

## STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN ORGANOCHROM- VERBINDUNGEN

### IV\*. IR- UND RÖNTGENSTRUKTURANALYSE DES (LiC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>CrCl<sub>3</sub> · 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)<sub>2</sub> · C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>

B. MÜLLER und J. KRAUSSE

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Jena (DDR)

(Eingegangen den 21. April 1972)

#### SUMMARY

The crystal and molecular structures of (LiC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>CrCl<sub>3</sub> · 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)<sub>2</sub> · C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> have been determined by three-dimensional X-ray analysis (Patterson methods, image-finding functions and minimum functions) and by IR spectra taken at 100 K and 300 K. Crystals contain one molecule in a triclinic unit cell of symmetry  $P\bar{1}$  and dimensions  $a = 13.46$ ;  $b = 9.56$ ;  $c = 8.35$ ;  $\alpha = 69.67^\circ$ ;  $\beta = 100.56^\circ$ ;  $\gamma = 100.24^\circ$ ; and  $\rho_c = 1.419 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  ( $\rho_o = 1.412 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

A final anisotropic least-squares refinement excluding the hydrogen atoms in the structure factor calculations has resulted in a discrepancy factor of  $R = 0.093$  for 1614 observed reflections.

The point symmetry of the molecule is  $C_i$ . The metal atoms contain Cl and dioxane bridges: Cr–Cl–3–Li–dioxane–Li'–Cl–3'–Cr'. The symmetry of the Cr-complex is approximately  $C_s$ . The chromium(III) is coordinated by an antiprism with trigonal and pentagonal ( $\pi$ -cyclopentadienyl ring) faces. The  $\pi$ -cyclopentadienyl ring shows significant distortion from the five-fold ( $C_{5v}$ ) symmetry of the "free" ring. The Cr–C(Cp) distances differ significantly (mean 2.26 Å).

Bond lengths and the nature of the bonding of the ligands and of Li are discussed in comparison with other  $\pi$ -cyclopentadienylchromium complexes.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Kristall- und Molekülstruktur von (LiC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>CrCl<sub>3</sub> · 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)<sub>2</sub> · C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> wurde durch eine dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse (Pattersonmethoden, Bildsuch- und Minimumfunktionen) und durch IR-Aufnahmen bei 100 K und bei 300 K bestimmt. Die Kristalle enthalten ein Molekül in einer triklinen Elementarzelle, die die Raumgruppe  $P\bar{1}$  besitzt, mit den Abmessungen  $a = 13.46 \text{ \AA}$ ;  $b = 9.56 \text{ \AA}$ ;  $c = 8.35 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 69.67^\circ$ ;  $\beta = 100.56^\circ$ ;  $\gamma = 100.24^\circ$ ; und  $\rho_{\text{ber.}} = 1.419 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  ( $\rho_{\text{exp.}} = 1.412 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

\* Für III. Mitteilung siehe Ref. 42.

Eine abschliessende Verfeinerung unter Benutzung der Methode der kleinsten Quadrate ergab ohne Einbeziehung der Wasserstoffatome in die Strukturfaktorrechnung einen Übereinstimmungsfaktor von 0.093 für 1614 beobachtete Reflexe.

Die Punktsymmetrie des Moleküls ist  $C_i$ . Die Metallatome sind über Cl und Dioxan verbrückt: Cr-Cl-3-Li-Dioxan-Li'-Cl'-3-Cr'. Die Symmetrie des Cr-Komplexes lässt sich approximativ durch  $C_s$  darstellen. Das Chrom(III) ist durch ein Antiprisma mit einer trigonalen und einer pentagonalen Basisfläche koordiniert. Der Cyclopentadienylring zeigt signifikant eine Abweichung von der pentagonalen ( $C_{5v}$ ) Symmetrie des "freien" Ringes. Die Cr-C(Cp)-Abstände sind signifikant verschieden lang (Mittel 2.26 Å).

Die Bindungsabstände und -charaktere der Liganden und des Lithiums werden im Vergleich mit anderen Cyclopentadienylchromkomplexen diskutiert.

## I. EINLEITUNG

Das Bis(lithiumcyclopentadienylchromtrichlorid-ditetrahydrofuranat)dioxanat zählt zu den in bindungstheoretischer Hinsicht sehr beachtenswerten Monocyclopentadienylchromkomplexen, in denen Chrom formal als  $Cr^{III}$  vorliegt und die als weitere Feldliganden drei gleiche Liganden mit anionischem Charakter aufweisen, so dass zur Komplexstabilität ein Kation wie  $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Li^+$  notwendig ist. Entsprechende Verbindungsklassen sind von Fischer<sup>1</sup> und Otto<sup>2</sup> synthetisiert und formuliert worden.

Die kristalline Substanz (dunkelblaue, unregelmässige Kristallite) wurde uns von Kurras<sup>3</sup> und Otto<sup>2</sup> präpariert und bereitgestellt. Die Kristalle sind stark hygroskopisch und sauerstoffempfindlich, so dass sie unter Argonatmosphäre aufbewahrt werden müssen. Die Substanz weist einen Paramagnetismus von  $3.7 BM^3$  auf.

Über die Struktur des Komplexes war lediglich aus IR-Absorptionsmessungen angenommen worden, dass der Cyclopentadienylring koordinativ-kovalent mit dem Chrom verknüpft ist<sup>2</sup>.

Mit Hilfe einer Röntgenfeinstrukturuntersuchung sollten deshalb genaue Aussagen über die Komplexsymmetrie, die Chrom-Kohlenstoff (Cp)-Abstände, aber vor allem auch über die Anordnungen des Lithiumatoms sowie der Solvatmoleküle getroffen werden. Anhand von IR-Absorptionsmessungen sollte geprüft werden, ob diese weitergehende Aussagen über die Struktur liefern.

## II. SAMMLUNG UND REDUKTION DER DATEN

### (1) Kristallografische Daten

Die Kristalle, die meist von unregelmässiger Gestalt waren, wurden unter Argonatmosphäre in Kapillarröhrchen abgefüllt. Die zur Bestimmung der kristallografischen Daten notwendigen röntgenografischen Untersuchungen wurden mit Hilfe von Drehkristall-, Präzessions- sowie Weissenberg-Böhm-Methoden mit Mo- $K\alpha$ - und Cu- $K\alpha$ -Eigenstrahlung durchgeführt. Die Interpretation der Aufnahmen ergab eindeutig ein triklines Kristallsystem. Die Parameter der triklinen Elementarzelle wurden unter Benutzung der Ausgleichsrechnung aus den Lagen von 80 Reflexen berechnet (Tabelle 1). Zur Unterscheidung der Raumgruppen  $P1$  und  $P\bar{1}$  wurde der

TABELLE 1

## KRISTALLOGRAFISCHE DATEN

*Gitterkonstanten:*

$$a = (13.463 \pm 0.032) \text{ \AA} \quad \alpha = (69.67 \pm 0.42)^\circ$$

$$b = (9.560 \pm 0.041) \text{ \AA} \quad \beta = (100.56 \pm 0.41)^\circ$$

$$c = (8.346 \pm 0.048) \text{ \AA} \quad \gamma = (100.24 \pm 0.48)^\circ$$

$$V = 982.6 \text{ \AA}^3$$

$$\rho_{\text{ber.}} = (1.419 \pm 0.015) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, \rho_{\text{exp.}} = 1.412 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\text{RG: } P\bar{1} \quad 1614 \text{ unabhängige Reflexe}$$

$$R = 0.093$$

Wilsonsche Symmetrietest<sup>4</sup> angewendet, der recht eindeutig die Raumgruppe  $P\bar{1}$  determinierte. Die Dichte wurde pyknometrisch in Hexan bestimmt (Tabelle 1).

(2) *Intensitätsdaten*

Die Intensitätsdaten wurden mit einem in vertikaler Richtung integrierenden Weissenberg-Böhm-Goniometer (Mo-K $\alpha$ -Strahlung mit Zr-Filter) an einem etwa zylinderförmigen Kristall ( $r \sim 0.02$  cm,  $l \sim 0.12$  cm) unter Verwendung der Multifilmtechnik für die Schichten  $hk0$  bis  $hk8$  erhalten. Die Filme (ORWO RF 64 und RF 44) wurden unter standardisierten Bedingungen entwickelt. Die maximale Schwärzung sowie die mittlere Untergrundschwärzung jedes Reflexes wurden in mindestens zwei verschiedenen Lagen fotometrisch vermessen. Die mit Hilfe einer Standardschwärzungskurve erhaltenen Intensitäten wurden hinsichtlich des Lorentz- und Polarisationsfaktors korrigiert und die Reflexgestaltverzerrungen in Abhängigkeit von  $\sin \vartheta$  nach einer halbempirischen Methode berücksichtigt<sup>5</sup>. Eine Absorptions- und Extinktionskorrektur war nicht notwendig ( $\mu r < 0.2$ ).

Im Bereich  $\sin \vartheta / \lambda \leq 0.53$  konnten 1614 unabhängige Reflexe mit einem mindestens 1.5-fachen  $\sigma$  des Untergrundes beobachtet werden.

Die Intensitäten der einzelnen Schichten wurden nach einer von Rollet<sup>6</sup> vorgeschlagenen statistischen Methode angeglichen und auf die allgemeine Skala der Atomformamplituden normiert. Die endgültigen experimentellen Strukturamplituden wurden aus den jeweilig unabhängig vermessenen Reflexen gemittelt. Dabei zeigte es sich, dass der mittlere Fehler der Strukturamplituden bei 5% liegt.

(3) *Die IR-Absorptionsmessungen*

Die IR-Absorptionsmessungen erfolgten in einer Nujolsuspension bei 100 K und bei 300 K im Wellenzahlbereich von 400 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  sowie bei 300 K im Wellenzahlbereich von 50 bis 600  $\text{cm}^{-1}$ . Die Tieftemperaturspektren zeigen eine wesentlich bessere Auflösung der Banden. Die Annahme, dass bei tiefen Temperaturen ein Modifikationswechsel vorliegt, ist sehr unwahrscheinlich. Bei der Auswertung und Zuordnung der Banden wurde so verfahren, dass die Wechselwirkungen zwischen Dioxan, Tetrahydrofuran, Cyclopentadienylring sowie den Gerüstschwingungen des Chromkomplexes vernachlässigt wurden.

Die Zuordnung der Banden (Tabelle 2) erfolgte für das THF unter Berücksichtigung der Arbeiten von Marx<sup>7</sup>, für das Dioxan nach den Untersuchungen von Kirchner<sup>8</sup>, für den Cyclopentadienylring nach Fritz<sup>9</sup>, Parker und Stiddard<sup>10</sup>.

TABELLE 2

 ABSORPTIONSWELLENZAHLEN (in  $\text{cm}^{-1}$ ) VON  $(\text{LiC}_5\text{H}_5\text{CrCl}_3 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  IN NUJOL<sup>a</sup>

300 K	100 K	Bezeichnung
	3130 w	
3118 m	3117 m	Cp CH- $a_1$ -stretching
	3103 m	Cp CH- $e_1^+$ -stretching
	3095 m	Cp CH- $e_1^+$ -stretching
	3088 m	Cp CH- $e_2^+$ -stretching
	3078 m	Cp CH- $e_2^-$ -stretching
3010 (sh)w	3015 w	
	3012 w	
	3004 mw	
	2995 (sh)m	Dioxan CH- $B_u$ -stretching
2820–3000	Nujolabsorption	
1628 m	1630 m	Cp- $\Sigma$
1565 vw	1565 vw	Cp Ring- $e_2$ -stretching
1450–1500	Nujolabsorption	
1435 (sh)s	1435 s	Cp CC- $e_1$ -stretching
1365–1390	Nujolabsorption	
1304 ms	1304 ms	{ Dioxan CH <sub>2</sub> - $A_u$ -wagging
1290 mw	1290 mw	
1263 s	1265 s	{ Dioxan CH <sub>2</sub> - $B_u$ -wagging
	1258 ms	
1230 vw	1230 vw	THF CH <sub>2</sub> -twisting
1183 vw	1183 vw	THF Ring-stretching asym.
	1150–1180 vwa	Cp CH- $e_2$ -bending i.p. <sup>b</sup>
1105–1130 vs(br)	1125 vs	Dioxan CH <sub>2</sub> - $B_u$ -wagging
	1118 vs	Cp $a_1$ -Ring-breath.
	1095 mw	
1083 s	1083 s	Dioxan $A_u$ -Ring-stretching
	1065 w	Cp CH- $e_2$ -bending o.o.p.
1052 m	1058 (sh)mw	{ Dioxan CH <sub>2</sub> - $A_u$ -rocking
	1052 m	
	1048 (sh)m	THF Ring-stretching-asym.
1018 m	1025 m	{ Cp CH- $e_1$ -bending i.p.
	1015 mw	
935 w	952 vw	Cp CC- $e_2$ -bending i.p.
	930 w	THF CH <sub>2</sub> -rocking
	920 vw	THF Ring-bending
889 s	889 s	Dioxan CH <sub>2</sub> - $B_u$ -rocking
872 s	878 vsa	Dioxan $A_u$ -Ring-bending
848 (sh)w	850 mw	THF Ring-bending
	840 ma	Cp CH- $e_1$ -bending o.o.p.
833 sa	830 s	Cp CH- $a_1$ -bending o.o.p.
	805 (sh)m	
	732 w	{ Nujol
722 w	720 w	
	666 w	
615 s	618 s	{ Dioxan $B_u$ -Ring-bending
	611 (sh)m	
598 mw	600 mw	Cp CC- $e_2$ -bending o.o.p.

TABELLE 2 (Fortsetzung)

300 K	100 K	Bezeichnung
540 (br)m	554 m	Dioxan Li-O
	534 m	THF Li-O
460 (br)m	478 m	
	465 m	Cr-Cp- $e_1$ -rocking
398 ms	398 ms	Cr-Cp- $a_1$ -bending
354 m		Cr-Cl-bending
334 w		Cp-Cr-Cl-Skelettdeformation
308 m		Cr-Cl-bending
284 (br)s		Cp-Cr-Cl-Skelettdeformation
229 mw		} THF Pseudorotation Ringdeformation
222 mw		
215 mw		
209 mw		
203 mw		} Cp-Cr-Cl-Skelettdeformation
173 vwa		
55 vwa		

<sup>a</sup> Intensitäten der Banden: s, stark; m, mittel; w, schwach; v, sehr; a, aufgespalten; sh, Schulter; br, breite Bande. <sup>b</sup> i.p., in plane; o.o.p., out of plane.

### III. STRUKTURBESTIMMUNG UND -VERFEINERUNG

#### (1) Dreidimensionale Pattersonsynthese

Das dreidimensionale Pattersondiagramm zeigte eine gut aufgelöste Struktur mit etwa 40 signifikanten Peaks. Infolge von Mehrfachüberlagerungen sowie des geringen Unterschiedes der Elektronenzahlen von Cr und Cl war es nicht möglich, unmittelbar einen eindeutigen Vektorsatz der Schweratome aus den signifikanten Peaks zu finden. Erst durch die Anwendung von Vektoroperationen zwischen den einzelnen Peaks konnte anhand von Kombinations- und Ausschliessungsprinzipien aus den 20 stärksten Peaks ein eindeutiger und vollständiger Vektorsatz der 16 "Schweratomvektoren" ermittelt werden. Dadurch war es möglich, ein eindeutiges Strukturmodell der "Schweratome" aufzustellen.

Weiterhin diente diese Methode dazu, die Atomkoordinaten mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung aus dem Vektorsatz sehr genau zu ermitteln, so dass die so erhaltenen Koordinaten von Cr und Cl sich bei späteren Fourier- und Verfeinerungsrechnungen nur noch unwesentlich (< 0.4%) änderten.

Andere Peaks (z.B. ein Wulst, der die Lage des Cp-Ringes andeutete) des Pattersondiagrammes liessen sich nicht mehr eindeutig interpretieren.

Auch eine Elektronendichtesynthese, die unter Verwendung der Phasen des "Schweratommodells" durchgeführt wurde, ergab ausser der Lage des Cyclopentadienylringes keine weiteren, sicheren Strukturinformationen.

#### (2) Lösungsfunktion für das Pattersondiagramm

Da offensichtlich die "Schweratome" die Phasen noch nicht genügend genau bestimmten, wurde in Betracht gezogen, das Pattersondiagramm mit Hilfe einer Lösungsfunktion hinsichtlich der Cr-C, Cr-O, Cl-C, Cl-O Vektoren, von denen 144 in der asymmetrischen Einheit enthalten sind, auszuwerten. Der Grundgedanke einer

solchen Lösungsfunktion geht auf Buerger<sup>11</sup> zurück. Abgesehen von homomorphen Strukturen, erhält man mit dieser Lösungsfunktion, die eine Kombination einer Überlagerungs-, einer Bildsuch- sowie einer Minimumfunktion darstellt, bei bekannter Lage der "Schweratome" im Kristallraum aus dem Pattersondiagramm eine äquivalente Darstellung der Elektronendichte im Kristallraum.

Der Vorteil einer solchen Lösungsfunktion (die in FORTRAN programmiert wurde als Programm MMFKT) besteht darin, unter besonderer Berücksichtigung der Strukturaufklärung übergangsmetallorganischer Verbindungen, dass anhand der Lagen der "schweren" Atome, die sich wohl stets eindeutig aus der Pattersonfunktion interpretieren lassen, ohne Kenntnis der Phasen aus der Pattersonfunktion mit einem geringen Rechenaufwand (die Rechenzeit des Programms MMFKT beträgt je nach Grösse der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle auf dem Computer CDC 1604 A etwa zwei bis vier Minuten) ein "Elektronendichtediagramm" erhalten werden kann, das der tatsächlichen Elektronendichte um so äquivalenter ist, je mehr bekannte Lagen von Atomen eingegeben werden können. Die Lösungsfunktion MMFKT ermöglicht somit eine automatische Auflösung der Pattersonfunktion. Aus dem Diagramm der Lösungsfunktionen konnten die Lagen aller Atome ausser denen der Wasserstoffatome entnommen werden.

### (3) Verfeinerung und Güte des Strukturmodells

Bei der Aufstellung des Strukturmodells ergab sich eine Schwierigkeit darin, dass röntgenografisch eine andere Anzahl von Solvatmolekülen gefunden wurde als von Otto<sup>2</sup> angegeben (Otto: 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> pro Komplex). Jedoch zeigen auch Vergleiche zwischen gemessenen Dichten und berechneten (Tabelle 1), dass eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit der Dichte der röntgenografisch ermittelten Zusammensetzung der Substanz besteht. Dass dieser Unterschied bei der Analyse nicht bemerkt worden ist, liegt wohl daran, dass sich die Molekulargewichte nur um 3% unterscheiden, was innerhalb der Fehlergrenzen der Analysenverfahren liegt.

Das Strukturmodell wurde zuerst mittels Fouriersynthesen der Elektronendichte (Übereinstimmungsfaktor  $R=0.204$ ) und schliesslich mittels der Methode der kleinsten Quadrate in Blockdiagonalnäherung (isotrope Temperaturparameter:  $R=0.126$ ) verfeinert. Als Atomformamplituden wurden die in den *International Tables for X-ray Crystallography*<sup>12</sup> angegebenen verwendet. Für die beobachteten 1614 Reflexe ergab sich ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome bei Verwendung anisotroper Temperaturparameter ein Endübereinstimmungsfaktor  $R=0.093$ . Von weiteren Verfeinerungszyklen wurde Abstand genommen, da ein durchschnittliches Verhältnis der Shifts der Koordinaten zu den Standardabweichungen von 0.2 erreicht wurde und bei einem kleineren Verhältnis i.a. eine Vorzeichenumkehr der Shifts eintrat.

Eine abschliessende dreidimensionale Differenzelektronendichtesynthese, die unter Verwendung isotroper Temperaturparameter berechnet wurde, zeigte eine mittlere Schwankung zwischen  $-0.2 \text{ e}/\text{Å}^3$  und  $+0.2 \text{ e}/\text{Å}^3$ . Höhere Peaks (maximal bis  $+0.6 \text{ e}/\text{Å}^3$ ) konnten interpretiert werden, z.B. als Wasserstoffatome. Die Fig. 1, die einen Schnitt durch die Cyclopentadienylebene darstellt, zeigt signifikant die Wasserstoffatomlagen. Die Wasserstoffatome der Solvatmoleküle konnten meist nicht so eindeutig zugeordnet werden, was wohl auf die höheren Temperaturparameter der Solvatmoleküle zurückzuführen ist. Die erhöhte Elektronendichte zwischen den

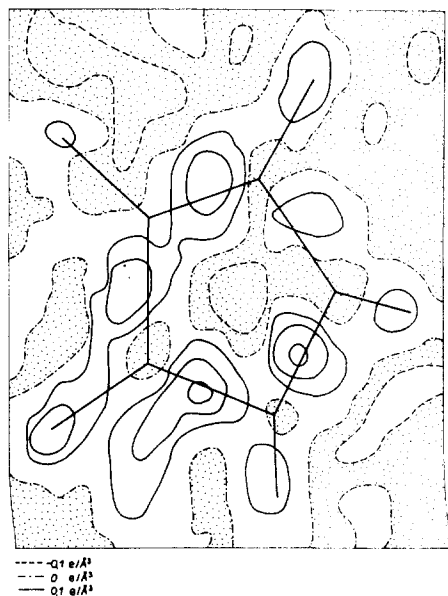


Fig. 1. Differenzelektronendichtesyntese, Schnitt durch Cyclopentadienylebene.

TABELLE 3

RELATIVE ATOMKOORDINATEN UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN

	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
Cr	0.3634(1)	0.2284(2)	0.3793(3)	1.56(6)
Cl-1	0.2165(3)	0.3372(4)	0.3187(5)	3.37(14)
Cl-2	0.2834(3)	-0.0151(4)	0.4770(5)	3.04(13)
Cl-3	0.4046(3)	0.2373(4)	0.6615(5)	3.00(13)
C-1	0.5248(12)	0.2619(22)	0.3386(23)	4.34(69)
C-2	0.4749(13)	0.1662(21)	0.2494(23)	4.55(78)
C-3	0.4881(13)	0.4023(21)	0.2647(22)	3.96(66)
C-4	0.4107(13)	0.2457(22)	0.1197(23)	4.44(71)
C-5	0.4147(13)	0.3877(20)	0.1267(22)	4.22(74)
C-6	0.3246(14)	-0.1160(22)	0.9679(24)	5.09(89)
C-7	0.1773(14)	-0.0791(19)	1.0561(21)	4.21(76)
C-8	0.3079(17)	-0.2339(22)	1.1410(24)	5.61(96)
C-9	0.1954(18)	-0.2356(23)	1.1658(28)	5.83(88)
C-10	0.1033(16)	0.2893(23)	0.8649(26)	5.43(88)
C-11	0.0840(18)	0.4564(26)	0.8237(31)	6.49(92)
C-12	0.1633(20)	0.5484(29)	0.7246(35)	7.24(94)
C-13	0.2270(15)	0.4561(20)	0.6779(25)	4.84(81)
C-14	0.0321(13)	-0.1083(19)	0.6593(21)	3.91(72)
C-15	-0.0078(13)	0.1388(19)	0.5139(21)	4.33(81)
O-1	0.2407(8)	-0.0297(12)	0.9173(13)	3.74(45)
O-3	0.1764(8)	0.3019(12)	0.7518(14)	3.94(46)
O-5	0.0682(7)	0.0491(11)	0.6282(11)	2.62(38)
Li	0.2141(18)	0.1336(26)	0.6951(28)	2.40(92)

Kohlenstoffatomen des Ringes könnte ein Hinweis auf die delokalisierten  $\pi$ -Elektronen sein. Die gute Konvergenz des Differenzelektronendichtediagrammes deutet darauf hin, dass das Strukturmodell die tatsächliche Kristallstruktur gut approxi-

TABELLE 4

ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN ( $B_{ij} \cdot 10^{-4}$ )

	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{23}$	$B_{13}$	$B_{12}$
Cr	24(1)	72(3)	61(3)	-49(5)	32(3)	-8(3)
Cl-1	45(2)	131(6)	158(7)	-85(11)	36(7)	32(6)
Cl-2	48(2)	89(5)	151(7)	-69(10)	50(6)	-19(6)
Cl-3	46(2)	132(6)	104(6)	-102(11)	30(6)	-11(6)
C-1	33(11)	226(35)	181(37)	-113(58)	37(31)	26(32)
C-2	47(13)	192(32)	200(39)	-86(57)	109(35)	53(32)
C-3	60(12)	160(29)	141(33)	-114(50)	60(31)	-22(30)
C-4	54(12)	225(35)	160(37)	-145(59)	99(34)	-4(33)
C-5	58(13)	126(29)	173(35)	36(51)	110(33)	33(31)
C-6	73(15)	152(33)	208(39)	-106(58)	52(37)	83(36)
C-7	70(13)	119(29)	156(34)	-16(50)	85(33)	47(32)
C-8	101(17)	159(32)	139(39)	88(56)	19(40)	65(38)
C-9	121(19)	143(33)	285(49)	-63(65)	82(48)	22(41)
C-10	82(16)	167(33)	256(45)	-180(63)	87(42)	-10(37)
C-11	112(19)	191(39)	355(56)	-182(77)	114(52)	115(45)
C-12	123(22)	201(44)	483(69)	-92(90)	163(62)	105(51)
C-13	97(16)	79(27)	258(41)	-63(53)	145(40)	-12(33)
C-14	60(12)	88(24)	160(33)	-76(46)	-43(31)	33(29)
C-15	68(13)	114(27)	136(34)	-131(50)	-45(33)	43(31)
O-1	43(7)	150(18)	123(20)	5(31)	43(19)	42(19)
O-3	56(8)	87(16)	227(24)	-121(32)	80(22)	-24(18)
O-5	32(6)	79(14)	114(17)	-83(25)	6(16)	-8(15)
Li	32(15)	78(32)	97(40)	-24(58)	44(38)	20(36)

TABELLE 5

ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) UM DAS CHROMATOM

Cr-Cl-1	2.290 (5)	Cl-1-Cr-Cl-2	94.5 (2)
Cr-Cl-2	2.314 (5)	Cl-1-Cr-Cl-3	95.7 (2)
Cr-Cl-3	2.346 (4)	Cl-2-Cr-Cl-3	91.3 (2)
Cr-C-1	2.211 (18)	Cr-Cl-1-Li	76.7 (5)
Cr-C-2	2.272 (19)	Cr-Cl-2-Li	77.6 (5)
Cr-C-3	2.234 (19)	Cr-Cl-3-Li	85.9 (6)
Cr-C-4	2.322 (18)	C-2-C-1-C-3	109.6 (1.7)
Cr-C-5	2.281 (18)	C-1-C-2-C-4	107.9 (1.7)
Cr-Li	3.383 (23)	C-1-C-3-C-5	105.2 (1.6)
C-1-C-2	1.387 (29)	C-2-C-4-C-5	109.9 (1.7)
C-1-C-3	1.405 (29)	C-3-C-5-C-4	108.2 (1.7)
C-2-C-4	1.350 (26)	Cl-2-Cl-1-Cl-3	58.5 (1)
C-3-C-5	1.402 (26)	Cl-1-Cl-2-Cl-3	61.6 (1)
C-4-C-5	1.371 (30)	Cl-1-Cl-3-Cl-2	59.9 (1)
Cl-1-Cl-2	3.383 (6)		
Cl-1-Cl-3	3.437 (6)		
Cl-2-Cl-3	3.334 (6)		



TABELLE 6

## ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) UM DAS LITHIUMATOM

Li-Cl-1	3.070 (23)	O-1-Li-O-3	106.7 (1.2)
Li-Cl-2	3.017 (25)	O-1-Li-O-5	96.9 (1.1)
Li-Cl-3	2.609 (25)	O-3-Li-O-5	95.7 (1.1)
Li-O-1	1.987 (25)	Cl-3-Li-O-1	96.2 (1.0)
Li-O-3	1.994 (28)	Cl-3-Li-O-3	98.0 (1.0)
Li-O-5	2.042 (27)	Cl-3-Li-O-5	157.4 (1.2)
O-1-O-3	3.195 (17)	C-6-O-1-C-7	109.3 (1.3)
O-1-O-5	3.015 (14)	C-6-C-8-C-9	106.5 (1.7)
O-3-O-5	2.994 (16)	C-7-C-9-C-8	100.5 (1.7)
O-1-C-6	1.432 (24)	C-10-O-3-C-13	114.2 (1.3)
O-1-C-7	1.461 (21)	C-10-C-11-C-12	105.7 (2.1)
C-6-C-8	1.518 (27)	C-11-C-12-C-13	112.4 (2.2)
C-7-C-9	1.494 (29)	C-14-O-5-C-15	109.6 (1.2)
C-8-C-9	1.563 (34)		
O-3-C-10	1.448 (24)		
O-3-C-13	1.477 (23)		
C-10-C-11	1.571 (34)		
C-11-C-12	1.442 (38)		
C-12-C-13	1.517 (35)		
O-5-C-14	1.443 (21)		
O-5-C-15	1.442 (21)		
C-14-C-17	1.539 (24)		

TABELLE 7

KÜRZESTE INTERMOLEKULARE KONTAKTE (in Å)<sup>a</sup>

C-1-Cl-2	IV	3.580 (20)	Cl-1-C-8	II	3.896 (22)
C-1-C-13	VI	3.890 (29)	Cl-1-C-9	II	3.880 (23)
C-2-Cl-2	IV	3.813 (19)	Cl-1-C-10	II	3.964 (21)
C-2-C-6	IV	3.697 (28)	Cl-2-C-7	III	3.755 (18)
C-3-Cl-3	VI	3.704 (21)	Cl-2-C-9	III	3.792 (23)
C-3-C-13	VI	3.835 (25)	Cl-3-C-8	IV	3.920 (23)
C-3-C-4	VII	3.534 (25)	C-9-C-10	VIII	3.934 (33)
C-3-C-5	VII	4.002 (27)	C-9-C-11	VIII	3.973 (35)
C-4-Cl-3	V	3.836 (19)	C-12-C-14	XI	3.828 (34)
C-4-O-1	III	3.803 (24)	C-12-C-15	IX	3.721 (34)
C-4-O-3	III	3.940 (22)			
C-4-C-6	III	3.986 (31)			
C-4-C-5	VII	3.995 (28)			
C-5-C-5	VII	3.350 (26)			

<sup>a</sup> II:  $x, 1+y, z-1$ ; III:  $x, y, z-1$ ; IV:  $1-x, -y, 1-z$ ; V:  $x, y, 1+z$ ; VII:  $1-x, 1-y, -z$ ; VIII:  $-x, -y, 2-z$ ; IX:  $-x, 1-y, 1-z$ ; VI:  $x, 1+y, z$ .

miert. In den Tabellen 3–9 sind die Ergebnisse des letzten Verfeinerungszyklus angegeben: die relativen Atomkoordinaten, die Schwingungsparameter, die wichtigsten Abstände und Winkel mit ihren Standardabweichungen sowie die Gleichungen der besten Ebenen mit den quadratischen Abweichungen der Atomlagen von der Ebene

TABELLE 8

## WASSERSTOFFKOORDINATEN DES CYCLOPENTADIENYLRINGES

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
H-1,1	0.575	0.205	0.435
H-2,1	0.510	0.067	0.275
H-3,1	0.517	0.492	0.325
H-4,1	0.383	0.150	0.062
H-5,1	0.360	0.480	0.050

C-1-H-11	1.06(10) (Å)
C-2-H-21	1.04(10)
C-3-H-31	1.12(10)
C-4-H-41	1.16(10)
C-5-H-51	1.15(10)
C(Cp)-H	1.10(10)

Abweichungen von der Ebene des Cyclopentadienylringe (Å)

C-1	0.06(10)
C-2	0.17(10)
C-3	0.01(10)
C-4	0.09(10)
C-5	0.03(10)

$$x^2 = \sum_{i=1}^n \frac{d_i^2}{\sigma_i^2}$$
 ( $d_i$  Abstand des  $i$ -ten Atoms von der Ebene mit seiner Standardabweichung  $\sigma_i$ ).

## IV. DISKUSSION

(1) *Strukturbeschreibung*

Der Komplex  $\text{LiC}_5\text{H}_5\text{CrCl}_3$  kristallisiert dimer als  $(\text{LiC}_5\text{H}_5\text{CrCl}_3 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , wobei das Dioxan die beiden Komplexe verknüpft (Fig. 2), so dass die dimere Struktureinheit die Mikrosymmetrie  $C_i$  besitzt und deren Symmetriezentrum mit dem des Dioxan zusammenfällt. Der strukturelle Aufbau des dimeren Komplexes wird im wesentlichen durch die brückenmässige Verbindung der Metallatome durch Chlor und Dioxan charakterisiert:  $\text{Cr}-\text{Cl}-\text{Li}-\text{Dioxan}-\text{Li}'-\text{Cl}'-\text{Cr}'$ , wobei sich durch diese genannte Atome approximativ eine Spiegelebene legen lässt.

Der Koordinationspolyeder (Fig. 3) des Chromatoms ist durch ein Antiprisma mit einer pentagonalen (Cp-Ring) und einer trigonalen (drei Chloratome) Basisfläche sowie mit einer approximativen Spiegelebene durch C-4, Cr, Cl-3 zu beschreiben. Die Basisflächen weisen eine Neigung von  $3.5^\circ$  zueinander auf.

Für das Lithiumatom (Fig. 4), das sich unerwarteter Weise in Koordination zu den Chloratomen befindet, lässt sich in nächster Umgebung als Koordinationspolyeder eine trigonale Pyramide (mit den drei Sauerstoffatomen als Basisfläche und mit Cl-3 als Spitze) und in weiterer Entfernung ein trigonales Antiprisma, das von den drei Sauerstoffatomen einerseits und den drei Chloratomen andererseits gebildet wird, angeben, wobei die Neigung der Basisflächen  $4.5^\circ$  beträgt. Infolge der Überein-

TABELLE 9

## GLEICHUNGEN DER BESTEN EBENEN MIT ATOMABSTÄNDEN (Å)

Cyclopentadienytring:  $\chi^2 = 0.739$ 

$$0.7875x + 0.12234y - 0.6040z - 3.6256 = 0$$

C-1 0.005(18)      C-4 0.010(18)

C-2 -0.009(18)      C-5 -0.006(18)

C-3 0.001(18)

Kohlenstoffgerüst von THF 1:  $\chi^2 = 146.95$ 

$$-0.3114x - 0.7360y - 0.6011z + 6.6642 = 0$$

C-6 0.089(21)      C-8 -0.151(21)

C-7 -0.071(18)      C-9 0.178(23)

O-1 0.202(11)

Kohlenstoffgerüst von THF 2:  $\chi^2 = 5.95$ 

$$-0.4943x - 0.3056y - 0.8138z + 6.7735 = 0$$

C-10 -0.015(21)      C-12 -0.047(27)

C-11 0.035(24)      C-13 0.014(19)

O-3 0.193(11)

Kohlenstoffgerüst von Dioxan:  $\chi^2 = 0$ 

$$0.9502x + 0.2692y - 0.1570z + 0.9763 = 0$$

C-14 0.0      C-16 0.0

C-15 0.0      C-17 0.0

O-5 0.663(10)      O-6 -0.663(10)

Bindungsebene THF 1-Lithium:  $\chi^2 = 0.1153$ 

$$-0.3516x - 0.8467y - 0.3993z + 5.3455 = 0$$

O-1 0.003(12)      C-7 -0.003(19)

C-6 -0.003(21)      Li -0.004(25)

Bindungsebene THF 2-Lithium:  $\chi^2 = 0.3858$ 

$$-0.6125x - 0.1060y - 0.7833z + 5.5236 = 0$$

O-3 0.005(11)      C-13 -0.005(20)

C-10 -0.006(21)      Li -0.006(23)

Bindungsebenen Dioxan-Lithium:  $\chi^2 = 42.36$ 

$$0.4811x - 0.2966y - 0.8250z + 4.6752 = 0$$

O-5 0.069(9)      C-15 -0.049(17)

C-14 0.047(17)      Li 0.069(23)

stimmung zwischen den Punktgruppen der Kristall- und Molekülsymmetrie ist eine enge und feste Anordnung der dimeren Einheiten im Kristallgitter gegeben (Fig. 5), was sich auch in den relativ geringen Temperaturparametern der einzelnen Atome äussert. Das Kristallgitter lässt sich als ein stark verzerrtes hexagonales Gitter auffassen ( $b \sim c$ ,  $\alpha \rightarrow 120^\circ$ ,  $\beta \sim \gamma \rightarrow 90^\circ$ ), wobei die dimeren Einheiten in Ebenen parallel zu den Flächen (100) in hexagonaler Packung angeordnet sind.

Aus der Tabelle 8 ist zu erkennen, dass sich der Zusammenhalt der dimeren Bausteine im Gitter wohl hauptsächlich aus Dipol-Dipol-Wechselwirkungen erklären lässt, die vor allem zwischen CH-Cl bzw. CH-C-Gruppen auftreten (CH zu Cp gehörend).

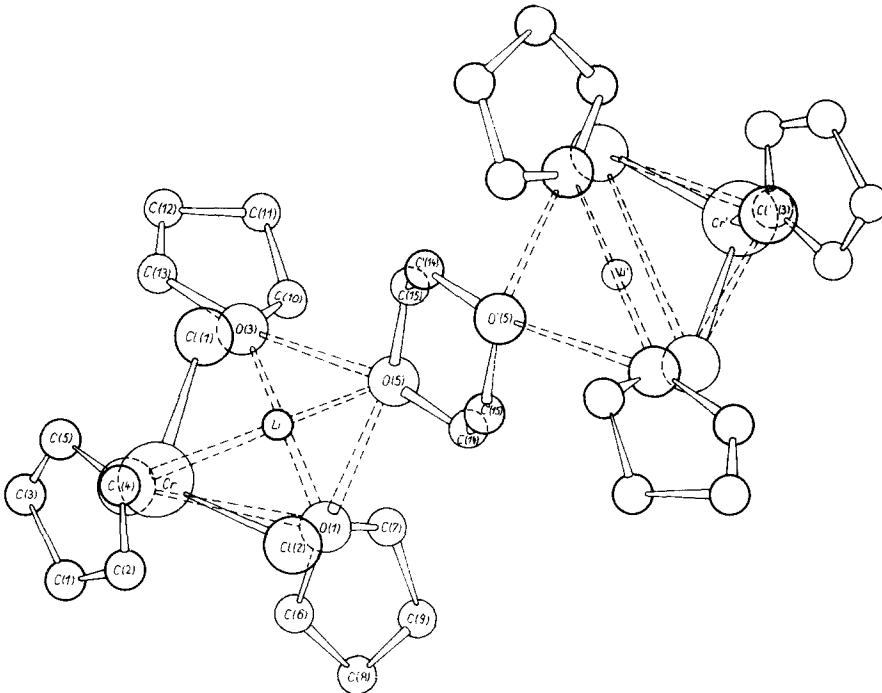


Fig. 2. Molekülstruktur von  $(\text{LiC}_5\text{H}_5\text{CrCl}_3 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . Projektion auf 001.

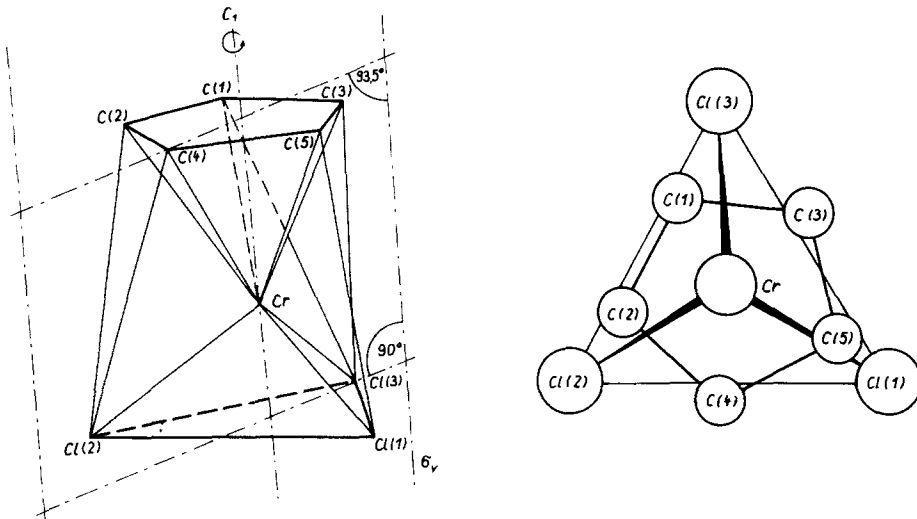


Fig. 3. Koordinationspolyeder des Chrom.

## (2) Der Chromkomplex

Für einen Chrom(III)-Komplex mit einem Paramagnetismus von 3.7 BM erwartet man in der Regel ein oktaedrisches Ligandenfeld, das die grösste Ligandenfeldstabilisierungsenergie bezüglich aller anderen Konfigurationen aufweist<sup>13</sup>. Wie

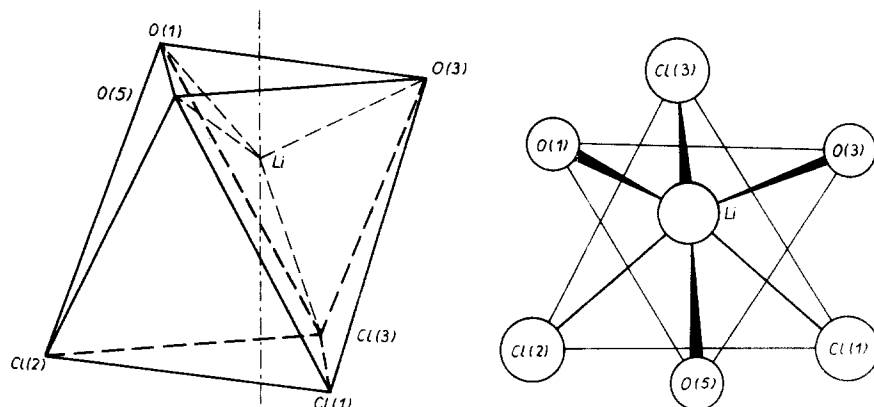
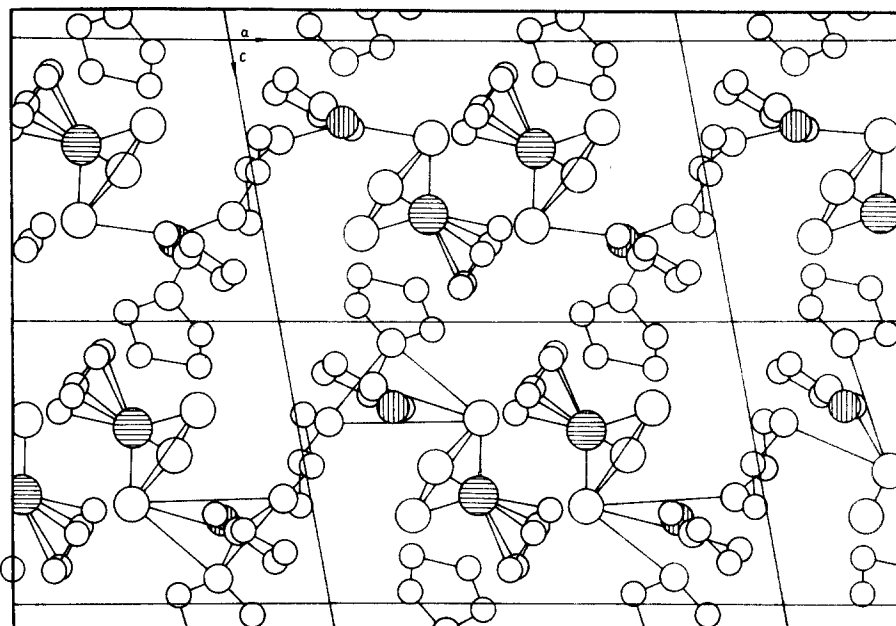


Fig.4. Koordinationspolyeder des Lithium.


 Fig. 5.  $(\text{LiC}_5\text{H}_5\text{CrCl}_3 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . Projektion auf 010.

jedoch eine Analyse der Bindungswinkel und -abstände zeigt, lässt sich die Ligandenfeldsymmetrie am günstigsten durch eine pseudotetraedrische Anordnung (mit Cp als einzähnigem Liganden) erklären.

Die drei Chloratome, die ein fast gleichseitiges Dreieck bilden, haben sich so zum Chrom angeordnet, dass sie eine minimale Abstossung zueinander haben (mittlerer Abstand Cl–Cl, 3.385 Å; im Vergleich, kürzeste Cl–Cl Abstände in  $\text{CrCl}_3$  als auch im festen  $\text{Cl}_2$ , 3.33 Å<sup>14,15</sup>). Das Atom Chlor-3 nimmt hinsichtlich der anderen beiden Chloratome eine Sonderstellung dahingehend ein, dass es brückenmässig mit Lithium gebunden ist und dass es dadurch zu einer Symmetrierniedrigung der

idealen  $C_{3v}$ -Anordnung der drei Chloratome nach  $C_v$  kommt. Dies äussert sich einmal im Cr-Cl-3-Abstand, der mit einem  $\Delta/\sigma \sim 10$  signifikant grösser ist als der Mittelwert der beiden anderen Cr-Cl-Abstände (Cr-Cl-1,2, 2.302 Å; Cr-Cl-3, 2.346 Å), aber auch in dem Winkel Cl-1-Cl-3-Cl-2, der dem Idealwert mit  $59.9^\circ$  am nächsten kommt, während die anderen mit einem  $\Delta/\sigma \sim 15$  recht deutlich davon verschieden sind, sowie durch den Winkel Cl-1-Cr-Cl-2, der dem durch die Abstossung aufgeweiteten mittleren Cl-Cr-Cl Winkel von  $93.8^\circ$  am benachbartesten ist.

Für den Bindungscharakter der Chloratome lässt sich anhand der Bindungsabstände annehmen, dass ein zusätzlicher  $\pi$ -Bindungsanteil durch Elektronenrückbindung in freie  $3d$ -Chlor-orbitale vorliegen muss. Legt man für die Chrom-Chlor-Bindung den gleichen Charakter wie für eine (Cr-C)  $sp^3$ -Bindung zugrunde, so erhält man einen Cr-Cl-Abstand von 2.42 Å ( $2.20 - 0.77 + 0.99$ )<sup>16,12</sup>, dagegen würde ein Bindungscharakter, wie er in Chromcarbonylen besteht, einen Cr-Cl-Abstand von 2.16 Å ( $1.86 - 0.69 + 0.99$ ) ergeben<sup>17</sup>, so dass die in dieser Arbeit gefundenen Cr-Cl-Abstände (2.31 bzw. 2.35 Å) zwischen diesen beiden Extremwerten liegen. Der Cr-Cl-Abstand von 2.31 Å korrespondiert mit einem aus Literaturwerten (Tabelle 10) gemittelten für Chrom-Chlor-Komplexe, während der Abstand von 2.35 Å zu den im  $CrCl_3$  vorliegenden tendiert, bei dem das Chlor-atom ebenfalls eine Brückenfunktion ausübt. Der mittlere Chrom-Kohlenstoff(Cp)-Abstand von 2.264 Å mit einem  $\Delta/\sigma = 3$  weist sehr signifikant darauf hin, dass der Cp-Ring nicht mehr zentrisch gegenüber dem Chrom liegt (Cr-C-4, 2.322 Å; Cr-C-1, 2.221 Å; Cr-C-3, 2.234 Å), d.h., die Mittelsenkrechte des Ringes fällt nicht mehr mit dem Chrommittelpunkt

TABELLE 10

## BINDUNGSABSTÄNDE IN CYCLOPENTADIENYL-CHROM-KOMPLEXEN UND IN CHROM-CHLOR-VERBINDUNGEN

<i>Chrom-Chlor-Abstände (in Å) (Cr-Cl)</i>		
$C_5H_5ClCr(NO)_2$	2.311 <sup>21</sup>	
$CrCl_3 \cdot 2 NMe_3$	2.216; 2.244 <sup>22</sup>	
$CrCl_3$ -1,5-diamino-3-azapentan	2.303; 2.325 <sup>23</sup>	
$p-CH_3C_6H_4CrCl_2 \cdot 3 THF$	2.307; 2.331 <sup>24</sup>	
$(CrCl_2(OH_2)_4) \cdot Cl \cdot 2 H_2O$	2.289 <sup>25</sup>	
$CrCl_3$	2.341 ... 7 <sup>14</sup>	
<i>Chrom-Kohlenstoff (cyclopentadienyl) Abstände und Kohlenstoff-Kohlenstoff Abstände (in Å)</i>		
	<i>Cr-C</i>	<i>C-C (in Cp)</i>
$C_5H_5ClCr(NO)_2$	2.20(2.12...2.26)	1.40(1.08...1.57) <sup>21</sup>
$C_5H_5(NO)_2CrNCO$	2.19(2.17...2.23)	1.389(1.369...1.417) <sup>26</sup>
$(C_5H_5(NO)CrNMe_2)_2$	<i>trans</i> 2.26(2.23...2.28)	1.42(1.33...1.49) <sup>27</sup>
	<i>cis</i> 2.27(2.21...2.32)	1.396(1.30...1.47)
$[(C_5H_5)(NO)CrSPh]_2$	2.22(2.16...2.25)	1.381(1.35...1.43) <sup>28</sup>
$(C_4H_4)SCr(CO)_3$	2.205	1.388 <sup>29</sup>
$(C_5H_5)_2Cr$	2.22 <sup>30</sup>	

zusammen. Das Kohlenstoffgerüst des Ringes ist als planar wegen der mittleren Abweichung aus der Ebene von  $\chi^2 = 0.74$  anzunehmen (Tabelle 9), aber auch die Lagen des Wasserstoffs können mit in diese Ebene einbezogen werden.

Das Verhältnis  $d/\sigma = 1$  der C-C-Abstände im Cyclopentadienylring zeigt an, dass die gemessenen Bindungslängenunterschiede im Ring nicht sehr signifikant sind. Jedoch scheint eine genaue Analyse der Bindungsabstände (Tabelle 5) anzudeuten, dass die ideale  $C_{5v}$ -Symmetrie nach  $C_s$  verzerrt ist, wobei die Spiegelebene etwa durch C-4, durch die Streckenhalbierende C-1-C-3 sowie durch Cr verläuft. Weiterhin fällt auf, dass die kürzesten C-C-Abstände im Cyclopentadienylring mit den längsten C-Cr-Abständen korrespondieren und dass ferner die kürzesten Cr-C-Abstände sich in *trans*-Stellung zu Cl-3, dem schwächsten der anderen Feldliganden, befinden. Aus einer Ligandenanordnung, die in guter Näherung als Symmetrieelement nur eine Spiegelebene aufweist, die durch Cl-3, Cr und C-4 verläuft, ist zu folgern, dass die zylindersymmetrische Ladungsverteilung, wie sie beim Chromocen<sup>18</sup> vorliegt, aufgehoben ist. Eine solche "geneigte" Anordnung des Cyclopentadienylringes sowie eine Erniedrigung der idealen  $C_{5v}$ -Symmetrie des Cp-Ringes kann als Folge der Elektronenverteilungssymmetrie um das Chromatom, wie sie durch die Anordnung der anderen Feldliganden erzeugt wird, angesehen werden. Ein Vergleich mit ähnlichen Monocyclopentadienylkomplexen bestätigt diese Vermutung (Tabelle 11).

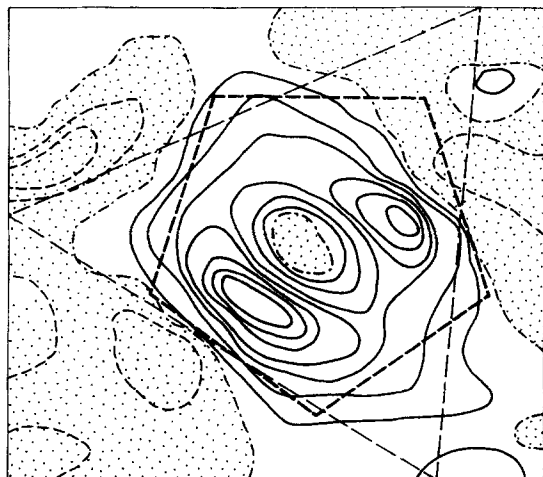
TABELLE 11

ABSTÄNDE IN MONOCYCLOPENTADIENYLMETALLKOMPLEXEN (in Å)

	Me-C	C-C
$(C_5H_5)Mn(CO)_3$	2.15(2.12...2.18)	1.394(1.38...1.43) <sup>31</sup>
$(C_5H_5)Mn(C_2H_5)_2(CO)_2$	2.168(2.159...2.178)	1.397(1.38...1.41) <sup>32</sup>
$(C_5H_5)MoH_2$	2.28(2.20...2.36)	1.43(1.36...1.48) <sup>33</sup>
$(C_5H_5)Mo(CO)_3C_2H_5$		1.43 <sup>34</sup>
$((CH_3)_4C_5H_5)NiC_5H_5$	2.13(2.098...2.168)	1.406(1.394...1.411) <sup>35</sup>

Eine sehr bemerkenswerte Erscheinung des Differenzelektronendichtediagramms (Fig. 6) könnte als experimentell ermittelte Bestätigung der hier plausibel erklärten Elektronendichteverteilung des Chromatoms dienen. Um das Chromatom herum ist ein Wulst erhöhter Elektronendichte zu beobachten, der in einer Ebene liegt, die durch das Chromatom geht und parallel zu den Ebenen liegt, welche vom Cyclopentadienylring sowie von den drei Chloratomen aufgespannt werden, der ausserdem auch die Symmetrie  $C_v$  aufweist, die mit der Spiegelebene des Gesamtkomplexes identisch ist. Andere Deutungsmöglichkeiten dieser von der Kugelsymmetrie abweichenden Elektronendichteverteilung des Chromatoms wie anisotrope Schwingungen sowie Fourierreiheneffekte sind weniger wahrscheinlich.

Sowohl die Ringsymmetrie als auch die "geneigte" Anordnung des Ringes sowie die Korrespondenz zwischen C-C-Bindungslängen im Ring und Cr-C-Bindungslängen zum Ring und die Elektronendichteverteilung am Chrom deuten darauf hin, dass der Cyclopentadienylring als einzähniger Ligand mit einem entsprechenden



- - - - -  $-0.1 e/\text{\AA}^3$   
 ————  $0 e/\text{\AA}^3$   
 ————  $0.1 e/\text{\AA}^3$

Fig. 6. Differenzelektronendichtesynthese, Schnitt durch Chromlage.

dativen  $\pi$ -Bindungsanteil, der mit seiner gesamten delokalisierten  $\pi$ -Elektronendichte an der Bindung beteiligt ist, aufzufassen ist.

Ein Vergleich mit anderen Monocyclopentadienylchromkomplexen zeigt (Tabelle 10), dass dort der mittlere Cr-C(Cp)-Abstand bei 2.22 Å liegt, was wohl vor allem auf einen stärkeren dativen  $\pi$ -Bindungsanteil zurückgeführt werden kann (die Komplexe liegen dort i.a. formal als Cr<sup>II</sup>- bzw. Cr<sup>I</sup>-Komplexe vor). Der mittlere einfache Chrom-Kohlenstoff( $sp^2$ )-Abstand in Sechsringaromaten-Chrom-Komplexen (Tabelle 12), bei denen ebenfalls nur eine geringe dative  $\pi$ -Bindung angenommen werden kann, beträgt 2.23 Å; berücksichtigt man jedoch den Unterschied der Bindungslängen von Kohlenstoff ( $sp^2$ ) und dem einfachen Kohlenstoffbindungsradius von 0.03 Å<sup>19</sup>, so ergeben sich ebenfalls 2.26 Å. Subtrahiert man formal (2.26 - 0.77 = 1.49 Å) den C-Einfachbindungsradius, so erhält man einen Cr-Einfachbindungsradius von 1.49 Å, der mit einem von Cotton u.a.<sup>20</sup> berechneten Cr-Einfachbindungsabstand von 1.48 Å sehr gut übereinstimmt.

Das bedeutet, dass der kleinste gefundene Cr-C-1-Abstand von 2.22 Å noch einen bedeutenden dativen  $\pi$ -Bindungsanteil (C-1-C-3: 1.405 Å → Aufweitung der Ringbindung) aufweist, während Cr-C-4: 2.32 Å schon mehr elektrovalenten Charakter

TABELLE 12

MITTLERE Cr-C( $sp^2$ )-BINDUNGSLÄNGEN (in Å)

(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )Cr(CO) <sub>3</sub>	2.22 <sup>36</sup>
(H <sub>3</sub> C) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> Cr(CO) <sub>3</sub>	2.24 <sup>37</sup>
Tricarbonylchromanisol	2.24 <sup>38</sup>
Tricarbonylchrom- <i>o</i> -toluidin	2.25 <sup>39</sup>
Methyltricarbonylchrombenzoat	2.22 <sup>40</sup>
Tricarbonylchromdihydrophenanthren	2.22 <sup>41</sup>



ter (hohe effektive Kernladungszahl, C-2-C-4: 1.350 Å, C-5-C-4: 1.371 Å → Elektronenlokalisierung im Ring) annimmt.

Zum Abschluss der Diskussion der Bindungsverhältnisse im  $C_5H_5CrCl_3$ -Komplex seien noch kurz die IR-spektroskopischen Untersuchungen gestreift.

Von den 36 Normalschwingungen des Komplexes entfallen allein 24 auf den Cyclopentadienylring, die folgende Molekularschwingungen bei Annahme der idealen  $C_{5v}$ -Symmetrie ergeben:

$$3a_1 + a_2 + 4e_1 + 6e_2,$$

wovon  $a_2$  und  $e_2$  IR-inaktiv sind, so dass 7 Normalschwingungen im Spektrum enthalten sein müssen, die auch als Banden mit mittelstarker bis starker Intensität in den von Parker und Stiddard<sup>10</sup> angegebenen Wellenzahlbereichen gefunden wurden (Tabelle 2). Bemerkenswert ist ferner, dass die entarteten  $e_1$ -Banden in den Tieftemperaturspektren aufspalten sowie dass die IR-inaktiven  $e_2$ - und  $a_2$ -Banden mit schwacher Intensität zu beobachten sind. Ein solches experimentelles Ergebnis bestätigt die röntgenografisch mit einem  $\Delta/\sigma \approx 1$  gefundene Verzerrung der idealen  $C_{5v}$ -Ring-Symmetrie nach  $C_{2v}$  bzw.  $C_s$ , da bei diesen Symmetrien alle Normalschwingungen IR-aktiv sein müssen. Aussagen über die Bindungsverhältnisse des Ringes anhand charakteristischer Banden konnten nicht getroffen werden; lediglich die zugeordnete C-C-stretching-Schwingung bei  $1435\text{ cm}^{-1}$  deutet auf eine leichte Erhöhung der Elektronen-lokalisierung der  $\pi$ -Elektronendichte im Ring hin.

Von den zwölf sogenannten Skelettschwingungen des Komplexes konnten alle im Bereich  $(600-100)\text{ cm}^{-1}$  ausser zwei, die wohl unterhalb  $100\text{ cm}^{-1}$  liegen, gedeutet werden. Die beiden einer approximativen  $C_{3v}$ -Anordnung der Chloratome zum Chrom-atom entsprechenden Normalschwingungen konnten bei  $356\text{ cm}^{-1}$  und  $308\text{ cm}^{-1}$  gefunden werden, während die Aufspaltung der Ring-Kippschwingungen bei  $466$  bzw.  $478\text{ cm}^{-1}$  auf eine "geneigte" Anordnung des Cyclopentadienylringes hinweist. Wiederum konnte die Symmetrie des Komplexes anhand der Anzahl der gefundenen Schwingungen bestätigt werden.

### (3) Die Lithiumumgebung

Die Entfernungen Li-Cl-1:  $3.07\text{ Å}$  bzw. Li-Cl-2:  $3.02\text{ Å}$  liegen sowohl ausserhalb der Summen der kovalenten ( $1.34 + 0.99 = 2.33\text{ Å}$ ) als der Ionenradien ( $0.60 + 1.80 = 2.60\text{ Å}$ ), so dass zwischen Li-Cl-1,2 nur schwache Wechselwirkungen anzunehmen sind. Dagegen kann für die Bindung Li-Cl-3, die einen Abstand von  $2.61\text{ Å}$  aufweist, eine ähnliche Bindungsstärke wie in  $LiCl^{12}$  angenommen werden.

Die Bindungsabstände Li-O-1:  $1.987\text{ Å}$ , Li-O-3:  $1.994\text{ Å}$ , Li-O-5:  $2.042\text{ Å}$  sind in der gleichen Grössenordnung wie die Li-O-Abstände in  $Li_2O^{12}$  bzw. wie auch in ähnlichen Lithium-Ätherbindungen ( $Li_2Cr(CH_3)_4 \cdot 2 C_4H_8O$ ,  $2.0\text{ Å}$ ;  $LiCr(C_4H_8)_2 \cdot 2 C_4H_{10}O$ ,  $2.02\text{ Å}^{16}$ ;  $(Li \cdot C_4H_8O_2)_3 \cdot ((CH_3)_6Cr)$ ,  $2.04\text{ Å}^{21}$ ), so dass auf eine starke Bindung zwischen Li und O geschlossen werden kann. Die Summen der kovalenten Radien ( $1.34 + 0.73 = 2.01\text{ Å}$ ) sowohl der Ionenradien ( $0.60 + 1.40 = 2.00\text{ Å}$ ) bestätigen die Vermutung der starken Bindung zwischen Lithium-Sauerstoff.

Diese Vierfachkoordination des Lithiumatoms kann plausibel dadurch erklärt werden, dass die  $2s$ - und die  $2p$ -Bahnfunktionen des Lithiums zu einem  $sp^3$ -Zustand hybridisieren, der mit acht Elektronen besetzt werden kann. Die beiden THF-Moleküle besitzen einen um  $0.05\text{ Å}$  kürzeren Li-O-Abstand als das Dioxan mit

einem  $\Delta/\sigma=2$ , was auf eine stärkere Bindung der THF-Moleküle hinweist. Dieser Unterschied in der Bindung der verschiedenen Solvatmoleküle kann noch durch folgende Feststellungen belegt werden.

So beträgt der Bindungswinkel O-1-Li-O-3:  $106.7^\circ$  und ist demnach nur geringfügig kleiner als der Tetraederwinkel, wie er einer  $sp^3$ -Hybridisierung am Lithium entspricht. Dagegen sind die beiden anderen Winkel O-1 bzw. O-3-Li-O-5 mit  $96.9$  bzw.  $95.7^\circ$  kleiner als der Tetraederwinkel und gewähren somit nicht eine optimale Überlappung der Orbitale.

Zum anderen drückt sich die stärkere Bindung der THF-Moleküle zum Li auch dadurch aus, dass bei diesen die C-O-C-Gruppe mit dem Li in einer berechneten Ebene liegt, deren  $\chi^2 < 0.3$  bzw.  $< 0.6$  ist, während für die C-O-C-Gruppe des Dioxan keine ebene Anordnung mit dem Li Wegen eines  $\chi^2 = 6.5$  angenommen werden kann. Eine solche ebene Anordnung der C-O-C-Gruppe mit Li bedeutet für THF eine maximale Bindung. Ausserdem konnten IR-spektroskopisch zwei breite Banden bei  $554\text{ cm}^{-1}$  und  $534\text{ cm}^{-1}$ , die im Normaltemperaturspektrum nur eine sehr breite Bande bilden, den Lithium-Äthersauerstoff-Wechselwirkungen zugeordnet werden.

Die Konformation der Solvatmoleküle ist von besonderer Bedeutung für die Bindung derselben. Die mittleren C-O-Abstände betragen in den THF-Molekülen ( $1.45$  bzw.  $1.46\text{ \AA}$ ) und im Dioxan  $1.44\text{ \AA}$  und die mittleren C-C-Abstände ( $1.52$ ,  $1.51$  bzw.  $1.54\text{ \AA}$ ). Innerhalb der Standardabweichungen ( $\sigma = 0.02$  bzw.  $0.03\text{ \AA}$ ) lassen sich signifikant keine Aufweitungen der Bindungslängen, wie sie etwa durch die Li-O-Bindung hervorgerufen werden könnten, erkennen.

Das Dioxan liegt in seiner "chair" Konformation mit der Symmetrie  $C_{2h}$  vor. Das bedeutet, dass das Dioxan durch seine Bindung infolge Elektronenabgabe keine Deformation erleidet. Das IR-Spektrum zeigt deshalb nur nichtsignifikante Abweichungen der Bandenlagen des gebundenen Dioxan im Vergleich mit dem freien an. Die beiden THF-Moleküle liegen dagegen in einer Konformationsentartung ihrer "half-chair" ( $C_2$ -Symmetrie) und ihrer "envelopen" Form (Symmetrie  $C_s$ ) vor. Einmal ist aus der Ebenengleichung durch die vier Kohlenstoffatome zu entnehmen, dass die beiden endständigen Kohlenstoffatome gegeneinander stärker aus der mittleren Ebene herausgehoben sind als die beiden unmittelbar am Sauerstoff gebundenen (THF 1,  $\Delta/\sigma = 7$  bzw.  $1$ ; THF 2,  $\Delta/\sigma = 2$  bzw.  $0.8$ ). Diese Anordnung entspräche der "half-chair" Konformation. Jedoch sind zum anderen auch die Sauerstoffatome stark aus dieser Ebene herausgeneigt (um  $0.2\text{ \AA}$  bzw.  $\Delta/\sigma = 20$ ), was der "envelopen" Form zukommt.

Zum weiteren wurden fünf Ringdeformationsbanden zwischen ( $204$  bis  $227$ )  $\text{cm}^{-1}$  gefunden, denen entsprechend den Untersuchungen von Marx<sup>7</sup> die Pseudorotationsbanden des Tetrahydrofuranringes mit einer mittleren Rotationskonstanten von  $3.1\text{ cm}^{-1}$  (die von Marx ermittelte beträgt  $3.2\text{ cm}^{-1}$ ) beigeordnet wurden. Die THF-Moleküle existieren also durch diese "Pseudorotation" dynamisch in ihrer "envelopen" und in ihrer "half-chair"-Konformation, so dass das röntgenografisch gefundene Molekülmodell den zeitlichen Mittelwert beider Konformationen darstellt.

Das Vorliegen einer solchen "Pseudorotation" erklärt auch die Tatsache, dass die Ringdeformationsbanden des THF im IR-Spektrum erst bei tiefen Temperaturen gut sichtbar werden, bei denen die Pseudorotation behindert ist. Die symmetrische

Ring-stretching-Bande liegt bei  $1047\text{ cm}^{-1}$  die der sym. Ring-bending-Bande bei  $850\text{ cm}^{-1}$ .

DANK

Zum Schluss möchten wir Herrn Dr. G. Marx für die Aufnahme der IR-Absorptionsspektren danken.

#### LITERATUR

- 1 E. O. Fischer, K. Ulm and P. Kuzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 319 (1963) 253.
- 2 J. Otto, *Dissertation*, Jena, 1967.
- 3 E. Kurras, *Habilitationsschrift*, Jena, 1969.
- 4 A. C. J. Wilson, *Acta Crystallogr.*, 2 (1949) 318.
- 5 H. Scouloudi, *Acta Crystallogr.*, 6 (1953) 651.
- 6 *Computing Methods in Crystallography*, Pergamon Press, 1965.
- 7 E. Marx, *Dissertation*, Jena, 1967.
- 8 H. H. Kirchner, *Z. Phys. Chem.*, NF 29 (1961) 166.
- 9 H. P. Fritz, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 780.
- 10 D. J. Parker and M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 480.
- 11 M. J. Bueger, *Vectorspace*, New York, 1959.
- 12 *International Tables for X-ray Crystallography*, Vols. I, II, III, The Kynoch Press, Birmingham, 1952, 1959, 1962.
- 13 H. L. Schläfer and G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Leipzig, 1967.
- 14 B. Morosin and A. Narath, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 1958.
- 15 J. Dohnohne and S. H. Goodman, *Acta Crystallogr.*, 18 (1965) 568.
- 16 G. Schödl, *Dissertation*, Jena, 1968.
- 17 O. L. Carter, A. T. McPhail and G. A. Sim, *J. Chem. Soc. (A)*, (1966) 1095.
- 18 H. P. Fritz, H. J. Keller and K. E. Schwarzthans, *Z. Naturforsch.*, 23b (1968) 298.
- 19 F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Anorg. Chem.*, Berlin, 1967.
- 20 F. A. Cotton and D. C. Richardson, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1851.
- 21 H. Arndt, *Diplomarbeit*, Jena, 1966.
- 22 G. W. A. Fowles, P. T. Greene and J. S. Wood, *Chem. Commun.*, (1967) 971.
- 23 A. D. Fowle, A. D. House, W. T. Robinson and S. S. Rumball, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 803.
- 24 J. J. Daly and R. P. A. Sneeden, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 736.
- 25 I. G. Dawel and H. C. Freeman, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1555.
- 26 M. A. Bush and G. A. Sim, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 605.
- 27 M. A. Bush and G. A. Sim, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 611.
- 28 A. T. McPhail and G. A. Sim, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 1858.
- 29 M. F. Bailay and L. F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1306.
- 30 E. Weiss and E. O. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 284 (1956) 69.
- 31 A. F. Berndt and R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 16.
- 32 B. G. Granoff and R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2328.
- 33 M. J. Bennett, M. Gerloch, A. A. McCleverty and R. Mason, *Proc. Chem. Soc.*, (1962) 357.
- 34 M. J. Bennett and R. Mason, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 273.
- 35 W. Oberhansli and L. F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 150.
- 36 M. F. Bailay and L. F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1851.
- 37 M. F. Bailay and L. F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1298.
- 38 O. L. Carter, A. T. McPhail and G. A. Sim, *J. Chem. Soc. (A)*, (1966) 822.
- 39 O. L. Carter, A. T. McPhail and G. A. Sim, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 228.
- 40 O. L. Carter, A. T. McPhail and G. A. Sim, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 1619.
- 41 K. W. Muir, G. Ferguson and G. A. Sim, *Chem. Commun.*, (1966) 465.
- 42 E. Müller, J. Krausse und K. Schmiedeknecht, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 127.