

## References

- AHMED, N. A. & KITAIGORODSKII, A. I. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 739–742.
- BRANT, D. A., MILLER, W. G. & FLORY, P. J. (1967). *J. Mol. Biol.* **23**, 47–65.
- COIRO, V. M., GIACOMELLO, P. & GIGLIO, E. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2112–2119.
- DENTINI, M., DE SANTIS, P., MOROSETTI, S. & PIANTANIDA, P. (1972). *Z. Kristallogr.* **136**, 305–314.
- DI NOLA, A. & GIGLIO, E. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 144–149.
- FANFANI, L., ZANAZZI, P. F. & SABELLI, C. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1178–1182.
- GIGLIO, E. (1969). *Nature, Lond.* **222**, 339–341.
- GIGLIO, E. (1970). *Z. Kristallogr.* **131**, 385–396.
- GIGLIO, E., LIQUORI, A. M. & MAZZARELLA, L. (1968). *Nuovo Cim.* **56B**, 57–61.
- GOLDSTEIN, H. (1951). *Classical Mechanics*. Cambridge, Mass.: Addison Wesley.
- HIRSCHFELDER, J. O., CURTISS, C. F. & BIRD, R. B. (1954). *Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York: John Wiley.
- KITAIGORODSKII, A. I. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 585–590.
- KITAIGORODSKII, A. I. (1973). *Molecular Crystals and Molecules*. New York: Academic Press.
- LUCKEN, E. A. C. (1961). *Trans. Faraday Soc.* **57**, 729–734.
- MASON, E. A. & RICE, W. E. (1954). *J. Chem. Phys.* **22**, 843–851.
- MASON, E. A. & KREEVOY, M. M. (1955). *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 5808–5814.
- MASON, R. (1970). *Perspectives in Structural Chemistry*, Vol. III, p. 59, edited by J. DUNITZ & J. IBERS. New York: John Wiley.
- PARSONAGE, N. G. & PEMBERTON, R. C. (1967). *Trans. Faraday Soc.* **63**, 311–328.
- RAMACHANDRAN, G. N., SARATHY, K. P. & KOLASKAR, A. S. (1973). *Z. Kristallogr.* **138**, 299–312.
- SABELLI, C., TANGOCCHI, P. & ZANAZZI, P. F. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2231–2236.
- SCOTT, R. A. & SCHERAGA, H. A. (1966). *J. Chem. Phys.* **45**, 2091–2101.
- SHMUELI, U. & GOLDBERG, I. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2466–2471.
- TADDEI, G., BONADEO, H., MARZOCCHI, M. P. & CALIFANO, S. (1973). *J. Chem. Phys.* **58**, 966–978.
- TOLLIN, L., MAIN, P. & ROSSMANN, M. G. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 404–407.
- WILLIAMS, D. E. (1970). *Trans. Amer. Cryst. Assoc.* **6**, 21–33.
- WILLIAMS, D. E. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 452–455.
- WILLIAMS, D. E. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 629–634.

*Acta Cryst.* (1975). **B31**, 1745

## 2,4-Pentandionato-Lithium (Li-acac) – ein neuer Strukturtyp von Metall- $\beta$ -Diketonato-Komplexen\*

VON F. A. SCHRÖDER†

*Lehrstuhl I für Anorganische Chemie der Universität, D-7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21, Deutschland (BRD)*

UND H. P. WEBER

*Pharmazeutisch-Chemische Forschungslaboratorien, Sandoz-AG, Basel, Schweiz*

(Eingegangen am 16. Dezember 1974; angenommen am 5. Februar 1975)

*Dem Gedenken an E. Funck gewidmet*

2,4-Pentanedionatolithium,  $\text{LiO}_2\text{C}_5\text{H}_7$ , orthorhombic, *Ccca* (No. 68),  $a_0 = 16.793$ ,  $b_0 = 15.184$ ,  $c_0 = 13.970$  Å,  $Z = 24$ ,  $D_{\text{pyc}} = 1.181$ ,  $D_x = 1.187$  g cm $^{-3}$ . The structure consists of endless strings of pseudo  $\text{Li}(\text{acac})_2$  groups, connected by Li atoms, and is a basic new type of 2,4-pentanedionato-metal complex. It should be described as an 'oxygen-chelated-metal bridged complex' of the metal- $\beta$ -diketonato series of compounds.

Funck, Jungermann, Kaiser & Schröder (1971) untersuchten kürzlich das IR-spektroskopische Verhalten von 2,4-Pentandionato-Lithium-(Li-acac)-Einkristallen und bestimmten deren Raumgruppe. Da trotz der dadurch erhaltenen Ergebnisse noch keine erschöpfenden

Aussagen über die Struktur der Verbindung möglich waren, haben wir eine dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

### Experimentelles

Eine Überprüfung der experimentellen Dichte ergab das Vorliegen eines Messfehlers. Sorgfältige Messungen mit verschiedenen Methoden lieferten den Wert  $d_4^{20} = 1,180_8$  g cm $^{-3}$ . Somit stellt sich die Geometrie

\* Auszugsweise vorgetragen auf der VÖCh/GDCh-Vortragstagung, Wien, Mai 1972.

† Jetzige Anschrift: Gmelin Institut, D-6000 Frankfurt/M. 90, Varrentrappstr. 40/42, Deutschland (BRD).

der Elementarzelle wie folgt dar: Raumgruppe  $Ccca$  (Ursprung in  $\bar{1}$ );  $a_0 = 16,790$  (4),  $b_0 = 15,182$  (4),  $c_0 = 13,969$  (3) Å,  $V = 3560,8$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 24$  (23,88) Formeleinheiten  $\text{LiO}_2\text{C}_5\text{H}_7$ ;  $d_{R6} = 1,186_8$  g cm<sup>-3</sup>.

Die Reflexintensitäten wurden mit einem Lineardiffraktometer nach Arndt-Phillips unter Verwendung von monochromatischer (Graphitmonochromator)  $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung gemessen. Von einem prismatischen Kristall mit den Querschnittsabmessungen von  $ca$   $0,4 \times 0,45$  mm wurden 1386 Reflexe ( $\sin \theta/\lambda \leq 0,60$  Å<sup>-1</sup>) registriert, von denen sich 871 als signifikant erwiesen [ $I > 3\sigma(I)$ ]. Die Intensitäten wurden LP-korrigiert und auf absolute Werte reduziert. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Die Struktur wurde mittels der Methode der symbolischen Addition (Karle & Karle, 1966) bestimmt. Die Atomformfaktoren für die Li-, O-, C- und H-Atome wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen. Die Parameter wurden durch Least-Squares-Verfahren verfeinert und erste Koordinaten der H-Atome aus Differenz-Synthesen erhalten.

Nebst den 153 Atomparametern (Li-, O-, C-Atome anisotrop, H-Atome isotrop) wurden ein Skalierungsfaktor verfeinert und für die signifikanten Strukturparameter ein  $R$ -Wert von 0,098 erhalten. Als Gewichtsfunktion wurde für die Verfeinerung  $w_h = 1/\sigma(F_h)$  mit  $\sigma(F_h) = F_h\sigma(I)/2I_h$  benutzt. Der Ausschluss von vierzehn, niedrig indizierten Reflexen mit hoher Strukturamplitude aus der Matrixverfeinerung ergab praktisch unveränderte Lageparameter für die schweren Atome. Eine gewisse Verfälschung der Messwerte durch Extinktion ist als Ursache für die relativ un-

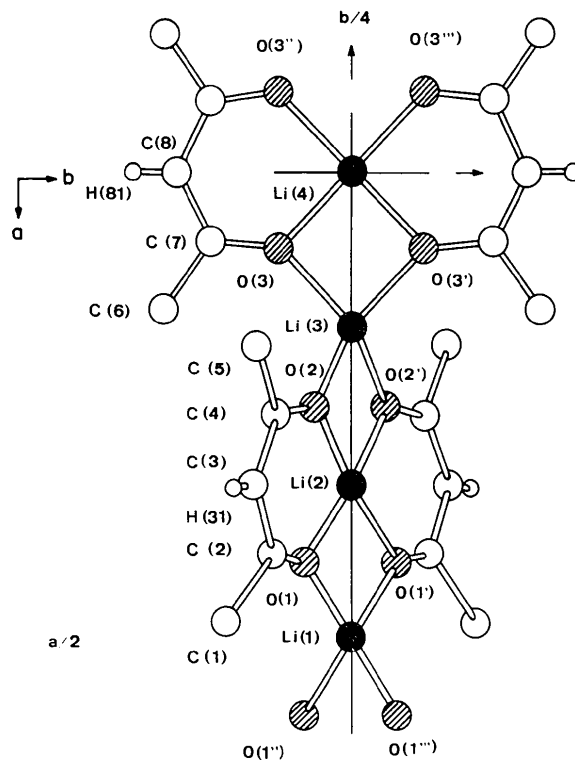


Fig. 1. Strukturausschnitt von Li-acac. Projektion nach [001]. Die Verkipfung der beiden Ringe des Pseudodimers  $B$  um die Molekülachse parallel [010] wurde in der Zeichnung nicht dargestellt. Bezeichnung der Atome wie im Text und in den Tabellen. Unabhängige Atome wie in Tabelle 1 angegeben. Die H-Atome der  $\text{CH}_3$ -Gruppen sind nicht gezeichnet.

Tabelle 1. Atomparameter von Li-acac

Der Ursprung der Raumgruppe wurde in der alternativen Weise in  $\bar{1}$  (auf nca) gelegt. Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung ( $\sigma$ ) bezüglich der letzten Ziffer an.

	x	y	z	$B$ (Å <sup>2</sup> )	Punktsym.	Lage		
Li(1)	0,5	0,25	0,25	2,4 (10)	222	4(a)		
Li(2)	0,3342 (7)	0,25	0,25	2,7 (8)	2	8(e)		
Li(3)	0,1658 (10)	0,25	0,25	2,5 (7)	2	8(e)		
Li(4)	0,0	0,25	0,25	2,6 (10)	222	4(b)		
O(1)	0,4158 (2)	0,1950 (3)	0,3257 (3)	2,1 (2)	allg.	16(i)		
O(2)	0,2505 (2)	0,2068 (3)	0,3336 (3)	2,8 (2)				
O(3)	0,0812 (2)	0,1629 (3)	0,2270 (4)	2,7 (2)				
C(1)	0,4810 (4)	0,1261 (5)	0,4551 (5)	4,2 (4)				
C(2)	0,4068 (4)	0,1541 (4)	0,4031 (5)	2,8 (3)				
C(3)	0,3329 (4)	0,1341 (4)	0,4437 (4)	2,9 (3)				
C(4)	0,2585 (3)	0,1606 (4)	0,4087 (4)	2,9 (3)				
C(5)	0,1845 (4)	0,1364 (5)	0,4619 (5)	4,2 (5)				
C(6)	0,1449 (4)	0,0249 (4)	0,2139 (6)	3,6 (4)				
C(7)	0,0733 (3)	0,0807 (4)	0,2312 (5)	2,9 (3)				
C(8)	0,0	0,0397 (5)	0,25	2,6 (4)				
H(11)	0,483 (5)	0,155 (4)	0,523 (6)	7 (2)			allg.	16(i)
H(12)	0,481 (5)	0,057 (5)	0,463 (7)	9 (3)				
H(13)	0,532 (5)	0,146 (6)	0,416 (7)	8 (2)				
H(31)	0,337 (4)	0,110 (4)	0,494 (5)	4 (2)				
H(51)	0,186 (3)	0,163 (4)	0,531 (4)	3 (1)				
H(52)	0,180 (6)	0,068 (6)	0,467 (8)	11 (3)				
H(53)	0,134 (5)	0,161 (6)	0,426 (6)	8 (2)				
H(61)	0,135 (4)	-0,016 (4)	0,154 (6)	6 (2)				
H(62)	0,195 (4)	0,065 (4)	0,201 (6)	7 (2)				
H(63)	0,156 (4)	-0,016 (6)	0,154 (5)	7 (2)				
H(81)	0,0	-0,012 (5)	0,25	4 (2)	2	8(f)		

Tabelle 1 (Fort.)

Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $\times 10^4$ ). Die Berechnung erfolgte nach der Beziehung  $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ .

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Li(1)	15 (5)	49 (10)	80 (15)	0	0	0
Li(2)	28 (5)	49 (7)	70 (9)	0	0	-7 (7)
Li(3)	24 (5)	53 (7)	86 (11)	0	0	-2 (8)
Li(4)	14 (5)	54 (10)	87 (16)	0	0	0
O(1)	25 (1)	63 (2)	64 (3)	-1 (1)	-3 (2)	-16 (2)
O(2)	26 (1)	70 (2)	74 (3)	-0 (2)	2 (2)	20 (2)
O(3)	26 (1)	51 (2)	103 (4)	2 (1)	0 (2)	-1 (2)
C(1)	45 (3)	76 (4)	84 (5)	11 (3)	-20 (3)	20 (4)
C(2)	40 (2)	51 (3)	58 (4)	4 (2)	-5 (3)	8 (3)
C(3)	42 (2)	57 (4)	51 (4)	-0 (2)	1 (3)	13 (3)
C(4)	35 (2)	54 (3)	62 (4)	-3 (2)	6 (3)	4 (3)
C(5)	40 (3)	95 (5)	79 (5)	-9 (3)	17 (3)	17 (4)
C(6)	45 (3)	62 (4)	96 (6)	11 (3)	5 (3)	-0 (4)
C(7)	34 (2)	47 (3)	77 (5)	3 (2)	-0 (3)	5 (3)
C(8)	37 (3)	43 (4)	83 (7)	0	-1 (4)	0

genaue Lokalisierung der H-Atome (Tabelle 1) anzusehen.\*

## Ergebnisse und Diskussion

### (a) Packungsstruktur

Fig. 1 zeigt einen Ausschnitt der Struktur. Die Koordinaten der unabhängigen Atome Li(1)–Li(4), O(1)–O(3) und C(1)–C(8) sowie die Temperaturparameter enthält Tabelle 1. Das charakteristische Strukturelement von Li-acac ist der  $\text{LiO}_2\text{C}_5$ -Ring. In Fig. 1 sind zwei solcher Ringe [Li(2), O(1), C(2), C(3), C(4), O(2) und Li(4), O(3), C(7), C(8), C(2''), O(3'')], im folgenden mit I und II bezeichnet, wiedergegeben. Fig. 1 zeigt ausserdem, dass die Li-Atome jedes Ringes an einem jeweils zweiten gleichen Ring beteiligt sind, wodurch  $\text{Li}(\text{acac})_2$ - (Pseudo-)Dimere gebildet werden. Diese Baugruppen werden durch die (unabhängigen) Li(1) und Li(3) zu eindimensional endlosen Struktursträngen verknüpft. Die Elementarzelle enthält vier solcher Stränge, die längs [100] verlaufen. Zwei von ihnen, die an (011) benachbart sind, sind um  $\pm a/2$  gegenüber den beiden anderen [an (0 $\bar{1}$ 1) benachbart] verschoben.

Jeder Strukturstrang wird von drei unterscheidbaren  $\text{Li}(\text{acac})_2$ -Pseudodimeren aufgebaut. Ring I [mit Li(2)] und der daraus durch die Symmetrie erzeugte zweite Ring seien als Pseudodimeres *A* bezeichnet. Dasjenige mit Li(4) entsprechend als Pseudodimeres *B* (Fig. 1). Das Pseudodimere *A'* schliesst an das Pseudodimere *A* an, aus dem es auch durch die Symmetrie erzeugt wird, unterscheidet sich von diesem aber durch seine unterschiedliche Orientierung im Raum. So ergibt sich die Folge *BAA'BAA'*... der Pseudodimeren in Richtung der positiven *a*-Achse für jeden Strukturstrang.

Den 'Kern' eines solchen Strukturstranges bilden

jeweils die auf derselben  $C_2$ -Achse befindlichen Li-Atome. Li(2) und Li(4) sind die Koordinationszentren der Pseudodimeren *A* und *B*, Li(3) verknüpft *A* mit *B* und Li(1) *A* mit *A'*. Die räumliche Orientierung dieser drei Pseudodimeren um die 'Achse' von Li-Atomen zeigt Fig. 2 in schematischer Weise. Dort sind auch die Winkel angegeben, die die Ebenen der jeweiligen Pseudodimeren miteinander bilden. Wie die Werte zeigen, erfolgt die Anordnung der Pseudodimeren im Sinn einer Quasi-Sechszähligkeit um die 'Achse' der Li-Atome. Die  $\text{LiO}_2\text{C}_5$ -Ringe sind planar. Die Abweichungen der Atome von den besten Ebenen zeigt Tabelle 2. Ihr ist zu entnehmen, dass diese Planarität auch unter Einbeziehung der C-Atome der  $\text{CH}_3$ -Gruppen [C(1), C(5), C(6)] noch recht gut erfüllt ist. Die Ebene von Ring I ist innerhalb der Fehlergrenzen parallel zur  $C_2$ -Achse nach [100]. Auch die H-Atome der CH-Gruppen fügen sich – symmetriebedingt – in die Planarität der Ringe ein. Damit ist das Pseudodimere *A* planar, da die zweite Hälfte aus den Atomen von I durch Drehung um  $180^\circ$  erzeugt wird. Entsprechendes gilt für das Pseudodimere *A'*. Beim Pseudodimeren *B* sind im Gegensatz dazu die beiden Ringe gegeneinander um einen Winkel von  $25,6^\circ$  verkippt. Die Ursache dafür ist in einer räumlichen Behinderung der benachbarten  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Pseudodimeren *A* und *B* [C(5) und C(6)] zu suchen. Der Abstand dieser C-Atome beträgt  $3,92 \text{ \AA}$ . Alle anderen Kontaktabstände zwischen C-Atomen (auch der  $\text{CH}_3$ -Gruppen) sind in der Struktur deutlich grösser.

Tabelle 2. Ergebnisse der Berechnung von besten Ebenen in der Struktur von Li-acac mittels Ausgleichrechnung (LS-Ebenen)

Abweichungen in  $\text{Å}$ . Die Bezeichnung der Atome entspricht der in Fig. 1.

LS-Ebene aus den Atomen: Li(2), O(1), O(2), C(2), C(3), C(4)  
Abweichungen von dieser Ebene:

Li(2)  $-0,012$ ; O(1)  $0,029$ ; O(2)  $-0,003$ ; C(2)  $-0,026$ ; C(3)  $0,002$ ; C(4)  $0,010$ ; C(1)  $-0,143$ ; C(5)  $-0,004$ ; H(31)  $-0,072$ .

LS-Ebene aus den Atomen: Li(2), O(1), C(2), O(2), C(1), C(3), C(4), C(5)

Abweichungen von dieser Ebene:

Li(2)  $-0,030$ ; O(1)  $0,057$ ; O(2)  $-0,025$ ; C(1)  $-0,061$ ; C(2)  $0,020$ ; C(3)  $0,037$ ; C(4)  $0,012$ ; C(5)  $-0,011$ ; H(31)  $-0,023$

LS-Ebene aus den Atomen: Li(4), O(3), C(7), C(8)

Abweichungen von dieser Ebene:

Li(4)  $-0,004$ ; O(3)  $0,011$ ; C(7)  $-0,012$ ; C(8)  $0,005$ ; C(6)  $-0,042$ ; H(81)  $0,008$

LS-Ebene aus den Atomen: Li(4), O(3), C(7), C(8)

Abweichungen von dieser Ebene:

Li(4)  $-0,014$ ; O(3)  $0,004$ ; C(6)  $-0,012$ ; C(7)  $0,000$ ; C(8)  $0,022$ ; H(81)  $0,009$

### (b) Struktur des polymeren Stranges

Die Tabelle 3 gibt die gefundenen Bindungsabstände und -winkel der Struktur wieder. Die Li-Atome sind mit im Mittel  $2,80 \text{ \AA}$ , so weit voneinander entfernt,

\* Die Liste der Strukturparameter ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30927: 10 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

dass zwischen ihnen keine Wechselwirkung im Sinn eines 'eindimensionalen Metalles' vorliegen kann. In Strukturen mit Li-Li-Wechselwirkung ist dieser Abstand deutlich kürzer, so z.B.  $(\text{LiCH}_3)_4$ : 2,56 Å (Weiss & Lucken, 1964),  $(\text{LiC}_2\text{H}_5)_4$ : 2,42; 2,60; 2,63 Å (Dietrich, 1963). Die Fig. 3 zeigt in schematischer Darstellung die Bindungsabstände und -winkel in den beiden  $\text{LiO}_2\text{C}_5$ -Ringen I und II ohne die der Wasserstoffatome der  $\text{CH}_3$ -Gruppen. Die Werte zeigen in beiden Ringen befriedigende Übereinstimmung.

Tabelle 3. *Atomabstände (Å) und -winkel (°) in Li-acac*

Die Bezeichnung der Atome entspricht der in Fig. 1. Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen ( $\sigma$ ) bezüglich der letzten Ziffer an.

Li(2)-Li(2)	2,785 (10)	O(1)-Li(1)-O(1')	89,0 (2)
Li(2)-Li(3)	2,828 (10)	O(1)-Li(1)-O(1'')	129,4 (2)
Li(3)-Li(4)	2,783 (10)	O(1)-Li(1)-O(1''')	114,4 (2)
		O(1)-Li(2)-O(2)	92,2 (3)
Li(1)-O(1)	1,953 (4)	O(1)-Li(2)-O(1')	89,0 (2)
Li(2)-O(1)	1,923 (6)	O(2)-Li(2)-O(1')	173,7 (3)
Li(2)-O(2)	1,941 (6)	O(2)-Li(2)-O(2')	87,3 (2)
Li(3)-O(2)	1,955 (6)	O(2)-Li(3)-O(2')	86,5 (2)
Li(3)-O(3)	1,967 (6)	O(2)-Li(3)-O(3)	113,5 (3)
Li(4)-O(3)	1,926 (4)	O(2)-Li(3)-O(3')	130,8 (3)
		O(3)-Li(3)-O(3')	87,5 (2)
O(1)-C(2)	1,256 (8)	O(3)-Li(4)-O(3')	89,9 (2)
O(2)-C(4)	1,269 (8)	O(3)-Li(4)-O(3'')	93,3 (3)
O(3)-C(7)	1,258 (8)	O(3')-Li(4)-O(3'')	160,8 (2)
		Li(1)-O(1)-Li(2)	91,9 (2)
C(1)-C(2)	1,504 (10)	Li(2)-O(2)-Li(3)	93,1 (3)
C(2)-C(3)	1,398 (9)	Li(3)-O(3)-Li(4)	91,3 (2)
C(3)-C(4)	1,400 (9)		
C(4)-C(5)	1,494 (10)	Li(1)-O(1)-C(2)	139,9 (5)
C(6)-C(7)	1,491 (10)	Li(2)-O(1)-C(2)	127,0 (5)
C(7)-C(8)	1,403 (7)	Li(2)-O(2)-C(4)	127,4 (5)
		Li(3)-O(2)-C(4)	139,1 (5)
C(3)-H(31)	0,803 (56)	Li(3)-O(3)-C(7)	137,4 (5)
C(8)-H(81)	0,790 (26)	Li(4)-O(3)-C(7)	126,8 (5)
		C(1)-C(2)-O(1)	117,1 (6)
O(1)-O(1')	2,691 (5)	C(3)-C(2)-O(1)	124,3 (6)
O(1)-O(1'')	3,533 (5)	C(1)-C(2)-C(3)	118,6 (7)
O(1)-O(2)	2,784 (5)	C(2)-C(3)-C(4)	126,0 (7)
O(2)-O(2')	2,679 (5)	C(3)-C(4)-C(5)	119,9 (7)
O(2)-O(3)	3,278 (5)	C(3)-C(4)-O(2)	122,8 (6)
O(3)-O(3')	2,721 (5)	C(5)-C(4)-O(2)	117,3 (6)
O(3)-O(3'')	2,801 (5)	C(6)-C(7)-O(3)	118,1 (6)
		C(8)-C(7)-O(3)	122,8 (6)
		C(6)-C(7)-C(8)	119,1 (6)
		C(7)-C(8)-C(7'')	127,4 (5)

Von besonderem Interesse erscheint die Frage nach den koordinativen Gegebenheiten der vorliegenden Struktur. Die Koordinationszahl jedes Li-Atoms ist eindeutig vier. Sie ist für Li(2) quadratisch-planar, da die Unterschiede der Abstände Li(2)-O(1) und Li(2)-O(2) als nicht signifikant anzusehen sind. In Tabelle 4 sind die Bindungsabstände und -winkel um die unabhängigen Li-Atome zusammengestellt. Die  $\text{LiO}_4$ -Koordinationspolyeder der Li(1), Li(3) und Li(4) sind tetraedrisch verzerrt. Die Winkel an den verbrückenden Atomen Li(1) und Li(3) sind mit jeweils etwa  $114^\circ$  und  $130^\circ$  als einander entsprechend zu be-

trachten. Diese beiden  $\text{LiO}_4$ -Tetraeder unterscheiden sich nur durch ihre relative Anordnung im Raum. Wird dasjenige von Li(3) um  $180^\circ$  an der  $[100]\text{-C}_2$ -Achse gedreht, so befinden sich von beiden Tetraedern [um Li(1) und Li(3)] gleiche Winkel in gleichen Lagen im Raum. Bei beiden Li-O-Koordinationspolyedern handelt es sich um längs der zweizähligen Achse deformierte Tetraeder. Bei demjenigen um Li(1) liegen vier exakt gleiche Li-O-Abstände von 1,95 Å [Li(1)-O(1)] vor. Diejenigen des Tetraeders um Li(3)

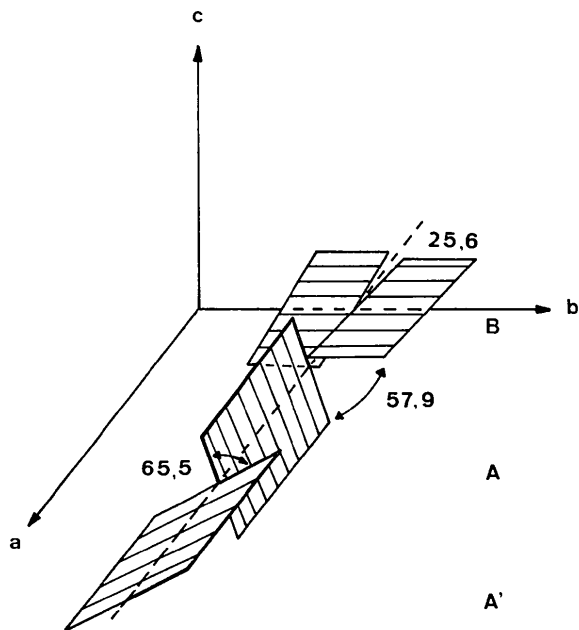


Fig. 2. Schematische Anordnung der Ebenen der Pseudodimeren eines Strukturstranges. Die gemeinsame Achse ist eine  $\text{C}_2$ , auf der sich die Li-Atome befinden. Winkel in (°).

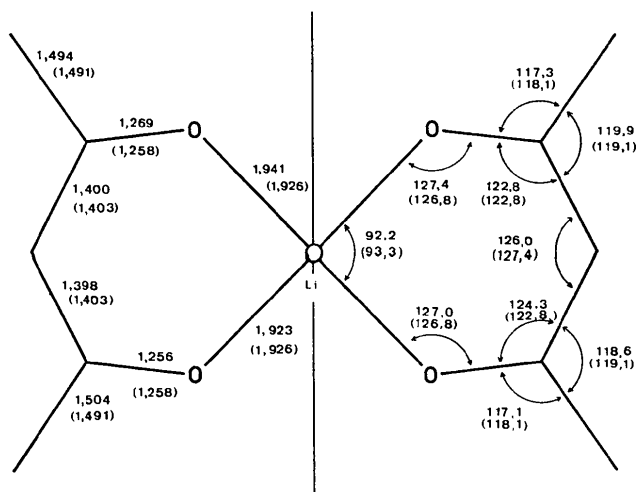


Fig. 3. Schematische Darstellung der Bindungsabstände und -winkel zwischen Li, O und C in Å und (°). Die Zahlen in Klammern gelten für das Pseudodimere B; ohne Klammer A.

sind mit 1,96 und 1,97 Å untereinander als praktisch gleich anzusehen und auch als gleichwertig mit Li(1)–O(1) aufzufassen. Die Anordnung der koordinierten O-Atome am Li(4) nimmt eine Mittelstellung zwischen denjenigen von Li(2) einerseits sowie den von Li(1) und Li(3) andererseits ein. Die Abweichung von der Planarität ist bei diesem Pseudodimeren (B) zwar deutlich, die Tetraederwinkel werden jedoch bei weitem nicht so stark angenähert wie im Fall der Li(1)- und Li(3)-Koordinationspolyeder.

Tabelle 4. Li–O-Koordinationen in Li-acac

Die Atombezeichnung entspricht der von Fig. 1. Abstände in Å, Winkel in (°). Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen bezüglich der letzten Ziffer an.

Li(1)	Li(1)–O(1)	1,953 (4)
	O(1)–Li(1)–O(1')	87,2 (2)
	O(1)–Li(1)–O(1'')	129,4 (2)
	O(1)–Li(1)–O(1''')	114,4 (2)
Li(2)	Li(2)–O(1)	1,923 (6)
	Li(2)–O(2)	1,941 (6)
	O(1)–Li(2)–O(2)	92,2 (3)
	O(1)–Li(2)–O(1')	89,0 (2)
	O(2)–Li(2)–O(2')	87,3 (2)
	O(1)–Li(2)–O(2')	173,7 (3)
Li(3)	Li(3)–O(2)	1,955 (6)
	Li(3)–O(3)	1,967 (6)
	O(2)–Li(3)–O(2')	86,5 (2)
	O(2)–Li(3)–O(3)	113,5 (3)
	O(2)–Li(3)–O(3')	130,8 (3)
	O(3)–Li(3)–O(3')	87,5 (2)
Li(4)	Li(4)–O(3)	1,926 (4)
	O(3)–Li(4)–O(3')	89,9 (2)
	O(3)–Li(4)–O(3'')	93,3 (3)
	O(3'')–Li(4)–O(3''')	160,8 (2)

Alle Li–O-Abstände (Tabelle 3) liegen zwischen 1,923 (6) und 1,967 (6) Å. Die Abstände, die zu einem LiO<sub>2</sub>C<sub>5</sub>-Ring gehören, sind kürzer [Mittelwert 1,929 (5) Å] als die, an denen verbrückende Li-Atome beteiligt sind [Mittelwert: 1,957 (3) Å]. Die Differenz von durchschnittlich 0,03 Å kann nur als Abstandsverkürzung infolge zusätzlicher kovalenter Bindungsanteile innerhalb eines LiO<sub>2</sub>C<sub>5</sub>-Ringes verstanden werden. Für diese Auffassung spricht auch der Vergleich mit Ionenabständen der Literatur. Nach Shannon & Prewitt (1969) beträgt der Ionenradius von Li<sup>+</sup> 0,59 Å (KZ=4), der von O<sup>2-</sup> 1,36 Å (KZ=3), Summe 1,95 Å. Die in der hier vorliegenden Struktur im LiO<sub>2</sub>C<sub>5</sub>-Ring gefundenen Li–O-Abstände, von im Mittel 1,929 Å, zählen zu den kürzesten bekannten Li–O-Abständen. Kürzere Werte wurden nur noch gefunden in CH<sub>3</sub>COOLi·2H<sub>2</sub>O: 1,895 (6) Å (Galigné, Mouvet & Falgueirettes, 1970) und in Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O: 1,917 (5) Å (Larson, 1965).

Alle O-Atome sind jeweils koordinativ dreizählig. Ihre Anordnung mit ihren Nachbaratomen (C und 2×Li) ist praktisch planar. [Summe der Winkel um O(1): 359 (1)°; O(2): 360 (1)°; O(3): 356 (1)°.] Die Abweichungen liegen in der Grössenordnung der erzielten Genauigkeit. Ob auf Grund dieses Befundes auf einen sp<sup>2</sup>-Hybridisierungszustand der O-Atome geschlossen werden kann, ist nicht eindeutig. Zwar liegen die C–O–Li-Winkel in den Ringen mit 127,0 (5)°, 127,4 (5)° und 126,8 (5)° (Tabelle 3) nicht zu weit vom theoretischen Wert, aber die entsprechenden Aussenwinkel zeigen mit 139,9 (5)°, 139,1 (5)° und 137,4 (5)° eine erhebliche Abweichung.

Wie Fig. 3 und Tabelle 3 zeigen, sind in Li-acac ebenso wie in den anderen Metall-acac-Komplexen (Lingafelter & Braun, 1966) die C–O-Abstände der acac-Reste gleich. Die C–C-Abstände erweisen sich im Li-acac-Sechsring als eindeutig kürzer als diejenigen zu den C-Atomen der Methylgruppen. Auch dies ist in Übereinstimmung mit allen bekannten Ergebnissen (Thompson, 1971). Für die den O benachbarten C-Atome [C(2), C(4), C(7)] ist auf Grund der Winkel (Fig. 3) auf das Vorliegen von sp<sup>2</sup>-Hybriden zu schliessen.

Die C–H-Bindungsabstände zu H(31) und H(81) entsprechen mit einem Wert von 0,80 Å der Erfahrung (Brown, Weiss & Wu, 1969–1973). Ihre Lage war eindeutig aus Differenz-Fouriersynthesen zu entnehmen. Eindeutig zeigte sich auch, dass in beiden Ringen an diesen C-Atomen jeweils nur ein H-Atom vorhanden ist, d.h. der acac-Rest sich von der Enolform des Acetylacetonates ableitet. Die Lagen der H-Atome der CH<sub>3</sub>-Gruppen liessen sich schlechter bestimmen und dürften mit relativ grossen Fehlern behaftet sein.

Von Interesse ist der Vergleich der in der Struktur von Li-acac gefundenen O–O-Kontaktabstände (Tabelle 3). Die Abstandswerte innerhalb der Ringe ['bite' nach Lingafelter & Braun (1966)] entsprechen mit 2,78 und 2,80 Å praktisch den Ionenabständen in Oxiden (O<sup>2-</sup> mit KZ=6). Bemerkenswert erscheint die Tatsache, dass die Abstände zwischen den O-Atomen zweier Ringe desselben Pseudodimeren bedeutend kürzer sind und im Mittel nur 2,70 Å betragen. Dieser Wert entspricht angenähert dem Wert von 2,72 Å, der sich als Summe zweier 'intermolekularer' Radien ergibt. Kitaigorodskii (1967) bestimmte diesen Wert als diejenige Entfernung, die zwei an verschiedene Moleküle gebundene O-Atome in organischen Strukturen nicht unterschreiten können.

Die Abstände (Tabelle 3) zwischen O-Atomen benachbarter Pseudodimeren sind mit 3,28 und 3,53 Å deutlich grösser. Sicher ergeben sie sich als Folge des Gleichgewichts zwischen der Anziehung durch die verbrückenden Li(1) und Li(3) und den gegenseitigen Packungsgegebenheiten an den CH<sub>3</sub>-Gruppen. Bezeichnend ist, dass der kürzere Abstand dort auftritt, wo für die Struktur die grösste räumliche Behinderung herrscht, nämlich zwischen den Pseudodimeren A und

*B.* An dieser Stelle hat hauptsächlich die Verkipfung der beiden Ringe des Pseudodimeren *B* die Struktur in der vorliegenden Weise ermöglicht. Zwischen den CH<sub>3</sub>-Gruppen der Pseudodimeren *A* und *A'* bestehen bei einem C-C-Abstand von 5,88 Å keine Hinderungen und dementsprechend wird ein grosser Abstand von 3,53 Å zwischen O(1) und O(1'') gefunden.

Lingafelter & Braun (1966) versuchten bei M-acac-Komplexen Korrelationen zwischen geometrischen Parametern der Chelatliganden und der Natur des Metallions herzustellen. Sie fanden:

(i) Der innere O-O-Abstand des Ringes (bite) als Funktion des Quotienten Pauling'scher Gitterradius (*r*)/Ladung des Metallions (*Q*) gehorcht (nicht besonders gut) der Beziehung  $d(\text{O-O}) = 2,584 + 0,832(r/Q)$ . Setzt man die verbesserten Werte (Shannon & Prewitt, 1969) für die Ionenradien ein, so ist diese Beziehung noch weniger erfüllt. Für Li-acac ist diese Gleichung sicher nicht gültig. Mit ihr errechnet sich  $d(\text{O-O}) = 2,975$  Å im Vergleich zum gefundenen Mittelwert von 2,79 Å.

(ii) Bei acac-Komplexen von Metallen mit Edelgas-konfiguration (Be<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Ce<sup>4+</sup>) besteht (in recht guter Näherung) zwischen dem Pauling'schen Gitterradius (*r*) und dem M-O-Abstand die Beziehung:  $d(\text{M-O}) = 1,394 + 0,999r$ . Wir haben die Ionenradien von Shannon & Prewitt (1969) benutzt sowie unsere Ergebnisse von Li-acac mitverwendet und erhalten durch Ausgleichsrechnung die Gerade:  $d(\text{M-O}) = 1,392 + 0,988r$ .

Die hier bestimmte Kristallstruktur von Li-acac ist unseres Wissens die erste einer Alkalimetall-acac Verbindung. Sie stellt im Sinne der von Thompson (1971) gegebenen Systematisierung der bekannten Strukturen von Metall-β-Diketonatokomplexen einen völlig neuen Strukturtyp dieser Verbindungen dar. Die Struktur von Li-acac ist nach dieser Einteilung als 'Oxygen chelated-Metal bridged-polymeric complex' von β-Diketonen zu bezeichnen. Sie stellt ausserdem den ersten, echt polymeren M-acac Komplex mit einer endlosen Struktureinheit ohne verknüpfendes O-Atom dar.

Bei den bisher bekannten Komplexen führt die Selbstassoziationsneigung der M(acac)<sub>2</sub>-Komplexe maximal zu Oligomeren (Graddon, 1969) so zu dem trimeren Ni(acac)<sub>2</sub>, dessen Struktur (Bullen, Mason & Pauling, 1965) zu derjenigen von Li-acac eine geringe Verwandtschaft zeigt.

F.S. dankt Herrn Professor Dr G. Brauer für die Unterstützung mit Institutsmitteln, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachbeihilfen und Leihgaben. Ein Teil der Rechnungen wurde an der Anlage IBM 7040 am Rechenzentrum der Universität Freiburg i. Br. durchgeführt.

### Literatur

- BROWN, I. D., WEISS, C. P. & WU, K. K. (1969–1973). *BIDICS – Bond Index to the Determination of Inorganic Crystal Structures*, McMaster Univ., Hamilton, Ontario, Canada.
- BULLEN, G. J., MASON, R. & PAULING, P. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 456–462.
- DIETRICH, H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 681–689.
- FUNCK, E., JUNGERMANN, A., KAISER, J. & SCHRÖDER, F. A. (1971). *Z. Naturforsch.* **26b**, 528–530.
- GALIGNÉ, J. L., MOUVET, M. & FALGUEIRETTES, J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 368–372.
- GRADDON, D. P. (1969). *Coord. Chem. Rev.* **4**, 1–28.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 216. Birmingham: Kynoch Press.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849–859.
- KITAIGORODSKII, A. I. (1967). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.
- LARSON, A. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 717–724.
- LINGAFELTER, E. C. & BRAUN, R. L. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2951–2956.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.
- THOMPSON, D. W. (1971). *Structure and Bonding*, Bd. 9, S. 27–47, Berlin: Springer.
- WEISS, E. & LUCKEN, E. A. C. (1964). *J. Organomet. Chem.* **2**, 197–205.