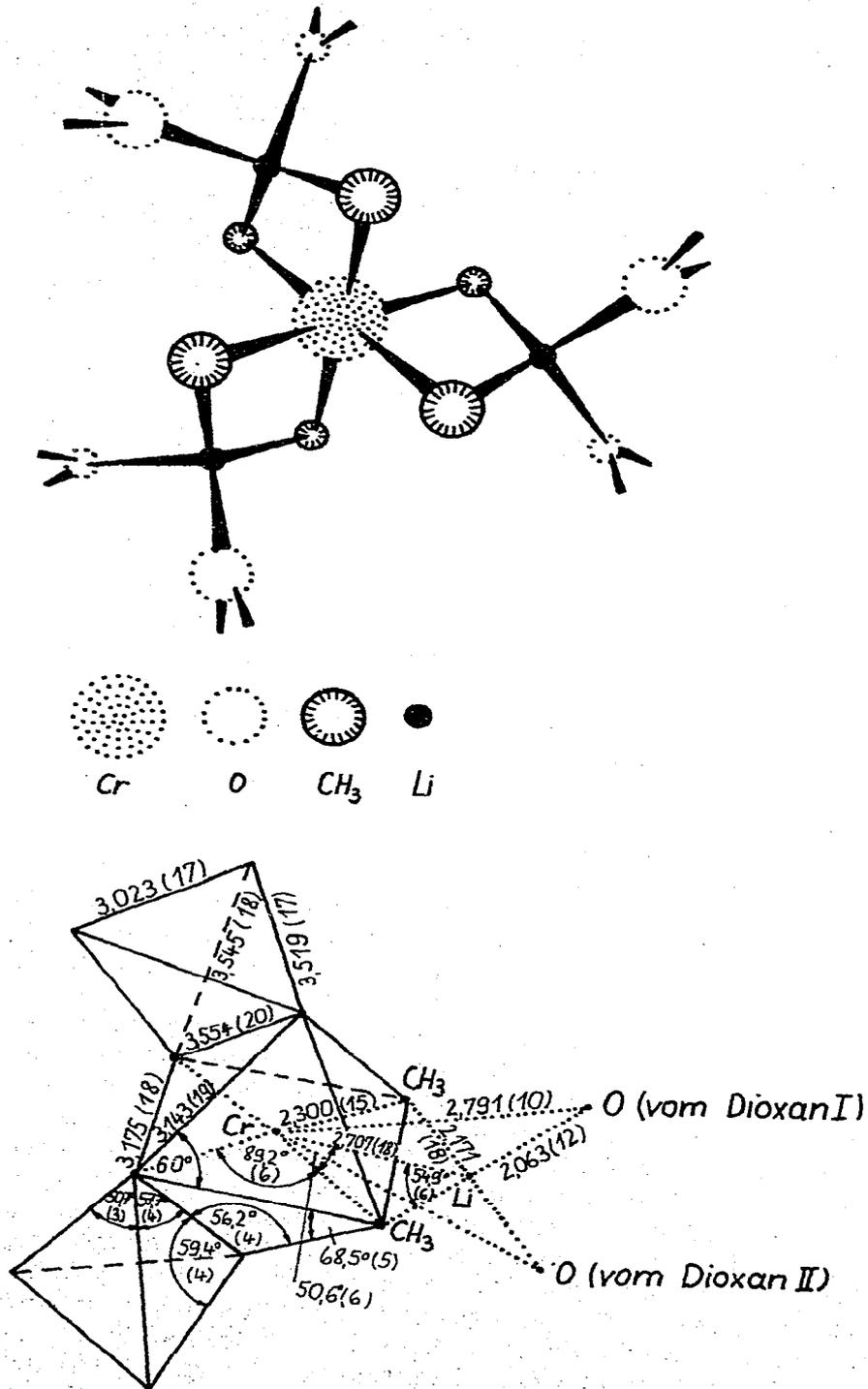


Fig. 2. Unmittelbare Umgebung von Chrom.

maxima bei 410 und 424  $\text{cm}^{-1}$  sichtbar. Strukturell ergab sich, dass die Oktaederkante, die gleichzeitig im Tetraeder um Li auftritt, merklich aufgeweitet ist ( $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3 : 3.554 \pm 0.020 \text{ \AA}$ ); die anderen ( $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3$ )-Abstände betragen ca. 3.15  $\text{\AA}$ . Im  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}$  [3], bei dem ebenfalls eine Li-Wechselwirkung mit den  $\text{CH}_3$ -Gruppen diskutiert wurde, liegen die entsprechenden Abstände bei 3.26 und 2.97  $\text{\AA}$ ; jedoch wirkt hier sicherlich auch die (Cr—Cr)-Vierfachbindung ein. Bemerkenswert ist ferner die IR-Aussage, dass die  $\text{CH}_3$ -Rocking-Schwingungen (625 und 640  $\text{cm}^{-1}$ ) nahezu temperaturunabhängig sind, so dass nicht wie bei anderen Chrommethylverbindungen, von behinderter Rotation der Methylgruppen bei Raumtemperatur gesprochen werden kann; auch die röntgenografisch berechneten mittleren Temperaturparameter der Methylgruppen ( $B \approx 2.2 \text{ \AA}^2$ ) deuten auf geringe Schwingungsamplituden hin.

Der (Cr—C)-Abstand von  $2.300 \pm 0.015 \text{ \AA}$  ist etwas länger als andere (im wesentlichen  $\sigma$ -gebundenen) Abstände z.B. im  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4 \text{ THF}$  ( $2.199 \pm 0.013 \text{ \AA}$ ) und im  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CrCl}_2 \cdot 3 \text{ THF}$  ( $2.014 \pm 0.010 \text{ \AA}$ ) [5]. Die geringe Abstandsaufweitung führen wir auf eine relativ starke nebervalente Abstossung der Methylgruppen untereinander zurück; der Gleichgewichtsabstand in der Van der Waals-Potentialkurve liegt bei etwa 3.6  $\text{\AA}$  für aliphatische Kohlenstoffatome und ist somit länger als die beiden gefundenen, nicht an Li-Tetraedern anliegenden ( $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3$ )-Abstände des Methyl-oktaeders um Chrom. Entsprechende Abstände im  $\text{LiCH}_3$  [6] betragen 3.68  $\text{\AA}$  bzw. 3.6  $\text{\AA}$  im  $\text{LiOCH}_3$  [7].

Die Lithiumatome sind tetraedrisch umgeben von jeweils zwei Methylgruppen und zwei Sauerstoffatomen zweier verschiedener Dioxanmolekeln; eine Wechselwirkung zum Chrom sollte wegen des relativ grossen Abstandes ( $2.707 \pm 0.018 \text{ \AA}$ ) gering sein, ist aber für die Störung der Oktaedersymmetrie des Chroms in Betracht zu ziehen. Die Abstände zu den Sauerstoffatomen stimmen gut mit denen in ähnlichen Verbindungen überein, die zu den  $\text{CH}_3$ -Gruppen deuten im Vergleich zu anderen Verbindungen auf eine starke Wechselwirkung hin, was für die Festigkeit des Kristallgitters bedeutungsvoll ist (Tabelle 4).

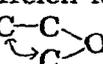
Die Struktur des Dioxanmoleküls hat in der Raumgruppe  $R\bar{3}c$  nur eine zentrosymmetrische Punktsymmetrie, diese gibt im Vergleich zur  $C_{2h}$ -Sym-

TABELLE 4  
VERGLEICH DER KOORDINATIONSSPHÄRE UM Li MIT ANDEREN VERBINDUNGEN

Abstände ( $\text{\AA}$ )		Li...O	Koordinationszahl um Li	Verbindung
Li...C				
2.171(14)		2.063(12)	4	untersuchte Verbindung
2.381(26)		2.001(34)	5	$\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4 \text{ THF}$ [3]
2.366(26)		1.98(4)	5	$\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{C}_4\text{H}_8)_4 \cdot 4 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O}$
2.47(3)		—	4	$\text{LiCH}_3$ [6]
2.279(60)		1.97	4	$\text{LiOH}$
2.516(120)		1.94	4	$\text{LiOCH}_3$ [7]
—		1.987(25)		
—	Li—THF	1.994(28)	>4	$(\text{LiC}_5\text{H}_5\text{CrCl}_3 \cdot 2 \text{ THF})_2$
—	Li—Dioxan	2.042(27)		Dioxan [8]

TABELLE 5  
STRUKTURDATEN DES DIOXANS

	Li <sub>3</sub> Cr(CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·3 Dioxan	(LiC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> CrCl <sub>3</sub> ·2 THF) <sub>2</sub> ·Dioxan[8]	Freies Dioxan[9]
C—O—C(°)	113.5(1.3)	109.6(1.2)	112(5)
C—O [A]	1.551(22)	1.443(21)	1.44(3)
	1.407(26)	1.442(21)	
C—C [Å]	1.476(26)	1.539(24)	1.51(4)
C.....C[A]	2.479(33)	2.359(29)	
O.....O [A]	2.824(13)	2.859(19)	
∠Ebenen C, O, C C, C, C, C	136°	141°	

metrie des freien Moleküls unterschiedliche C—O Abstände (siehe Tab. 5) und der Winkel  beträgt 85.7° bzw. 94.3° (1.2°).

Nimmt man die Raumgruppe *R*3c für die röntgenografische Strukturbestimmung an, so hat das Molekül keinerlei Symmetrie und die CH<sub>2</sub>-Gruppen liegen nicht mehr eben, aber die oben genannten Abweichungen werden etwas kleiner und der Li—O-Abstand wird zu 1.96(7) Å.

Röntgenografisch ist eine Entscheidung nicht möglich, da besonders die Lagen der Dioxankohlenstoffatome durch die nicht berücksichtigten H-Lagen und die relativ kleine Zahl der messbaren Reflexe, ferner durch eventuell systematische Messfehler nicht erfassbare Fehler enthalten könnten. Ein Strukturvergleich ist mit dem (LiC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>CrCl<sub>3</sub>·2 THF)<sub>2</sub>·Dioxan [8] möglich, denn dort kann auch eine Lithium—Dioxansauerstoff-Wechselwirkung angenommen werden, und der Molekülmittelpunkt liegt ebenfalls im Symmetriezentrum der Kristallstruktur (siehe Tab. 5); aber bei dieser Struktur liegen ferner weitere Wechselwirkungen des Lithiums mit Chlor und THF vor, während es in der untersuchten Substanz mit zwei Methylgruppen in Kontakt ist. Die IR-Spektren beider Substanzen zeigen gleiche Tendenz in den Frequenzverschiebungen der Ring-bending (+ 6 bzw. + 6cm<sup>-1</sup> für A<sub>u</sub> und + 7 bzw. + 7cm<sup>-1</sup> für die B<sub>u</sub>)- und der Ring-stretching-Absorptionen (-4 bzw. -7cm<sup>-1</sup> für A<sub>u</sub>) bezogen auf die Lagen der nicht aufgespaltenen Absorptionsstellen des flüssigen Dioxans. Sonst lässt das IR-Spektrum keine eindeutigen Hinweise für die Abweichungen vom freien Molekül zu; die wenigen nicht zuordnenbaren Absorptionsstellen könnten auch von zersetzten Molekülkomplexen herrühren.

## Literatur

- 1 E. Kurras und J. Otto, *J. Organometal. Chem.*, 4(1965) 114.
- 2 H. Dunken und G. Marx, *Z. Chem.*, 6 (1966) 436.
- 3 J. Krause und G. Schödl, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 159.
- 4 H.H. Kirchner, *Z. Phys. Chem. NF*, 29 (1961) 166.
- 5 H. Zeiss und R.P.A. Sneed, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 401.
- 6 E. Weiss und E.A.C. Lucken, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 197.
- 7 H. Dunken und J. Krause, *Z. Chem.*, 1 (1961) 27.
- 8 B. Müller und J. Krause, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 141.
- 9 P.W. Allen, L.E. Sutton, *Acta Cryst.*, 3 (1950) 57.