

## STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN ORGANOCHROM- VERBINDUNGEN

### I. IR- UND RÖNTGEN-STRUKTURANALYSE DES $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

J. KRAUSSE, G. MARX UND G. SCHÖDL

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

(Eingegangen den 23. September 1969)

#### SUMMARY

The crystal and molecular structure of  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  has been determined by three-dimensional X-ray analysis and by IR spectra taken at 100°K and 300°K. The crystals are tetragonal, space group  $I4/m$ , with  $a=b=11.61 \text{ \AA}$ ,  $c=11.96 \text{ \AA}$  and  $\rho_c=1.113 \text{ g/cm}^3$  ( $\rho_o=1.02 \text{ g/cm}^3$ ),  $Z=4$ . The point symmetry is  $D_{4h}$ , and the  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8$  group is similar to the  $(\text{Re}_2\text{Cl}_8)^{2-}$  group with  $C_{4h}$  symmetry and a Cr-Cr distance of  $1.980 \pm 0.005 \text{ \AA}$ . We assume a quadruple bond between the chromium atoms, which is stabilized by the four lithium atoms. The electron density sections showed four significant maxima between the two chromium atoms around the straight line between them. The Cr-C distance is  $2.199 \pm 0.013 \text{ \AA}$ , the Cr-Cr-CH<sub>3</sub> angle is  $106.9 \pm 0.4^\circ$ , and the Cr-CH<sub>3</sub> assym. stretching frequencies are near 430, 450, and  $480 \text{ cm}^{-1}$ .

Lithium is surrounded by four methyl groups and one oxygen atom of the THF; these distances are similar to those in  $\text{LiCH}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}$ , and  $\text{LiOCH}_3$ , respectively, and a mean Li-O stretching frequency lies at  $508 \text{ cm}^{-1}$ . The configuration of the THF molecule in this complex is planar. The influence of van der Waals interactions as well as the thermal vibrations on the measured bond distances are discussed.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Kristall- und Molekülstruktur von  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  wurde durch dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse und durch IR-Aufnahmen bei 100°K und 300°K bestimmt. Die Kristalle sind tetragonal, Raumgruppe  $I4/m$ , mit  $a=b=11.61 \text{ \AA}$ ,  $c=11.96 \text{ \AA}$  und  $\rho_{\text{ber}}=1.113 \text{ g/cm}^3$  ( $\rho_{\text{exp}}=1.02 \text{ g/cm}^3$ ),  $Z=4$ . Die Punktsymmetrie ist  $D_{4h}$ , und die  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8$ -Gruppierung ist ähnlich gebaut wie die  $(\text{Re}_2\text{Cl}_8)^{2-}$ -Gruppe. Sie besitzt  $C_{4h}$ -Symmetrie, der Cr-Cr-Abstand beträgt  $1.980 \pm 0.005 \text{ \AA}$ . Wir nehmen eine Vierfachbindung zwischen den Chrom-Atomen an, die durch vier Lithium-Atome stabilisiert wird. Vier deutliche Elektronendichtemaxima wurden zwischen den beiden Chromatomen in der Nähe ihrer Verbindungslinie beobachtet. Der Cr-C-Abstand beträgt  $2.199 \pm 0.013 \text{ \AA}$ , der Winkel Cr-Cr-CH<sub>3</sub> ist  $106.9 \pm 0.4^\circ$ . Die Frequenzen der asymmetrischen Cr-CH<sub>3</sub>-Schwingungen liegen in der Nähe von 430, 450 und  $480 \text{ cm}^{-1}$ .

Das Lithium-Atom ist von vier Methyl-Gruppen und dem Sauerstoff eines THF-Moleküls umgeben; die entsprechenden Abstände sind den betreffenden Abständen in  $\text{LiCH}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}$  und  $\text{LiOCH}_3$  ähnlich. Bei  $508\text{ cm}^{-1}$  liegt der Mittelwert der Li-O Streckschwingungsfrequenz. Das THF-Molekül besitzt in diesem Komplex ebene Konfiguration. Der Einfluss von van der Waals Wechselwirkungen und die Auswirkung der thermischen Schwingungen auf die gemessenen Bindungsabstände werden diskutiert.

---

## EINLEITUNG

Das Lithium-tetramethylchromat(II)-bis(tetrahydrofuranat) gehört zu den strukturell interessantesten Chromorganoverbindungen, da eine Metall-Metall-Bindung aufgrund magnetischer und kryoskopischer Untersuchungen, die einen dimeren Komplex mit reduziertem Paramagnetismus (0.57 B.M.) ergaben<sup>1</sup>, angenommen werden kann. Ähnliche Verhältnisse wurden beispielsweise beim  $\text{Cr}^{\text{II}}$ - und  $\text{Mo}^{\text{II}}$ -Acetat gefunden<sup>2,3</sup>. Aus NMR-Untersuchungen konnte für die Struktur des untersuchten Komplexes bereits abgeleitet werden, dass die  $(\text{CH}_3)$ -Gruppen gleichberechtigt sein müssen<sup>1</sup>; weitere Angaben zur Struktur sind nicht bekannt. Wir haben daher eine dreidimensionale röntgenografische Kristallstrukturbestimmung und IR-Absorptionsmessungen durchgeführt, um genauere Kenntnis über die Molekülstruktur zu erhalten, aus der sich Hinweise über Bindungsverhältnisse, Stabilität und andere Eigenschaften ableiten lassen könnten.

## EXPERIMENTELLES UND MESSERGEBNISSE

Das kristalline Material wurde uns freundlicherweise von Kurras\* und Otto, die diese Substanz erstmals darstellten<sup>4</sup>, zur Verfügung gestellt. Die Substanz ist sehr empfindlich (pyrophor, instabil und hydrolysiert leicht), so dass sich schon bei Zimmertemperatur und im Tageslicht die goldgelben Kristalle auch unter Schutzgasatmosphäre allmählich schwarz färbten und zersetzten. Wir haben daher alle Vorbereitungsarbeiten möglichst rasch und unter Argon durchgeführt und zur Lagerung gekühlt.

### (a). Röntgenografische Untersuchungen

Geeignete Kristalle waren oktaeder- oder säulenförmig ausgebildet und wurden unter Argon absepariert und in Markröhrchen geschüttelt, bis sie festsassen. Die Röntgenaufnahmen wurden nach den bekannten Drehkristall- und Äquinclinations-Weissenberg-Verfahren mit  $\text{Mo}_K$ - und  $\text{Cu}_K$ -Strahlung gemacht. Aufgrund der Auslöschungsbedingungen ( $h+k+l=2n$ ) kamen zunächst drei Raumgruppen ( $I4$ ,  $I\bar{4}$  und  $I4/m$ ) in Frage, von denen die nichtzentrosymmetrischen ( $I4$  und  $I\bar{4}$ ) erst nach Sicherung des Strukturvorschlages ausgeschlossen werden konnten, da die Intensitätsstatistik wegen streustarker spezieller Lagen keine befriedigende Aussage ergab.

Die Intensitäten der Röntgenreflexe wurden vom Film fotometrisch ermittelt

---

\* Jetzt Institut für Katalyseforschung der DAW zu Berlin in Rostock.

und korrigiert. Für  $\text{Mo}_K$ -Strahlung konnte die Absorptionskorrektur vernachlässigt werden ( $\mu = 7.01 \text{ cm}^{-1}$ ). Die zur Auswertung benutzten  $F_{\text{ob}}$ -Werte (654 unabhängige Reflexe) sind Mittelwerte verschiedener Aufnahmen.

Zur Festlegung eines Strukturvorschlages wurde die dreidimensionale Pattersonfunktion berechnet, deren Interpretation die prinzipiellen Lagen aller Atome mit Ausnahme der streuschwachen Wasserstoffatome ergaben. Die so erhaltenen Lagen wurden durch Berechnung von Struktur Faktoren und Elektronendichtediagrammen bestätigt und verfeinert. Die weitere Verfeinerung erfolgte mittels least-squares-Verfahren in Blockdiagonalnäherung mit den Programmen NRC 2 und

TABELLE 1

## KRISTALLDATEN

Tetragonales Kristallsystem, Raumgruppe  $I4/m$ ;  $Z=4$   
 $a=b=11.61 \pm 0.03 \text{ \AA}$ ,  $c=11.96 \pm 0.03 \text{ \AA}$ ; ( $V=1612 \text{ \AA}^3$ )

TABELLE 2

## ATOMPARAMETER UND IHRE STANDARDABWEICHUNGEN

Lagen<sup>a</sup>

Atom	Position	x	y	z
Cr	4c	0	0	0.0828(3)
O	8h	0.1299(12)	0.6477(12)	0
Li	8h	0.0710(26)	0.8097(26)	0
C(1) $\equiv \text{CH}_3$	16i	0.0744(12)	0.1652(12)	0.1364(12)
C(2) $\} \equiv \text{CH}_2$	16i	0.1638(17)	0.5857(17)	0.8981(16)
C(3) $\} \equiv \text{CH}_2$	16i	0.2245(21)	0.4810(21)	0.9392(19)

Schwingungsparameter<sup>b</sup>

Atom	$B_{\text{isotrop}}$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{23}$	$B_{13}$	$B_{12}$
Cr	2.61(5)	52(2)	55(8)	39(3)	3(11)	0(4)	0(4)
O	5.46(25)	117(12)	101(13)	95(12)	-9(23)	2(23)	17(23)
Li	4.70(54)	97(26)	85(26)	90(24)	-24(49)	23(49)	-1(50)
C(1)	5.06(26)	94(12)	88(12)	98(11)	-23(20)	-20(20)	-13(18)
C(2)	7.62(40)	165(18)	134(19)	116(17)	-1(29)	20(30)	70(30)
C(3)	10.01(51)	241(25)	129(26)	194(23)	-11(40)	138(40)	102(40)

<sup>a</sup>  $\sigma$ -Werte in Klammern  $\times 10^4$ . <sup>b</sup>  $\sigma(B_{\text{isotrop}}) \times 10^2$ ,  $B_{ij}$  und  $\sigma(B_{ij})$ -Werte  $\times 10^4$ .

NRC 10 von Ahmed u.a.<sup>5</sup>, und zwar zunächst isotrop, dann anisotrop und mit Wichtung. Bei den least-squares-Rechnungen konnten die Atomlagen nicht wesentlich verbessert werden. Das äusserte sich auch im  $R$ -Wert, der von 16% auf nur 14.8% fiel, und in den anisotropen Temperaturparametern, die für O, C(1) und Li nach der anisotropen Verfeinerung innerhalb ihrer Fehlergrenzen isotrop geblieben sind\*.

\* Eine Liste der Struktur Faktoren ist auf Anfrage bei den Autoren erhältlich.

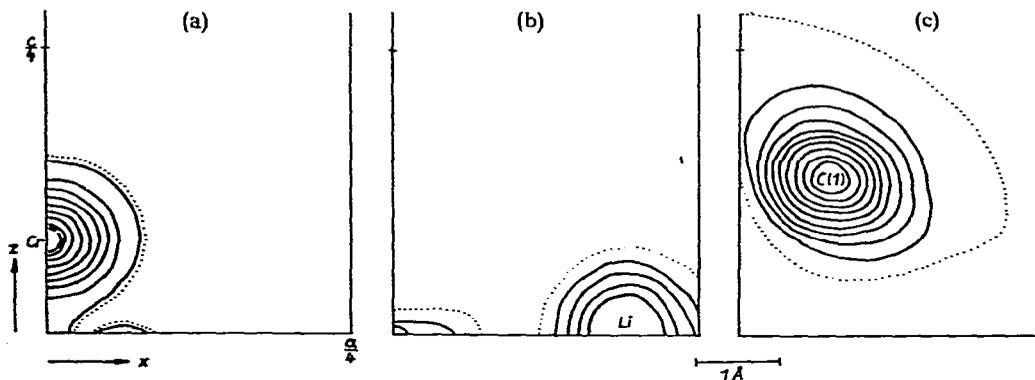


Fig. 1. Dreidimensionale Elektronendichte. Schnitte parallel (010). ..... Null-Linie; — Höhenlinien ab  $1 \text{ El./\AA}^3$  in Intervallen von  $0.5 \text{ El./\AA}^3$  ausser beim Cr-Maximum (dort Intervalle von  $5 \text{ El./\AA}^3$ ). (a)  $y=0$ , Schnitt durch die Cr-Cr-Bindung; (b)  $y=0.070$ ; (c)  $y=0.164$  ( $\text{CH}_3$ -Gruppe).

### (b). Dichtebestimmung

Zur Festlegung der Molekülzahl  $Z$  in der Elementarzelle wurde die Dichte pyknometrisch in absolutem Octan zu  $\rho_{\text{exp.}} = 1.02 \text{ g/cm}^3$  bestimmt, die relativ gut mit der aus Röntgendaten und  $Z=4$  errechneten Dichte ( $\rho_{\text{ber.}} = 1.113 \text{ g/cm}^3$ ) übereinstimmt. Dabei konnte eine geringe Gasentwicklung, die auf Zersetzung hinweist, nicht vermieden werden. Die kleinen Gasbläschen, die an den Kristallen haften blieben, liessen die experimentellen Dichtewerte etwas zu niedrig ausfallen.

### (c). IR-spektroskopische Untersuchungen

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten mit dem Gerät UR 20 des VEB Carl Zeiss Jena und Anwendung anaerober Nujolemulsionstechnik bei 100 und  $300^\circ\text{K}$ . Die erhaltenen Spektren bzw. Wellenzahlen sind in Fig. 2a und 2b dar-

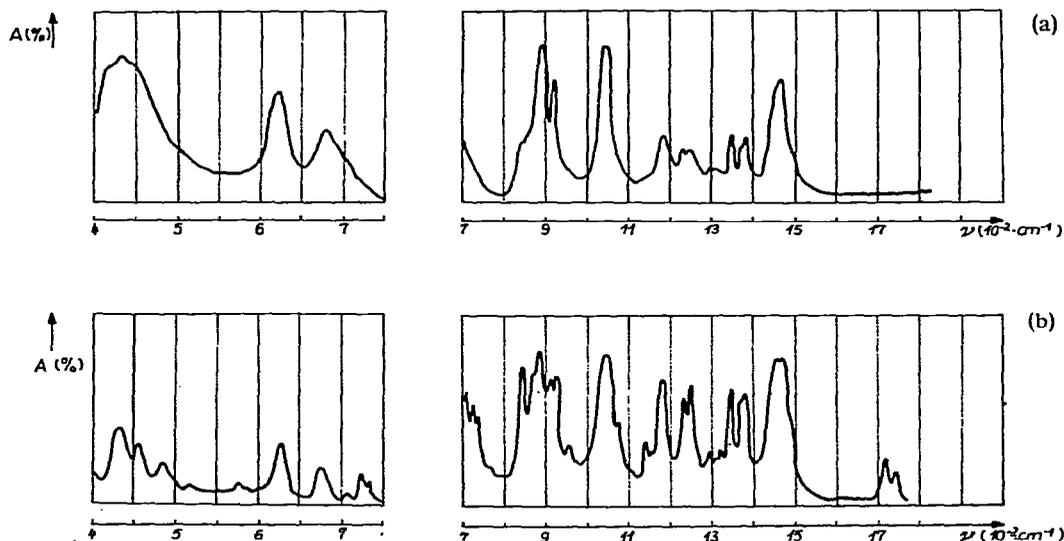


Fig. 2. IR-Spektren des  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4 \text{ THF}$  in Nujol. (a) bei  $300^\circ\text{K}$ ; (b) bei  $100^\circ\text{K}$ .

TABELLE 3

ABSORPTIONSWELLENZAHLEN VON  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4 \text{ THF}$ 

THF in Nujol 100°K	$\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4 \text{ THF}$		Zuordnung
	100°K	300°K	
	432 vvs	421 vs (PR)	$\nu(\text{Cr}-\text{CH}_3\text{-stretching}) (\nu_3)$
	455 s	422 s (sh)	$\nu(\text{Cr}-\text{CH}_3\text{-stretching}) (\nu_3)$
	484 m	465 m (sh)	$\nu(\text{Cr}-\text{CH}_3\text{-stretching}) (\nu_3)$
	515 w (br)	500 sh (br)	$\nu(\text{Li}-\text{O}-\text{stretching})$
577 (sh)	575 w	537 w (br)	
585 w	590 vw	573 w	
	626 vs	618 s (PR)	$\text{CH}_3\text{-rocking} (\nu_6)$
667 m	675 s	675 m	THF
	705 m		$2 \cdot \nu_3$
721 m	721 m	720 m	Nujol
732 m	732 m		Nujol
770 vw	760 w (br)	758 vw	THF
838 s	841 s	845 m	THF
872 s	868 m	872 (sh)	THF
895 vs	883 vs	889 vs	THF
909 m	912 m		THF
923 vs	922 s	920 s	THF
955 m	958 w	955 w (sh)	THF
1030 m	1035 s (sh)		THF
1041 m			THF
1072 vs	1043 vs	1042 vs	THF
1131 w	1141 w	1142 w	THF
1155 (sh)	1155 vw		THF
1182 m	1177 s	1181 m	THF
1245 (sh)	1234 m	1229 w	THF
1250 m	1248 s	1249 w	THF
1294 w	1295 w	1296 vw	THF
1309 w	1309 w	1312 (sh)	THF
1325 vw	1321 w		THF
	1345 s	1343 m	$\text{CH}_3\text{-bending}$

gestellt bzw. in Tabelle 3 angegeben. Für die Strukturdiskussion wurden insbesondere die Chrom-Methyl-Valenzschwingungen analysiert. Dazu wurden für eine Reihe möglicher Symmetrien die Anzahl der Valenzschwingungen bestimmt. Die beste Übereinstimmung wurde für die Punktgruppen  $D_{4h}$  ( $2A_{2U}$ ,  $E_U$ ) und  $D_{4d}$  ( $2B_2$ ,  $E_1$ ) erhalten. Bei beiden Symmetrien sind in Übereinstimmung mit dem Experiment drei Valenzschwingungen zu beobachten. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Punktgruppen ist IR-spektroskopisch nicht möglich.

## STRUKTURDISKUSSION

Die röntgenografisch ermittelte Molekülgestalt ist in Fig. 3 dargestellt. Sie besteht danach aus zwei zentrosymmetrisch angeordneten Molekülteilen  $\text{Li}_2\text{Cr}(\text{CH}_3)_4 \cdot 2 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}$ , die über die zwei Chromatome verknüpft sind. Die acht Methylgruppen bilden um die beiden Chromatome ein tetragonales Prisma als Koordinationspolyeder, analog der Struktur des  $(\text{Re}_2\text{Cl}_8)^{2-}$ -Ions<sup>6</sup>. Die Punktsymmetrie der

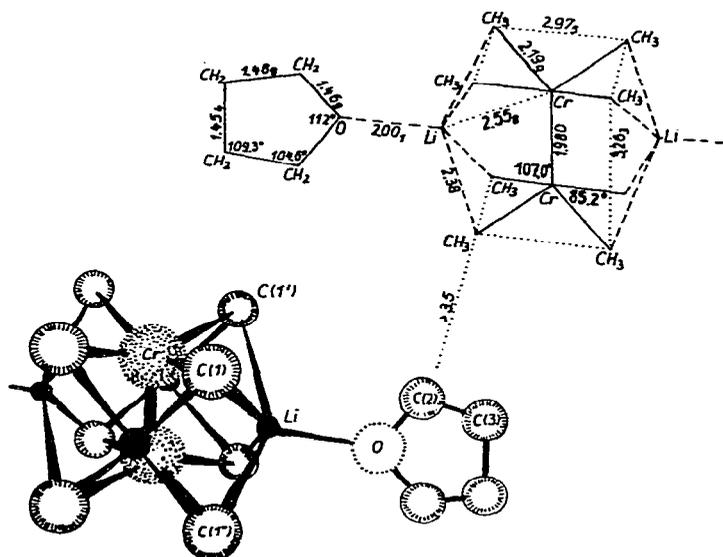


Fig. 3. Wesentliche Teile des Molekülkomplexes  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4 \text{ THF}$ .

TABELLE 4

ABSTÄNDE (IN Å) UND WINKEL

*Intramolekular*

Cr-Cr	$1.980 \pm 0.005$	Cr-Cr-C(1)	$106.9^\circ \pm 0.4^\circ$
Cr-C(1)	$2.199 \pm 0.013$	C(1')-Cr-C(1'')	$103.1^\circ \pm 0.4^\circ$
Cr-Li	$2.558 \pm 0.028$	C(1)-Cr-C(1')	$85.2^\circ \pm 0.5^\circ$
C(1)-C(1')	$2.975 \pm 0.019$	C(1)-Cr-C(1'')	$68.2^\circ \pm 0.4^\circ$
C(1)-C(1'')	$3.265 \pm 0.020$	C(1)-Li-C(1')	$77.6^\circ \pm 0.9^\circ$
C(1)-Li	$2.366 \pm 0.026$	C(1)-Li-C(1'')	$87.2^\circ \pm 0.9^\circ$
C(1')-Li	$2.380 \pm 0.026$	C(1)-Li-O	$111.9^\circ \pm 1.2^\circ$
C(1)-O	$3.606 \pm 0.018$	C(1'')-Li-O	$111.0^\circ \pm 1.2^\circ$
C(1')-O	$3.634 \pm 0.018$	C(1)-O-C(1')	$48.5^\circ \pm 0.3^\circ$
C(1)-C(2)	$3.967 \pm 0.024$	C(1)-O-C(1'')	$53.8^\circ \pm 0.3^\circ$
Li-O	$2.001 \pm 0.034$	O-C(2)-C(3)	$104.6^\circ \pm 1.6^\circ$
Li-Li	$3.335 \pm 0.043$	C(2)-O-C(2')	$112.1^\circ \pm 1.3^\circ$
Li-C(2)	$3.067 \pm 0.034$	C(2)-C(3)-C(3')	$109.3^\circ \pm 2.0^\circ$
O-C(2)	$1.469 \pm 0.021$		
O-C(3)	$2.342 \pm 0.028$		
C(2)-C(3)	$1.489 \pm 0.031$		
C(2)-C(2')	$2.437 \pm 0.028$		
C(2)-C(3')	$2.400 \pm 0.031$		
C(3)-C(3')	$1.454 \pm 0.032$		

*Intermolekular*

C(1)-C(2)	$3.709 \pm 0.024$
C(1)-C(3)	$3.992 \pm 0.027$

$\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8(\text{LiO})_4$ -Gruppe ist  $D_{4h}$ , die des gesamten Komplexes ist  $C_{4h}$ . Die kürzesten Abstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

(a). *Metall-Metall-Wechselwirkung*

Der gefundene Metall-Metall-Abstand von  $1.980 \pm 0.005 \text{ \AA}$  ist ausserordent-

lich kurz und deutet bei Berücksichtigung der beobachteten diamagnetischen Eigenschaften auf eine Metall–Metall-Mehrfachbindung und den 8  $\sigma$ -Bindungen zu den Methylgruppen ähnlich der  $(\text{Re}_2\text{Cl}_8)^{2-}$ - bzw.  $(\text{Tc}_2\text{Cl}_8)^{2-}$ -Gruppe<sup>7</sup> hin. Neben gleicher Koordination der Metallatome dieser Verbindungen zeigen auch die Metall–Metall-Abstände [1.98 (Cr–Cr); 2.24 (Re–Re) bzw. 2.13 Å (Tc–Tc)] zur Summe ihrer Atomradien (2.54; 2.74 bzw. 2.72 Å) vergleichbare Differenzen (0.56; 0.50 bzw. 0.59 Å) und weisen auf ähnlichen Zustand der Bindungselektronen hin. Man kann daher für den Grundzustand der 8 Elektronen einer Cr–Cr-Vierfachbindung  $\sigma^2\pi^4\delta^2$  annehmen. Ein derartiger Elektronenzustand scheint offenbar strukturell und energetisch günstig zu sein, da weitere Cr<sup>II</sup>-Organoverbindungen gleiche Eigenschaften haben. Beispielsweise wurde durch röntgenografische Strukturbestimmung der gleiche Cr–Cr-Abstand im  $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cr}]_2$ <sup>8</sup> und im  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{C}_4\text{H}_8)_4 \cdot 4 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ <sup>9</sup> gefunden, auch im Mo<sup>II</sup>-acetat ist der Mo–Mo-Abstand sehr kurz ( $2.11 \pm 0.025$  Å)<sup>3</sup>. Lediglich für das Cr<sup>II</sup>-acetat wurde, da vermutlich Hydratwasser zusätzlich mit dem Chrom in Wechselwirkung steht, ein wesentlich grösserer Abstand gefunden (2.64 Å), der ausserdem aufgrund einer sehr unvollständigen Röntgenstrukturanalyse sehr fehlerhaft sein kann.

Die starke Wechselwirkung zwischen den Metallatomen hat sicherlich auch eine geringe Schwingungsamplitude der Chromatome in Bindungsrichtung zur Folge, was mit der Anisotropie der Temperaturparameter in Übereinstimmung steht.

#### (b). Methylgruppen

Jede der acht Methylgruppen ist gleichermassen an Chrom gebunden und steht mit je zwei Lithiumatomen in Wechselwirkung; ausserdem muss die nebenvalente Wechselwirkung der Methylgruppen untereinander in Betracht gezogen werden. Da die Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen benachbarter Methylgruppen wesentlich kleiner als die kürzesten Abstände  $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3$  im  $\text{LiCH}_3$ <sup>10</sup> bzw.  $\text{LiOCH}_3$ <sup>11</sup> sind (2.98 und 3.26 im Vergleich zu 3.69 bzw. 3.63 Å), herrscht Abstossung zwischen den Methylgruppen. Das hat zur Folge, dass der Cr–C-Abstand etwas vergrössert wird und sterische Effekte auftreten. So ist der ermittelte Cr–C-Abstand von  $2.199 \pm 0.013$  Å signifikant länger als im  $(p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)\text{CrCl}_2 \cdot 3 \text{THF}$  ( $2.014 \pm 0.010$  Å)<sup>12</sup>, allerdings könnte hier auch ein  $\pi$ -Bindungsanteil wirksam werden und eine Verkürzung des Abstandes zur Folge haben. Weiterhin ist eine Anordnung der Liganden, die bei  $\sigma$ -Bindung durch  $dsp^2$ -Hybridorbitale senkrecht zur Cr–Cr-Bindung planar quadratisch um Chrom sein sollte, infolge des sterischen Effektes nicht möglich [Abstand  $\text{CH}_3 \cdots$  Ebene  $0.63 \pm 0.018$  Å bzw.  $\angle \text{Cr–Cr–C}(1)$   $107^\circ$ ].

Die Wasserstoffatome der Methylgruppen sind im Elektronendichtediagramm (Fig. 1c), wie jenseits der Cr–C-Bindung erwartet, angedeutet, aber derart durch Schwingungen und Fehler der Elektronendichte verschmiert, dass eine Lokalisierung nicht möglich ist. Zur Dynamik können detaillierte Aussagen durch die IR-Studien gemacht werden. Die sehr gut zu beobachtenden Rotationsstrukturen bei den Absorptionsbanden der Chrommethylvalenzschwingung ( $421 \text{ cm}^{-1}$ ) und der Methyl-Rocking-Schwingung ( $618 \text{ cm}^{-1}$ ) zeigen, dass behinderte Rotation (Torsion) sowohl um die  $\text{C}_3$ -Achse der Methylgruppen als auch um die  $\text{C}_4$ -Achse des Komplexes erfolgen. Bei Abkühlung der Verbindung auf  $100^\circ\text{K}$  werden die Banden erwartungsgemäss schmaler und die Rotationsflügel verwischen. Die verbliebene Asymmetrie der Bande bei  $427 \text{ cm}^{-1}$  ist durch die Site-Aufspaltung der entarteten Schwingung bedingt. Das

Einfrieren von inneren Freiheitsgraden bewirkt einen enormen Intensitätsanstieg der Cr-CH<sub>3</sub>-Valenzschwingungsbanden.

(c). Wechselwirkung der Lithiumatome

Lithium steht mit vier Methylgruppen und dem Sauerstoffatom eines THF-Moleküls in tetragonal-pyramidaler Anordnung in Wechselwirkung (siehe Fig. 4); ausserdem ist eine Wechselwirkung mit den beiden Chromatomen zu berücksichtigen, weil der Li...Cr-Abstand ( $2.558 \pm 0.028 \text{ \AA}$ ) wesentlich kürzer als die Summe der Metall-

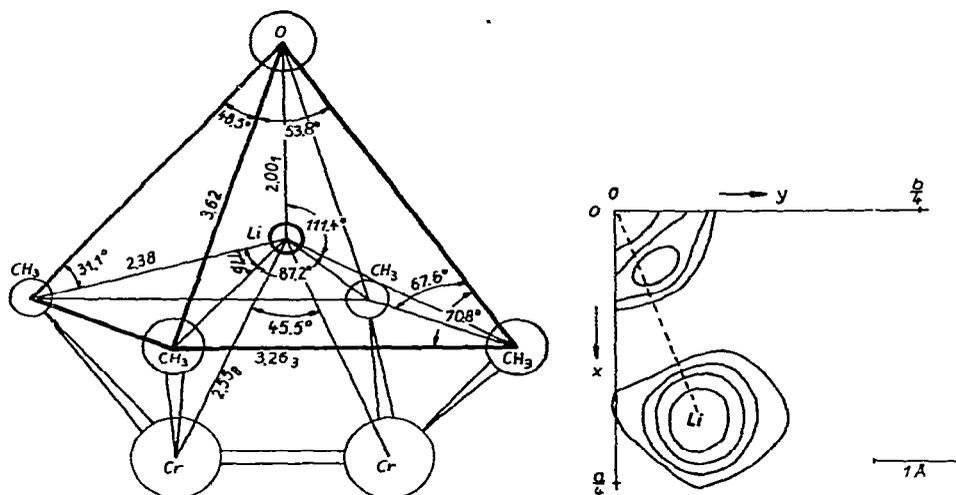


Fig. 4. Wechselwirkungspartner des Lithiums in der Koordinationssphäre bis 3 Å.

Fig. 5. Elektronendichtefunktion in der Ebene  $z=0$  (Spiegelebene für die beiden Chromtetramethylgruppen). Höhenlinien beginnend ab  $1 \text{ El./\AA}^3$  in äquidistanten Abständen.

radien ( $2.8_5 \text{ \AA}$ ) ist. Ein diesbezüglicher Hinweis kann auch den Elektronendichtediagrammen [Fig. 1a, 1b und 5] entnommen werden, wobei ein kleines Maximum etwa auf der Geraden zwischen Lithium und dem Mittelpunkt der beiden Chromatome (in Fig. 5 gestrichelt eingezeichnet) signifikant hervortritt. Da ferner die vier Lithiumatome planar quadratisch um den Mittelpunkt der Vierfachbindung der Metall-Metall-Wechselwirkung angeordnet sind, kann ein wesentlicher Einfluss auf die Metall-Metall-Bindung angenommen werden und sollte daher bei quantenmechanischen Rechnungen Berücksichtigung finden. Ob dabei eine wesentliche Ionisierung oder Polarisation der Lithiumatome auftritt, kann durch die röntgenografischen Untersuchungen nicht sicher entschieden werden; Strukturfaktorrechnungen, bei denen einmal eine Li<sup>-</sup>, zum anderen eine Li<sup>+</sup>-Streukurve benutzt wurde, ergaben für das nichtionisierte Lithiumatom einen geringfügig besseren R-Wert. Andererseits kann man annehmen, dass durch die Metall-Metall-Vierfachbindung Polarisierung der Bindungen im Komplex eintritt. Für diese Annahme sprechen insbesondere die grossen Intensitäten der Cr-CH<sub>3</sub>-Valenzschwingungen.

Die Wechselwirkung zwischen Lithium und den vier Methylgruppen ist sehr ähnlich der im LiCH<sub>3</sub>, wo drei Methylgruppen im Abstand von  $2.27_9 \pm 0.06$  und eine CH<sub>3</sub>-Gruppe  $2.51_6 \pm 0.12 \text{ \AA}$  vom Lithium entfernt sind. Im untersuchten Komplex fanden wir je zwei Abstände von  $2.366 \pm 0.026$  und  $2.381 \pm 0.026 \text{ \AA}$ ; sicherlich

sollte aber ein einheitlich mittlerer Abstand angenommen werden. Auch die  $\text{Li}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkung ist aufgrund gleichlanger Abstände vergleichbar der in  $\text{LiOH}^{13}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}^{14}$ ,  $\text{LiOCH}_3$  u.a. ( $2.001 \pm 0.043$  im Vergleich zu  $1.97$ ,  $2.004$ ,  $1.94 \pm 0.03$  Å). Eine entsprechende Valenzschwingung konnte als relativ breite Bande um  $500\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden (siehe Tabelle 3). Eine  $\text{Li}\cdots\text{Li}$ -Wechselwirkung ist nicht wesentlich, da die Abstände über  $3.3$  Å lang sind.

(d). *Solvatmolekeln*

Konformation und Abstände im Tetrahydrofuran des untersuchten Komplexes unterscheiden sich, wenn auch nicht in jedem Falle signifikant, offenbar systematisch von den Werten im Gaszustand<sup>15</sup>, wobei die C–C-Bindungen kürzer ( $1.454 \pm 0.032$  und  $1.489 \pm 0.031$  im Vergleich zu  $1.54 \pm 0.02$  Å) und die C–O-Bindungen länger ( $1.469 \pm 0.021$  im Vergleich zu  $1.43 \pm 0.03$  Å) sind. Dies lässt sich auf die erwähnte Wechselwirkung der THF-Sauerstoff- mit den Lithiumatomen zurückführen, da wesentliche Wechselwirkungen mit anderen Atomen bei Abständen über  $3.5$  Å nicht gegeben sind. Die IR-Absorptionsfrequenzen dieser THF-Moleküle im NaCl-Gebiet sind beispielsweise zu denen des  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  allerdings nicht stark verschoben. Die sehr lageempfindlichen Ringvalenzschwingungen sind, bezogen auf gasförmiges THF, nur um  $37$  bzw.  $41\text{ cm}^{-1}$  verschoben, gegenüber  $61$  bzw.  $69\text{ cm}^{-1}$  beim  $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{ THF}$ . Bemerkenswert ist ferner auch die Frequenzlage der Ringdeformationsschwingung aus der Ebene. Während sie bei Komplexen, wo das THF unmittelbar am Übergangsmetall gebunden ist, oberhalb  $850\text{ cm}^{-1}$  liegt, ist sie bei der untersuchten Verbindung wie im festen THF bei  $840\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Die Konformation ist im Gegensatz zur sogenannten half-chair Form des Moleküls, die im freien Molekül bekanntlich energetisch und sterisch bevorzugt ist, planar mit  $C_{2v}$ -Symmetrie. Die vier  $\text{CH}_2$ -Gruppen liegen aufgrund der Raumgruppensymmetrie streng in einer Ebene, während der Sauerstoff nicht signifikant von dieser Ebene abweicht ( $< 0.02$  Å).

(e). *Wechselwirkung der Molekülkomplexe*

Die Molekülkomplexe  $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4\text{ THF}$  stehen im Molekülgitter im wesentlichen nur über die  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Gruppen in Wechselwirkung und sind daher auch relativ schwach untereinander gebunden. Man kann vermuten, dass die  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Tetrahydrofurans dabei den entscheidenden Anteil haben, da sich die Substanz nur in polaren Lösungsmitteln (THF, Äther) merklich löst. Die schwache Bindung im Molekülgitter äussert sich auch in den grossen Schwingungsamplituden bei Zimmertemperatur, die beispielsweise im IR-Spektrum die starke Linienverbreiterung bei  $300^\circ\text{K}$  hervorrufen. Die röntgenografisch ermittelten Schwingungsparameter deuten u.a. auf Torsion um den Komplexmittelpunkt hin, da die Schwingungsamplituden vom Cr über C(1), O, C(2) and C(3) systematisch zunehmen ( $\sqrt{u^2} = 0.18; 0.23; 0.26; 0.31; 0.36$  Å), so dass beim THF ausserordentlich grosse Torsionsamplituden auftreten. In solchen Fällen sind die angegebenen Abstände vor allem in Richtung zum Komplexmittelpunkt hin etwas zu klein. In Analogie zum Chromhexacarbonyl, wo ähnliche Verhältnisse gefunden wurden<sup>16</sup>, nehmen wir an, dass die korrigierten Bindungsabstände um  $0.01$  bis  $0.05$  Å grösser sein können.

## LITERATUR

- 1 J. OTTO, Dissertation Jena 1966.
  - 2 J. N. VAN NIEKERK, F. R. L. SCHOENING UND J. F. DE WET, *Acta Crystallogr.*, 6 (1953) 501.
  - 3 F. A. COTTON UND W. K. BRATTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 921.
  - 4 E. KURRAS UND J. OTTO, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 114.
  - 5 F. R. AHMED, S. R. HALL, M. E. PIPPY UND C. P. SAUNDERSON; *NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System, Divisions of Pure Physics and Pure Chemistry*, National Research Council, Ottawa, Canada.
  - 6 F. A. COTTON UND C. B. HARRIS, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 330.
  - 7 D. LAZDINS UND M. KARPLUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 921.
  - 8 G. ALBRECHT UND D. STOCK, *Z. Chem.*, 7 (1967) 321.
  - 9 J. KRAUSSE UND G. SCHÖDL, in Vorbereitung.
  - 10 E. WEISS UND E. A. C. LUCKEN, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 197.
  - 11 H. DUNKEN UND J. KRAUSSE, *Z. Chem.*, 1 (1961) 27.
  - 12 H. ZEISS UND R. P. A. SNEEDEN, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 401.
  - 13 T. ERNST, *Z. Phys. Chem., B*, 20 (1933) 65.
  - 14 K. SAGEL, *Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse*, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1958.
  - 15 J. Y. BEACH, *J. Chem. Phys.*, 9 (1941) 54; zitiert durch P. W. ALLEN UND L. E. SUTTON, *Acta Crystallogr.*, 3 (1950) 46.
  - 16 A. WHITAKER UND J. W. JEFFERY, *Acta Crystallogr.*, 23 (1967) 977.
- J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 159-168