

## STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN ORGANOCHROM- VERBINDUNGEN

### II\*. KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR DES

### $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{C}_4\text{H}_8)_4 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

J. KRAUSSE UND G. SCHÖDL

*Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, (D.D.R.)*

(Eingegangen den 17. September 1970)

#### SUMMARY

The crystal and molecular structure of  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{C}_4\text{H}_8)_4 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  has been determined by three-dimensional X-ray analysis. The crystal system is orthorhombic with  $a=9.98$ ,  $b=18.11$  and  $c=22.18$  Å, space group  $D_{2h}^{10} - Pccn$  and  $Z=8$  respectively,  $\rho_c=1.087$  g/cm<sup>3</sup>. The molecular symmetry is  $C_2$ , but the  $\text{Cr}_2[(\text{C}_4\text{H}_8)\text{LiO}]_4$  group has a point symmetry of  $D_{2d}$ . The coordination of the two chromium atoms is of the same type as the  $(\text{Re}_2\text{Cl}_8)^{2-}$  ion and analogous to the  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4$  group of  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ . The Cr-Cr distance is  $1.975 \pm 0.005$  Å, and we also assume here a stabilizing interaction between the Cr-Cr quadruple-bond and the four lithium atoms. This problem is further discussed for other alkyl, aryl and allyl chromium(II) complexes.

The tetramethylene groups form with chromium heterocyclic rings, similar in structure to THF. Two such rings have a common chromium atom and form a staggered arrangement with the other two rings of the second chromium atom.

The lithium atom is surrounded by four  $\text{CH}_2$  groups of three methylene groups with an average distance of  $2.47 \pm 0.03$  Å, by more distant  $\text{CH}_2$  groups and by an oxygen atom of an ether molecule. The Li-O distance is similar to those in  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}$  and  $\text{LiOCH}_3$ .

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Kristall- und Molekülstruktur des  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{C}_4\text{H}_8)_4 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  wurde mittels dreidimensionaler Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Es ergaben sich orthorhombisches Kristallsystem ( $a=9.98$ ;  $b=18.11$ ;  $c=22.18$  Å und  $Z=8$  bzw.  $\rho_c=1.087$  g/cm<sup>3</sup>) und die Raumgruppe  $D_{2h}^{10} - Pccn$ . Die Molekülsymmetrie ist  $C_2$ , jedoch hat die  $\text{Cr}_2[(\text{C}_4\text{H}_8)\text{LiO}]_4$ -Gruppierung die Punktsymmetrie  $D_{2d}$ . Die Koordination der zwei Chromatome ist vom Typ des  $(\text{Re}_2\text{Cl}_8)^{2-}$ -Ions und analog der  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4$ -Gruppierung des  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ . Der Cr-Cr-Abstand beträgt  $1.975 \pm 0.005$  Å, und wir nehmen hier ebenfalls eine stabilisierende Wechselwirkung zwischen der Cr-Cr-Vierfachbindung und den vier Lithiumatomen an. Dieses Problem wird ferner bei weiteren Alkyl-, Aryl- und Allylchrom(II)-komplexen diskutiert.

\* For Part I see ref. 1.

Die Tetramethylenogruppen bilden mit Chrom heterocyclische Ringe, ähnlich der Struktur des THF. Zwei solcher Ringe haben ein gemeinsames Chromatom und bilden mit den anderen beiden Ringen des zweiten Chromatoms eine "staggered"-Form.

Das Lithiumatom ist von vier  $\text{CH}_2$ -Gruppen dreier Methylen-Gruppen im mittleren Abstand von  $2.47 \pm 0.03 \text{ \AA}$ , weiter entfernt liegender  $\text{CH}_2$ -Gruppen und von einem Sauerstoffatom eines Äthermoleküls umgeben. Der Li-O-Abstand ist ähnlich denen im  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}$  und  $\text{LiOCH}_3$ .

## EINLEITUNG

Bei der röntgenografischen Strukturbestimmung des  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^1$  fanden wir einen zunächst unglaublichen kurzen Cr-Cr-Abstand von  $1.98 \text{ \AA}$ , den wir aber dann in Analogie zum  $\text{Re}_2\text{Cl}_8$ -Ion auf eine Vierfachbindung zurückführen konnten. Für die stabile Form einer solchen Metall-Metall-Bindung sprechen chemische Eigenschaften, so beispielsweise die Umwandlung von  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Verbindungen in derartige  $\text{Cr}^{\text{II}}$ -Verbindungen<sup>2</sup> und ferner die Existenz weiterer Verbindungen, bei denen aufgrund diamagnetischer Eigenschaften und gleicher gelber oder brauner Farbe auch eine solche Cr-Cr-Bindung angenommen werden muss. Wir denken dabei an Allyl-, Aryl- und weitere Alkylchrom(II)-Verbindungen, die erstmals im Arbeitskreis von F. Hein in Jena dargestellt wurden<sup>2-4</sup>. Zur Stütze der Annahme solcher Metall-Metall-Wechselwirkungen in diesen Verbindungen hatten wir die röntgenografische Strukturbestimmung des  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{C}_4\text{H}_8)_4 \cdot 4$  Äther, das von Kurras und Otto<sup>2</sup> erstmals dargestellt wurde, vorgenommen. Bei dieser Verbindung war ferner die Verknüpfung des Alkylrestes mit den Metallatomen interessant. Aufgrund von NMR-Messungen konnten Ringstrukturen<sup>2</sup> in der Art von "Chromheterocyclen" vermutet werden. IR-Absorptionsuntersuchungen wurden von dem THF-haltigen Komplex  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{C}_4\text{H}_8)_4 \cdot 4\text{THF}$  durchgeführt<sup>2</sup>, jedoch lassen die beiden Banden im Bereich der  $\nu(\text{Cr}-\text{C})$ -Schwingungen bei  $408$  und  $455 \text{ cm}^{-1}$  nicht darauf schliessen, dass eine Symmetrierniedrigung im Vergleich zum  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8$ -Komplex ( $D_{4h}$ ) vorhanden ist. Der THF-haltige Komplex ist aufgrund seines Magnetismus und seiner gelben Farbe sicherlich ähnlich der untersuchten diäthyläther-haltigen Verbindung aufgebaut, wurde aber aufgrund seiner ungünstigen Kristallgestalt nicht zur Röntgenstrukturanalyse bevorzugt.

## EXPERIMENTELLES UND MESSERGEBNISSE

Kristallines Material wurde uns freundlicherweise von Kurras und Otto von der damaligen Forschungsstelle für Komplexchemie der DAW in Jena zur Verfügung gestellt. Die Kristalle ähneln dem  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4\text{THF}$  hinsichtlich Farbe und Form sehr (goldgelbe Oktaeder bzw. Säulen) und sind ebenso empfindlich. Auch das Abfüllen brauchbarer Kristalle in Markröhrchen und die Dichtebestimmung wurde, wie bereits dort beschrieben<sup>1</sup>, durchgeführt. Die Röntgenaufnahmen wurden mit  $\text{Cu}_K$ - und  $\text{Mo}_K$ -Strahlung nach der Weissenberg-Film-Technik angefertigt. Die Reflexintensität wurde vorzugsweise von den Filmen, die mit  $\text{Mo}_K$ -Strahlung auf-

genommen wurden, ermittelt, da hier die Absorptionskorrektur ( $\mu$   $7.01 \text{ cm}^{-1}$ ) und der Dispersionseffekt vom Chrom zu vernachlässigen waren. Die Intensitätsbestimmung wurde mit einem Schnellfotometer bzw. im Falle schwacher Intensitäten durch Schätzen (Fehler etwa 15 % bzw. 50 %) durchgeführt. Die zur Auswertung benutzten Strukturfaktoren sind Mittelwerte gleichwertiger Reflexe aus verschiedenen Aufnahmen.

Die Raumgruppe ergab sich aufgrund von Auslöschungsbedingungen ( $0kl: l=2n; h0l: l=2; hk0: h+k=2n$ ) eindeutig zu  $D_{2h}^{10} - Pccn$ . Die zur Festlegung der Molekülzahl  $Z$  pro Elementarzelle notwendige Dichte wurde anaerob pyknometrisch in Octan bestimmt.

TABELLE 1

## KRISTALLDATEN

---

Orthorhombisches Kristallsystem, Raumgruppe  $Pccn$ ;  $Z=8$   
 $a = 9.98 \pm 0.03 \text{ \AA}$ ,  $b = 18.11 \pm 0.05 \text{ \AA}$ ,  $c = 22.18 \pm 0.06 \text{ \AA}$ ; ( $V = 4069 \text{ \AA}^3$ )  
 $\rho_{\text{theor.}} = 1.087 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{pykn.}} = 1.05 \text{ g/cm}^3$

---

Zur Strukturbestimmung wurden dreidimensionale Fouriermethoden nach eigenen Programmen und ein least-square-Programm mit Blockdiagonalnäherung<sup>5</sup> verwendet. Aus dem Pattersondiagramm ergaben sich die Chromlagen mit einem kurzen Abstand von etwa  $2.00 \text{ \AA}$  als relativ sicher, während die Maxima der anderen Atome vor allem infolge Überlagerung und grosser thermischer Unruhe beträchtlich "verschmiert" waren. In Anlehnung an das Bauprinzip des  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4\text{THF}$  konnte jedoch in Übereinstimmung mit dem Pattersondiagramm ein plausibles Strukturmodell für die  $\text{Cr}_2(\text{C}_4\text{H}_8)_4$ -Gruppe einschliesslich der Äthersauerstoffatome gefunden werden; eine Strukturfaktorrechnung bestätigte mit einem  $R$ -Wert von 28 % dieses Modell. Das vollständige Strukturmodell wurde durch Elektronendichte- und Strukturfaktorrechnungen ermittelt bzw. verfeinert.

Die weitere Verfeinerung der Atomparameter erfolgte mittels least-square-Verfahren. Dabei veränderten sich die Chromlagen so, dass der Cr-Cr-Bindungsabstand von  $1.975 \text{ \AA}$ , der sich aus dem Elektronendichtediagramm ergab, auf  $1.956 \pm 0.005 \text{ \AA}$  bei isotroper und schliesslich  $1.946 \pm 0.005 \text{ \AA}$  bei anisotroper Verfeinerung verkürzt wurde. Da diese Veränderungen nicht innerhalb ihrer statistischen Fehlergrenzen liegen und  $1.94 \text{ \AA}$  im Vergleich zu  $1.980 \pm 0.005 \text{ \AA}$  im  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4\text{THF}$  und zu  $1.97 \text{ \AA}$  im  $\text{Cr}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_4$  unglaublich scheint, wurde die Verfeinerung durch einen least-square-Zyklus mit den im Abstand von  $1.975 \text{ \AA}$  festgehaltenen Chromlagen, die den Fourierwerten entsprechen, beendet. Diskrepanzen zwischen Fourier- und least-square-Daten wurden beispielsweise auch bei der Strukturbestimmung des  $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$  durch Dierks und Dietrich diskutiert<sup>6</sup>. Eventuell müssen systematische Fehler in den Reflexintensitäten angenommen werden, insbesondere durch fehlende exakte Absorptions- und Extinktionskorrektur bei den relativ grossen Einkristallen ( $r \approx 0.025 \text{ cm}$ ). Für die 1097 vermessenen Reflexe, die unter Ref. 7 bzw. auf Anfrage von den Autoren erhältlich sind, wurde schliesslich ein  $R$ -Wert von 15.2 % erhalten. Die ermittelten Atom- und Schwingungsparameter sind in Tabelle 2 angegeben.

TABELLE 2

ATOMPARAMETER<sup>a</sup> UND IHRE STANDARDABWEICHUNGEN<sup>b</sup>

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Cr(1)	0.1880(4)	0.2075(2)	0.1370(2)	C (7)	0.371(4)	0.407(2)	0.045(2)
O(1)	-0.020(2)	0.349(1)	0.001(1)	C (8)	0.511(4)	0.339(2)	0.227(2)
O(2)	0.023(3)	0.375(1)	0.274(1)	C (9)	-0.002(5)	0.327(3)	-0.069(2)
Li(1)	0.106(5)	0.305(3)	0.064(2)	C(10)	-0.123(4)	0.393(2)	0.021(2)
Li(2)	0.122(6)	0.314(3)	0.217(3)	C(11)	-0.023(5)	0.449(3)	0.256(2)
C(1)	0.198(3)	0.402(2)	0.133(2)	C(12)	0.053(4)	0.365(2)	0.334(2)
C(2)	0.524(3)	0.251(2)	0.141(1)	C(13)	0.050(6)	0.387(3)	-0.102(3)
C(3)	0.358(3)	0.318(2)	0.230(1)	C(14)	-0.226(6)	0.389(3)	0.048(2)
C(4)	0.358(3)	0.323(2)	0.040(1)	C(15)	-0.140(6)	0.418(3)	0.258(3)
C(5)	0.267(5)	0.445(2)	0.088(2)	C(16)	0.116(6)	0.407(3)	0.376(2)
C(6)	0.581(4)	0.298(2)	0.187(2)				

SCHWINGUNGSPARAMETER<sup>c</sup>

Atom	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>23</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>isotrop</sub>
Cr(1)	8(0.4)	2(0.1)	1(0.1)	0(0.2)	0(0.4)	0(0.5)	2.50(0.07)
O(1)	21(3)	7(1)	3(1)	- 2(1)	- 3(3)	12(3)	7.20(0.54)
O(2)	24(4)	6(1)	3(1)	- 4(1)	- 6(3)	11(4)	7.44(0.56)
Li(1)	13(6)	4(2)	1(1)	5(3)	- 9(5)	3(6)	4.62(1.22)
Li(2)	15(8)	9(3)	3(2)	2(3)	- 9(6)	7(7)	6.24(1.22)
C(1)	21(5)	4(1)	4(1)	1(2)	2(4)	- 4(4)	6.00(0.73)
C(2)	6(4)	5(1)	3(1)	- 4(2)	- 1(4)	4(4)	5.20(0.72)
C(3)	12(4)	5(1)	2(1)	- 2(2)	- 5(3)	1(4)	4.86(0.81)
C(4)	21(4)	2(1)	3(1)	1(2)	4(3)	- 7(4)	5.22(0.83)
C(5)	29(6)	4(2)	6(1)	1(3)	8(5)	6(6)	8.36(0.85)
C(6)	4(6)	9(2)	9(1)	- 5(3)	- 4(5)	9(6)	8.31(0.87)
C(7)	28(5)	4(2)	4(1)	- 1(2)	5(4)	- 6(5)	6.55(0.95)
C(8)	16(6)	7(2)	2(1)	- 8(2)	0(5)	- 10(6)	7.80(0.94)
C(9)	41(7)	7(2)	3(2)	- 2(3)	- 10(6)	- 9(7)	9.86(1.16)
C(10)	20(6)	11(2)	5(1)	3(3)	2(5)	14(6)	8.43(1.20)
C(11)	38(9)	10(3)	8(2)	- 5(4)	- 1(7)	17(8)	11.36(1.20)
C(12)	26(7)	9(2)	5(1)	- 6(3)	7(6)	- 18(7)	9.09(1.14)
C(13)	48(10)	16(3)	4(2)	- 4(5)	- 7(8)	16(10)	13.33(1.44)
C(14)	28(9)	10(3)	10(2)	13(4)	11(8)	- 7(10)	12.64(1.43)
C(15)	31(9)	13(3)	10(2)	- 18(4)	0(7)	2(9)	11.86(1.49)
C(16)	39(9)	18(3)	9(2)	- 8(4)	1(7)	- 24(10)	12.79(1.51)

<sup>a</sup> Alle in Position e. <sup>b</sup>  $\sigma$ -Werte in Klammern  $\times 10^3$  ausser Cr  $\times 10^4$ . <sup>c</sup>  $B_{ij} \times 10^3$ ,  $\sigma$ -Werte in Klammern.

## STRUKTURDISKUSSION

Das Kristallgitter des  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{C}_4\text{H}_8)_4 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  besteht aus vier dimeren Molekülkomplexen in der Elementarzelle, deren Schwerpunkte in der Mitte zwischen beiden Chromatomen liegen und die speziellen Lagen 4c (1/4, 1/4, 0.137; usw.) belegen. Danach hat der Molekülkomplex  $C_2$ -Symmetrie, wie in Fig. 1 zu sehen ist. Die  $\text{Cr}_2[(\text{C}_4\text{H}_8)\text{LiO}]_4$ -Gruppierung, dargestellt in Fig. 2, ist symmetrischer gebaut und hat die Punktsymmetrie  $D_{2d}$ , näherungsweise sogar  $C_{4h}$ , wenn man die an Chrom nicht direkt gebundenen  $\text{CH}_2$ -Gruppen ausser Betracht lässt. Somit ist sie der  $\text{Cr}_2$ -

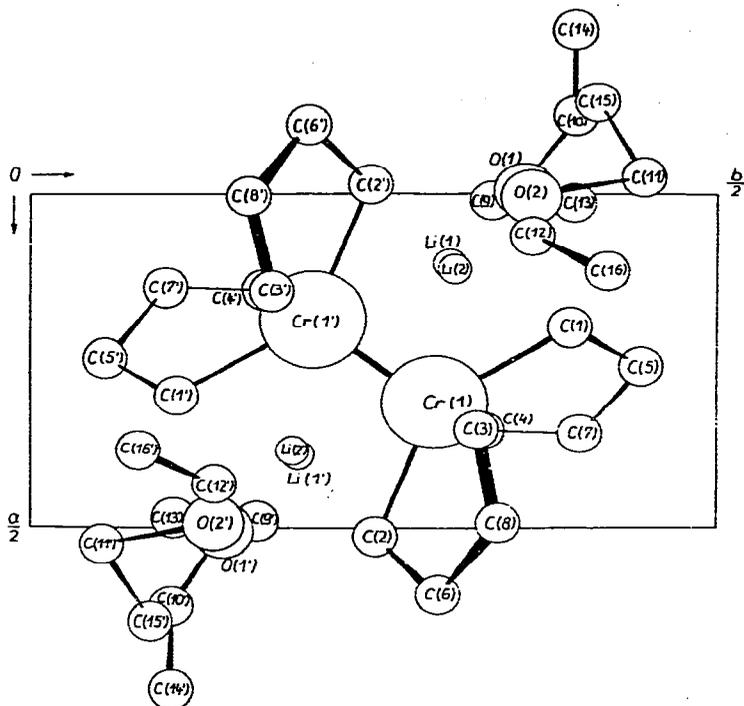


Fig. 1. Strukturmodell von  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{C}_4\text{H}_8)_4 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , Projektion auf (001).

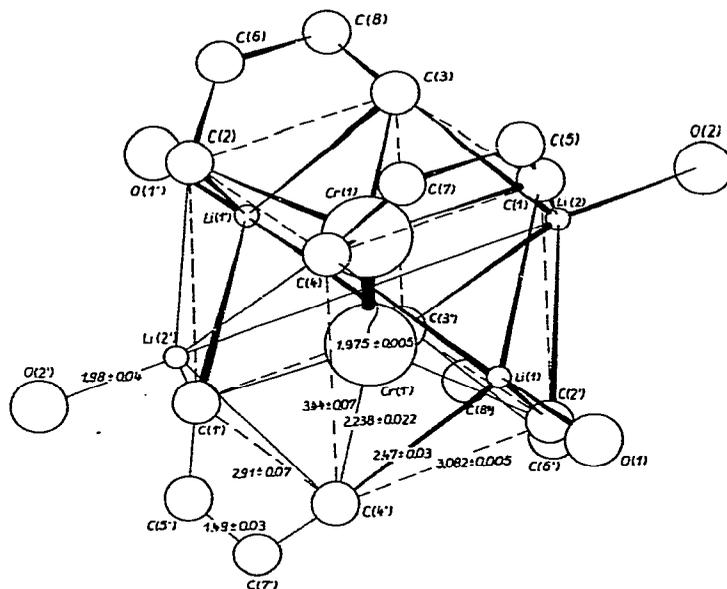


Fig. 2.  $\text{Cr}_2[(\text{C}_4\text{H}_8)\text{LiO}]_4$ -Gruppierung des  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{C}_4\text{H}_8)_4 \cdot 4\text{Ae}$  Abstände in Å sind gewichtete Mittelwerte bei  $D_{2d}$ -Symmetrie.

(CH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(LiO)<sub>4</sub>-Gruppierung strukturell nahezu identisch. Die geringen Abweichungen von der C<sub>4h</sub>-Symmetrie lassen sich neben Messfehlern durch eine Ringspannung der CrC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-Ringe erklären, denn die Abstände zwischen den an Chrom gebundenen Kohlenstoffatomen sind im Ring länger (3.09 ± 0.05 Å und 3.08 ± 0.04 Å im Vergleich zu 2.97 ± 0.05 Å und 2.85 ± 0.04 Å).

TABELLE 3

## ABSTÄNDE UND WINKEL

Intramolekular bis 3.5 Å		Winkel (°)	
Cr(1) -Cr(1')	1.975 ± 0.005	C(2) -C(6)	1.45 ± 0.05
Cr(1) -Li(1)	2.54 ± 0.05	C(2) -C(8)	2.49 ± 0.05
Cr(1) -Li(2)	2.71 ± 0.06	C(3) -C(6)	2.45 ± 0.05
Cr(1') -Li(1)	2.63 ± 0.05	C(3) -C(8)	1.58 ± 0.05
Cr(1') -Li(2)	2.63 ± 0.06	C(3) -C(3')	3.26 ± 0.04
Cr(1) -C(1)	2.287 ± 0.034	C(4) -C(5)	2.60 ± 0.05
Cr(1) -C(2)	2.246 ± 0.031	C(4) -C(7)	1.52 ± 0.05
Cr(1) -C(3)	2.159 ± 0.031	C(4) -C(4')	3.43 ± 0.05
Cr(1) -C(4)	2.269 ± 0.032	C(5) -C(7)	1.56 ± 0.06
Li(1) -Li(2)	3.41 ± 0.08	C(6) -C(8)	1.35 ± 0.06
Li(1) -Li(1')	3.50 ± 0.08	C(9) -C(10)	2.60 ± 0.07
Li(2) -Li(2')	3.46 ± 0.09	C(9) -C(13)	1.41 ± 0.08
Li(1) -O(1)	2.03 ± 0.06	C(10) -C(13)	3.23 ± 0.08
Li(2) -O(2)	1.94 ± 0.07	C(10) -C(14)	1.19 ± 0.08
Li(1) -C(1)	2.49 ± 0.06	C(11) -C(12)	2.43 ± 0.07
Li(1) -C(4)	2.60 ± 0.06	C(11) -C(15)	1.29 ± 0.08
Li(1) -C(2')	2.38 ± 0.06	C(11) -C(16)	3.10 ± 0.08
Li(1) -C(4')	2.41 ± 0.06	C(12) -C(15)	2.73 ± 0.07
Li(2) -C(1)	2.57 ± 0.07	C(12) -C(16)	1.36 ± 0.08
Li(2) -C(3)	2.37 ± 0.07		
Li(2) -C(2')	2.52 ± 0.07	<i>Intermolekular bis 4.0 Å</i>	
Li(2) -C(3')	2.42 ± 0.07	C(6) -C(6)	3.80 ± 0.06
Li(1) -C(5)	3.04 ± 0.07	C(6) -C(14)	4.00 ± 0.07
Li(1) -C(7)	3.25 ± 0.07	C(6) -C(15)	3.87 ± 0.07
Li(1) -C(9)	3.16 ± 0.07	C(7) -C(16)	3.75 ± 0.07
Li(1) -C(10)	2.94 ± 0.07	C(8) -C(11)	3.87 ± 0.06
Li(2) -C(11)	2.96 ± 0.08	C(8) -C(13)	3.93 ± 0.07
Li(2) -C(12)	2.82 ± 0.08	C(8) -C(15)	3.83 ± 0.07
Li(2) -C(15)	3.34 ± 0.08	C(13) -C(16)	3.39 ± 0.09
Li(2) -C(6')	2.95 ± 0.07		
Li(2) -C(8')	3.09 ± 0.07	Cr(1') -Cr(1) -C(1)	111.2 ± 0.9
O(1) -C(9)	1.61 ± 0.06	Cr(1') -Cr(1) -C(2)	109.1 ± 0.8
O(1) -C(10)	1.37 ± 0.05	Cr(1') -Cr(1) -C(3)	107.3 ± 0.8
O(1) -C(13)	2.50 ± 0.07	Cr(1') -Cr(1) -C(4)	108.7 ± 0.8
O(1) -C(14)	2.41 ± 0.07	Cr(1') -Li(1) -Cr(1)	44.9 ± 0.9
O(2) -C(11)	1.48 ± 0.05	Cr(1') -Li(2) -Cr(1)	43.3 ± 1.0
O(2) -C(12)	1.36 ± 0.05	C(1) -Cr(1) -C(3)	53.5 ± 0.8
O(2) -C(15)	1.84 ± 0.06	C(1) -Cr(1) -C(4)	50.3 ± 0.8
O(2) -C(16)	2.51 ± 0.06	C(2) -Cr(1) -C(3)	49.6 ± 0.8
C(1) -C(4)	2.97 ± 0.05	C(2) -Cr(1) -C(4)	53.0 ± 0.8
C(1) -C(5)	1.44 ± 0.06	C(1) -C(5) -C(7)	120.0 ± 3.5
C(1) -C(7)	2.60 ± 0.05	C(2) -C(6) -C(8)	125.3 ± 3.7
C(2) -C(3)	2.85 ± 0.04	C(3) -C(8) -C(6)	113.3 ± 3.4
C(2) -C(4)	3.08 ± 0.05	C(4) -C(7) -C(5)	115.1 ± 3.1
		C(1') -C(2) -C(4)	87.7 ± 1.2
		C(2) -C(4) -C(4')	90.4 ± 1.1
		C(4) -C(4) -C(1)	91.7 ± 1.2
		C(4) -C(1) -C(2)	90.1 ± 1.2
		C(1) -Li(1) -C(4)	71.3 ± 1.7
		C(1) -Li(1) -C(2')	93.4 ± 2.1
		C(1) -Li(2) -C(2')	88.1 ± 2.2
		C(1) -Li(2) -C(3)	77.2 ± 2.1
		C(1) -Li(1) -O(1)	111.9 ± 2.4
		C(2) -Li(1) -O(1)	108.7 ± 2.4
		C(4) -Li(1) -O(1)	108.3 ± 2.4
		C(4') -Li(1) -O(1)	114.4 ± 2.4
		C(1) -Li(2) -O(2)	106.2 ± 2.8
		C(2') -Li(2) -O(2)	114.0 ± 2.9
		C(3) -Li(2) -O(2)	121.7 ± 3.0
		C(3') -Li(2) -O(2)	114.5 ± 3.0
		C(1) -O(1) -C(2')	57.7 ± 0.8
		C(1) -O(1) -C(4)	45.6 ± 0.8
		C(4') -O(1) -C(4)	54.2 ± 0.8
		C(4') -O(1) -C(2')	50.7 ± 0.8
		C(1) -O(2) -C(2')	57.3 ± 0.8
		C(1) -O(2) -C(3)	50.3 ± 0.8
		C(3) -O(2) -C(2')	44.2 ± 0.8
		C(3) -O(2) -C(3')	51.9 ± 0.8
		C(9) -O(1) -C(10)	121.5 ± 3.0
		C(11) -O(2) -C(12)	116.9 ± 3.2
		O(1) -C(9) -C(13)	111.6 ± 4.1
		O(1) -C(10) -C(14)	140.3 ± 4.7
		O(2) -C(12) -C(16)	134.6 ± 4.4
		O(2) -C(11) -C(15)	82.7 ± 3.9

Die Bindung der Molekülkomplexe untereinander im Kristallgitter erfolgt im wesentlichen über van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen. Wie man in Tabelle 3 erkennt, stehen vor allem die  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Ringkohlenstoffatome C(6) und C(8) mit den Äthermolekülen anderer Molekülkomplexe in Wechselwirkung und umgekehrt. In Übereinstimmung damit zeigen aber gerade C(6) und C(8) durch ihre relativ kleinen anisotropen Schwingungsparameter  $B_{11}$ , der auch bei C(2) gleichermassen klein ist, dass Molekülschwingungen längs der  $x$ -Achse und ferner Torsionsschwingungen um die 2-zählige Achse die stärksten Amplituden haben müssten.

Andererseits wird auf eine Verfälschung der Abstände zu äusseren Atomen [vor allem C(10) bis C(16)] durch Torsionsschwingungen aufmerksam gemacht.

(a). *Metall-Metall-Wechselwirkung*

Die Bindungsverhältnisse zwischen den beiden Chromatomen sind denen im  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  analog, auch ist der Bindungsabstand von  $1.975 \pm 0.005 \text{ \AA}$  gleich, obwohl dieser durch zusätzliche systematische Fehler, wie bereits beschrieben, ungenauer sein könnte. Man kann daher in diesem Molekülkomplex ebenfalls eine Cr-Cr-Vierfachbindung annehmen, wobei auch hier die Wechselwirkung mit den vier Lithiumatomen bedeutsam ist, da diese im Mittel  $2.62 \pm 0.04 \text{ \AA}$  von den Chromatomen entfernt um ihre Vierfachbindung liegen. Die gleiche Cr-Cr-Wechselwirkung kann sicherlich aufgrund gleicher magnetischer Eigenschaften und gelber Farbe bei weiteren Verbindungen angenommen werden.

Bei den in Tabelle 4 aufgeführten Alkylverbindungen wird das gleiche struk-

TABELLE 4

WEITERE VERBINDUNGEN, BEI DENEN EINE Cr-Cr-VIERFACHBINDUNG ANGENOMMEN WERDEN KANN

Verbindungen	Festkörpermag. (BM)	Farbe	Molmasse (kryoskop.)	Literatur
$\text{Li}_2\text{Cr}(\text{C}_4\text{H}_8)_2 \cdot 2 \text{ THF}$	0.35	Gelb	358–458	2
$\text{Li}_2\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_{10})_2 \cdot 2 \text{ THF}$	0.3	Gelb	350–391	2
$\text{Li}_2\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_{10})_2 \cdot \text{LiBr} \cdot 3 \text{ Ae}^a$		Gelb		2
$\text{Cr}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OLi})_2 \cdot 2 \text{ Ae}$	0.5	Gelb		4
$\text{Cr}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OLi})_2 \cdot \text{LiBr} \cdot 3 \text{ Ae}$	0.49	Gelb-orange		4
$[\text{Cr}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2]_n$	0.54	Gelb		8

<sup>a</sup> Aether.

turelle Bauprinzip um die Chromatome vorliegen, so dass die Formeleinheiten dimer sind, was auch die für die angegebenen Formeln zu grossen experimentell ermittelten Molmassen erklärt. Dass diese Werte nicht doppelt so gross sind, deutet andererseits auch darauf hin, dass der Molekülkomplex mit seiner Cr-Cr-Vierfachbindung in Lösung relativ leicht zerfällt, vielleicht so, dass Solvatmoleküle ausgetauscht werden, im Falle unpolarer Lösungsmittel auch mit Lithium, und so auch die Metallmehrfachbindung instabil wird. Offenbar kann man aufgrund der Struktur des Tetraallyldichroms<sup>9</sup> vermuten, dass auch schon zwei positive Ladungsträger um die Cr-Cr-Vierfachbindung zur Stabilisierung genügen, wenn man eine Polarisierung der Allylgruppen annimmt, denn zwei der vier Allylgruppen sind dort so angeordnet, dass ihre

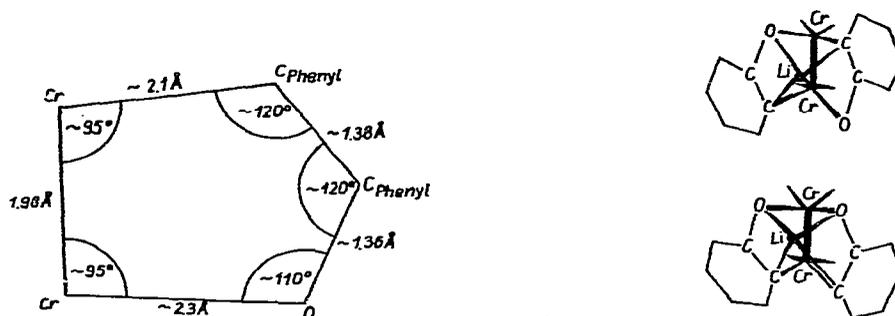
mittelständigen C-Atome (CH-Gruppen) hinsichtlich ihrer Anordnung mit zwei benachbarten Lithiumatomen der von uns untersuchten Alkylverbindungen verglichen werden können. Diese Atome bilden mit dem Mittelpunkt ihres Cr–Cr-Bindungsabstandes annähernd rechte Winkel und liegen nahezu exakt in der Ebene  $\perp$  zum Cr–Cr-Bindungsabstand, die durch den Mittelpunkt geht; vergleiche dazu auch Tabelle 5.

TABELLE 5

KOORDINATIONSSPHÄRE UM DEN MITTELPUNKT DER Cr–Cr-BINDUNG ( $Cr_M$ )

Gruppierung	Abstand (Å)	Winkel (°)	
$Li_2Cr_2(CH_3)_8$	$Cr_M-Li$	$2.388 \pm 0.028$	Li– $Cr_M$ –Li 90
			Li– $Cr_M$ –Cr(1) 90
$Li_4Cr_2(C_4H_8)_4$	$Cr_M-Li(1)$	$2.389 \pm 0.051$	Li(1)– $Cr_M$ –Li(2) 90.1
	$Cr_M-Li(2)$	$2.486 \pm 0.060$	Li(1)– $Cr_M$ –Cr(1) 86.9
$Cr_2(C_3H_5)_4$	$Cr_M-CH(1)$	$2.174 \pm 0.03$	Li(2)– $Cr_M$ –Cr(1) 92.2
	$Cr_M-CH(2)$	$2.263 \pm 0.03$	CH(1)– $Cr_M$ –CH(2) 99.8
			CH(1)– $Cr_M$ –Cr(1) 89.1
			CH(2)– $Cr_M$ –Cr(1) 91

Bei den Arylverbindungen in Tabelle 4 kann man aus strukturellen Überlegungen ebenfalls eine solche kurze Cr–Cr-Bindung annehmen, denn zu einer Wechselwirkung der *ortho*-ständigen Sauerstoffatome mit Chrom gelangt man nur dann, wenn die in Fig. 3 dargestellte Verknüpfung mit bekannten Abständen und Winkeln

Fig. 3. Verknüpfungsmöglichkeiten bei *ortho*-Oxyphenylchrom-Komplexen.

vorhanden ist. Bei zwei der aufgeführten Arylverbindungen ist dann wieder durch vier Lithiumatome pro "dimere" Einheit die Möglichkeit zur Stabilisierung der Cr–Cr-Vierfachbindung gegeben. Bei der *o*-Methoxyphenylverbindung müssten die  $CH_3$ -Gruppen ähnlich der Tetraallylverbindung mit der Cr–Cr-Bindung in Wechselwirkung stehen und polarisiert sein.

#### (b). Tetramethyleno-Gruppen

Der mittlere Cr–C-Bindungsabstand ( $2.238 \pm 0.022$  Å) ist nahezu gleich dem im  $Cr_2(CH_3)_8$ -Komplex ( $2.199 \pm 0.013$  Å); eine geringfügige Verlängerung könnte auf eine Ringspannung zurückgeführt werden, auf die schon wegen unterschiedlicher

Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen benachbarter Cr-C-Bindungen hingewiesen wurde. Die C-C-Bindungsabstände zeigen hinsichtlich ihrer Abweichungen untereinander keine Systematik (Mittelwert der den Chromatomen nahe gelegenen Abstände  $1.500 \pm 0.032$  im Vergleich zu den zwischen den mittleren CH<sub>2</sub>-Gruppen  $1.456 \pm 0.105$  Å). Der mittlere Abstand zwischen den CH<sub>2</sub>-Gruppen ( $1.488 \pm 0.034$  Å) ist etwas kürzer als in ähnlichen Verbindungen, z.B. dem THF ( $1.54 \pm 0.02$  Å), obgleich diese Unterschiede nicht signifikant sind. Strukturell ist der CrC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-Ring dem THF ähnlich; Cr weicht um  $0.087 \pm 0.031$  Å im Mittel von den beiden mittleren Ebenen durch die C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-Gruppen ab.

(c). *Verknüpfung der Lithiumatome*

Die Lithiumwechselwirkung mit den beiden Chromatomen, dem Sauerstoffatom eines Äthers und den vier an Chrom gebundenen Kohlenstoffatomen dreier Tetramethylenogruppen ist in erster Koordinationssphäre ( $< 2.7$  Å) nahezu analog dem Li<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>·4THF; geringe Abweichungen werden neben Messfehlern vermutlich durch die beschriebene Ringspannung sowie durch Wechselwirkungen mit weiteren CH<sub>2</sub>-Gruppen der Tetramethyleno-Gruppen und des Äthers verursacht (Abstände zwischen 2.8 und 3.2 Å). Letzteres hat auch zur Folge, dass die mittleren Abstände Li-C ( $2.47 \pm 0.03$  Å) etwas länger sind als die kurzen Abstände im LiCH<sub>3</sub> ( $2.28 \pm 0.06$  Å)<sup>10</sup>. Der mittlere Abstand Li-O ( $1.980 \pm 0.045$  Å) stimmt gut überein mit den entsprechenden kurzen Abständen in LiOH, Li<sub>2</sub>O, LiOCH<sub>3</sub> u.a.

LITERATUR

- 1 J. KRAUSSE, G. MARX UND G. SCHÖDL, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 159.
- 2 J. OTTO, Dissertation, Jena, 1966.
- 3 E. KURRAS UND P. KLIMSCH, Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin, 6 (1964) 735.
- 4 FR. HEIN, R. WEISS, B. HEYN, K. H. BARTH UND D. TILLE, Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin, 1 (1959) 541.
- 5 F. R. AHMED, S. R. HALL, M. E. PIPPY UND C. P. SAUNDERSON, *NRC Crystallographic Programs for IBM/360 System, Division of Pure Physics and Pure Chemistry*, National Research Council, Ottawa, Canada.
- 6 H. DIERKS UND H. DIETRICH, *Z. Kristallogr.*, 122 (1965) 1.
- 7 G. SCHÖDL, Dissertation, Jena, 1968.
- 8 D. TILLE, Dissertation, Jena, 1962.
- 9 T. AOKI, A. FURUSAKI, Y. TOMIIE, K. ONO UND K. TANAKA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 42 (1969) 545.
- 10 E. WEISS UND E. A. C. LUCKEN, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 197.