

confirme les hypothèses de Mills (1952) et Williams & Rogers (1964).

Rappelons que l'atome H(181) impliqué dans la liaison hydrogène O(18)–H(181)···O(5) a été placé *a priori* sur le segment de droite O(5), O(18) à 1,0 Å de ce dernier; dans ces conditions les angles C(13) O(5) H(181), C(4a) O(5) H(181) et H(181) O(18) C(3) valent respectivement: 123,4°, 83,2°, 73,6°.

Organisation de la structure

Les distances intermoléculaires correspondent toutes à des contacts de van der Waals. Ce composé cristallise dans un groupe spatial centré. La molécule n'ayant pas de centre de symétrie, nous sommes en présence d'un composé racémique. Ce phénomène semble fréquent dans les alcaloïdes amaryllidaceae, Wildman (1968).

Nous remercions le Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences d'Abidjan et tout particulièrement Mlle José Piquion qui a extrait ce composé.

Nous remercions également M le Professeur W. Walisch (Université de Sarre, Sarrebruck) pour l'analyse élémentaire, M P. Longuevalle (Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91 Gif-Sur-Yvette) pour la spectrométrie de masse et le

Laboratoire de Cristallographie de Montpellier qui nous a permis d'effectuer les mesures d'intensité.

Nous remercions la direction de l'O.C.M. qui nous a permis d'effectuer les calculs sur ses ordinateurs IBM 360–40 ainsi que M Vallee pour ses conseils techniques.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, M. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1959). *Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal*. A.C.A. Monograph n° 3 et *Acta Cryst.* **12**, 93–97.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849–859.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. & GERMAIN, G. (1970). *LSAM. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Centrosymmetrical Structures*, Univs. York et Leuven.
- MILLS, J. A. (1952). *J. Chem. Soc.* pp. 4976–4985.
- SAYRE, D. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 60–65.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- WILDMAN, W. C. (1968). *The Alkaloids*, édité par R. H. F. Manske. Vol. XI, p. 348. New York: Academic Press.
- WILLIAMS, D. J. & ROGERS, D. (1964). *Proc. Chem. Soc.* p. 357.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* pp. 151–152.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 582

Die Kristall- und Molekularstruktur von Di- μ -jodo-bis-tetracarboxymolybdän [(OC)₄MoJ]₂

VON ROLAND BOESE UND ULRICH MÜLLER

Fachbereich Chemie der Universität, D-355 Marburg/L., Lahnberge, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 31. Januar 1975; angenommen am 26. Juni 1975)

[(OC)₄MoJ]₂ crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with two molecules per unit cell; the lattice parameters are $a=9.44$ (2), $b=10.59$ (2), $c=9.52$ (2) Å, $\alpha=91.8$ (2), $\beta=123.0$ (1) and $\gamma=94.5$ (1)°. With X-ray diffraction data collected on a four-circle diffractometer, the crystal structure was solved by means of three-dimensional Patterson and Fourier syntheses and refined by the method of least squares to an R of 6% for the 1867 observed reflexions. The structure consists of dimeric molecules formed by two octahedra joined at a common edge with bridging iodine atoms. The two crystallographically independent molecules are nearly identical, their point symmetry being $2/m$ instead of the ideal mmm . The intramolecular Mo–Mo distance of 3.16 Å indicates metal–metal interaction. The compound [(OC)₄WJ]₂ is isostructural with [(OC)₄MoJ]₂.

Kürzlich gelang es Schmid, Boese & Welz (1974) erstmals das dimere Molybdäntetracarboxyljodid [(OC)₄MoJ]₂ zu synthetisieren. Obwohl darin jedes Molybdänatom formal über eine ungerade Elektronenzahl verfügt, ist die Verbindung diamagnetisch, woraus auf das Vorhandensein von Metall–Metall-Wechselwirkungen geschlossen werden kann. Um zu prüfen, ob sich dies in einem verkürzten Metall–Metall-Abstand widerspiegelt, und weil bisher nur von wenigen

Metallcarbonylhalogeniden Röntgenstrukturuntersuchungen durchgeführt wurden, haben wir die vorliegende Kristallstrukturbestimmung unternommen.

Experimentelles, Kristalldaten und Gang der Strukturanalyse

Der für die röntgenographische Untersuchung verwendete Einkristall wurde nach Schmid, Boese & Welz

(1974) erhalten. Er hatte die Abmessungen von etwa $0,15 \times 0,32 \times 1,14$ mm und wurde unter trockenem Stickstoff in eine dünnwandige Kapillare aus Quarzglas eingeschmolzen.

Die Auswertung von Präzessions- und Weissenberg-Aufnahmen ergab eine triklin Elementarzelle, deren Gitterkonstanten am Einkristalldiffraktometer aus den Beugungswinkeln von 15 Reflexen erhalten wurden. Sie betragen bei Zimmertemperatur: $a=9,44$ (2), $b=10,59$ (2), $c=9,52$ (2) Å, $\alpha=91,8$ (2), $\beta=123,0$ (1), $\gamma=94,5$ (1)°, $V=793$ Å³. Nach der geschätzten Volumenbeanspruchung eines Moleküls sind zwei Formeleinheiten [(OC)₄MoJ]₂ in der Elementarzelle enthalten (berechnete Dichte: 2,81 g cm⁻³). Von den beiden möglichen Raumgruppen P1 oder P $\bar{1}$ erwies sich im Laufe der Strukturbestimmung die letztgenannte als zutreffend. Die Interferenzintensitäten wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf-Nonius (Kappa-Geometrie) mit monochromatischer Mo K α -Strahlung gemessen (Graphit-Monochromator, θ bis 25°, ω - $\frac{5}{3}\theta$ -Scan, Scan-Geschwindigkeit ausser bei den schwächeren Reflexen so, dass etwa 10000 Impulse pro Reflex registriert wurden, entsprechend einem statistischen Zählfehler von etwa 1%). Nach der Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur erfolgte eine Absorptionskorrektur (Busing & Levy, 1957) mit $9 \times 5 \times 5$ Stützpunkten und mit dem linearen Absorptionskoeffizienten $\mu=51$ cm⁻¹ (Cromer & Liberman, 1970). (Kleinster Korrekturfaktor für F_o 1,20, grösster 1,55.) 49 der 1916 gemessenen kristallographisch unabhängigen Reflexe mit $F_o < \sigma(F_o)$ wurden als unbeobachtet behandelt ($F_o=0$).

Die Ortskoordinaten der Schweratome Mo und J wurden aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese abgeleitet, die Koordinaten der C- und O-Atome aus einer dreidimensionalen Differenz-Fourier-Synthese. Zur Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme wurde $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ minimalisiert, mit $w=(90/F_o)^2$ für $F_o > 90$, $w=1$ für $90 \geq F_o \geq 15$, $w=(F_o/15)^2$ für $F_o < 15$ und $w=\frac{1}{25}$ für $F_o=0$. Die Atomformfaktoren der neutralen Atome entnahmen wir Cromer & Mann (1968), für die anomale Dispersion von Mo und J dienten die Werte $\Delta f'$ und $\Delta f''$ nach Cromer & Liberman (1970). Zunächst wurde die Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren nur mit 600 Reflexen niedriger Beugungswinkel durchgeführt. Dann wurden individuelle anisotrope Temperaturfaktoren für Mo und J eingeführt und mit dem vollständigen Datensatz alle Parameter so lange verfeinert, bis ihre Verschiebung kleiner als die zugehörige Standardabweichung war. Bei C und O verzichteten wir auf die Berechnung von anisotropen Temperaturfaktoren, weil der relativ kleine Streubeitrag dieser Atome hier kaum physikalisch fundierte Werte erwarten liess. Der endgültig erreichte Wert für den Übereinstimmungsindex $R=(\sum ||F_o| - |F_c||)/\sum |F_o|$ beträgt 6,0% für die 1867 beobachteten Reflexe und 6,2% bei Einschluss der unbeobachteten Reflexe.

Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Ta-

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter von [(OC)₄MoJ]₂

Die Werte B für die Mo- und J-Atome wurden aus den anisotropen Parametern berechnet (Hamilton, 1959). Die Standardabweichungen stehen in Klammern und beziehen sich auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte.

	Molekül I (Schwerpunkt in 0,0,0)			
	x	y	z	B
Mo(1)	0,1894 (3)	-0,0178 (2)	0,0604 (3)	2,3 Å ²
J(1)	0,0900 (2)	0,0720 (2)	0,2672 (2)	3,1
C(1)	0,167 (4)	-0,193 (3)	0,129 (4)	3,3 (6)
C(2)	0,221 (4)	0,157 (3)	-0,003 (4)	3,5 (6)
C(3)	0,422 (4)	0,024 (4)	0,264 (4)	3,9 (6)
C(4)	0,312 (4)	-0,092 (3)	-0,032 (4)	3,5 (6)
O(1)	0,169 (3)	-0,294 (3)	0,173 (4)	5,9 (6)
O(2)	0,253 (3)	0,260 (3)	-0,024 (4)	6,2 (6)
O(3)	0,560 (3)	0,052 (3)	0,382 (4)	5,2 (5)
O(4)	0,390 (3)	-0,137 (3)	-0,079 (3)	5,0 (6)

	Molekül II (Schwerpunkt in 0,½,½)			
	x	y	z	B
Mo(2)	0,1911 (3)	0,4824 (3)	0,5670 (3)	2,6 Å ²
J(2)	-0,0527 (2)	0,2885 (2)	0,5147 (3)	3,1
C(5)	0,120 (4)	0,440 (3)	0,326 (4)	3,6 (6)
C(6)	0,264 (4)	0,527 (3)	0,808 (4)	3,5 (6)
C(7)	0,338 (4)	0,343 (4)	0,645 (5)	4,0 (7)
C(8)	0,396 (4)	0,587 (3)	0,605 (4)	4,5 (6)
O(5)	0,089 (4)	0,417 (3)	0,193 (4)	5,8 (6)
O(6)	0,311 (3)	0,554 (3)	0,946 (4)	5,8 (6)
O(7)	0,432 (4)	0,265 (3)	0,695 (4)	5,8 (6)
O(8)	0,515 (4)	0,645 (3)	0,626 (4)	6,9 (6)

Tabelle 2. Anisotrope Temperaturparameter für die Mo- und J-Atome

Die Parameter B_{ij} (Å²) beziehen sich auf den Temperaturfaktor $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$.

Die Werte r_1 , r_2 und r_3 (Å) beziehen sich auf die Hauptachsen des Schwingungselipsoids und entsprechen der Wurzel aus dem mittleren Amplitudenquadrat. Standardabweichungen in Klammern wie bei Tabelle 1.

	Mo(1)	J(1)	Mo(2)	J(2)
B_{11}	1,54 (9)	2,36 (8)	1,87 (9)	3,06 (9)
B_{22}	2,80 (13)	4,18 (11)	2,91 (13)	2,60 (10)
B_{33}	2,10 (11)	2,03 (8)	2,66 (11)	3,61 (10)
B_{12}	0,46 (7)	0,83 (6)	0,48 (7)	0,39 (6)
B_{13}	0,75 (8)	0,76 (7)	0,96 (8)	1,79 (7)
B_{23}	0,77 (8)	0,25 (7)	0,33 (9)	0,72 (7)
r_1	0,133 (4)	0,152 (3)	0,151 (4)	0,174 (4)
r_2	0,166 (5)	0,194 (3)	0,193 (4)	0,196 (4)
r_3	0,201 (3)	0,236 (3)	0,199 (5)	0,222 (3)

belle 1 und 2 zusammengestellt. Tabelle 3 führt die experimentell ermittelten Strukturparameter F_o und die berechneten Werte F_c auf.

Diskussion

In der Elementarzelle von [(OC)₄MoJ]₂ sind zwei kristallographisch verschiedene, zentrosymmetrische Moleküle enthalten. Beide haben den gleichen Aufbau, derart, dass jedes Mo-Atom verzerrt oktaedrisch von vier CO-Gruppen und zwei Jodatomen umgeben ist;

Tabelle 3. Berechnete Strukturformfaktoren Fc und experimentell ermittelte Werte Fo von [(OC)4Mo]2

h k l				F _c				F _o				h k l				F _c				F _o				h k l				F _c				F _o																																																																					
0	0	2	0	96	93	91	-1	0	26	84	88	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2
0	2	2	0	96	93	91	-1	0	26	84	88	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2
0	0	4	0	96	93	91	-1	0	26	84	88	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2
0	2	4	0	96	93	91	-1	0	26	84	88	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2																		
0	0	6	0	96	93	91	-1	0	26	84	88	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2	0	2	5	14	13	2	2	40	42	43	-2	2	4	4	40	42	43	-2																		

letztere wirken als Brücken zwischen den Molybdänatomen, so dass im Molekül die zwei Koordinationsoktaeder eine gemeinsame Kante haben (Fig. 1). Im Rahmen der Fehlergrenzen erfüllen beide Moleküle die Punktsymmetrie $2/m$; die Abweichung von der idealen Symmetrie mmm ist dadurch gegeben, dass die äquatorialen CO-Gruppen in Ebenen liegen, welche längs der Mo-Mo-Richtung um 9° bzw. $4,8^\circ$ gegen die $(\text{MoJ})_2$ -Ebene verdreht sind.

Die Mo-C-Abstände liegen im Mittel bei $2,01 \text{ \AA}$ und sind innerhalb der Fehlergrenzen als gleich anzusehen (Tabelle 4). Die beobachteten Mo-C-Abstände passen gut zu den Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse in Metallcarbonylen (Abel & Stone, 1969), wonach der Metall-Kohlenstoff-Abstand vom Aus-

mass der π -Rückbindung zum Kohlenstoff abhängt. So beträgt der Mo-C-Abstand im $\text{Mo}(\text{CO})_6$ $2,06 \text{ \AA}$ (Arnesen & Seip, 1966); ist die Zahl der Carbonylgruppen geringer, so steht den verbleibenden CO-Gruppen mehr Elektronendichte für die Rückbindung zur Verfügung und der Mo-C-Abstand verringert sich. Im $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (Chaiwasie & Fenn, 1968) ist der Abstand etwa derselbe wie im $[(\text{OC})_4\text{MoJ}]_2$, kürzer ist er, wenn noch weniger CO-Gruppen vorhanden sind oder wenn aus anderen Gründen mehr Elektronendichte verfügbar ist (Cotton & Wing, 1965; Doedens & Dahl, 1965; Drew & Tomkins, 1970; Handy, Ruff & Dahl, 1970; Mais, Owston & Thompson, 1967; Wilson & Shoemaker, 1957). Die C-O-Abstände sind im

Tabelle 4. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) in den $[(\text{OC})_4\text{MoJ}]_2$ -Molekülen

Mit einem Strich ' sind symmetrieäquivalente Atome im Molekül bezeichnet. Wo E anstelle einer Atombezeichnung steht, ist der Abstand bzw. Winkel zur Ebene durch den $(\text{MoJ})_2$ -Ring gemeint. Standardabweichungen in Klammern wie bei Tabelle 1; nicht aufgeführte Standardabweichungen für Winkel liegen bei 3° für Mo-C-O, sonst bei 1° .

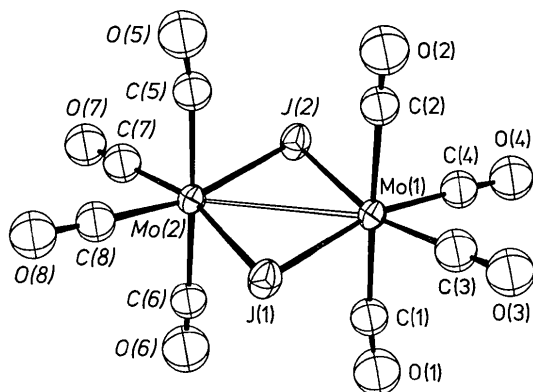


Fig. 1. Perspektivische Darstellung des $[(\text{OC})_4\text{MoJ}]_2$ -Moleküls. Atombezeichnung für Molekül I in gerader Schrift, für Molekül II kursiv. Beide Moleküle sind exakt zentrosymmetrisch. Die ganze Abbildung basiert auf den Werten von Molekül I, d.h. auch die thermischen Schwingungsellipsoide sind nur für dieses Molekül wiedergegeben. Die Ellipsoidgröße umschreibt den Ort, in dem sich der Atommittelpunkt mit 50% Wahrscheinlichkeit aufhält.

Molekül I		Molekül II	
Mo(1)–Mo(1')	3,164 (5)	Mo(2)–Mo(2')	3,163 (5)
Mo(1)–J(1)	2,774 (3)	Mo(2)–J(2)	2,776 (3)
Mo(1)–J(1')	2,775 (3)	Mo(2)–J(2')	2,776 (3)
J(1)···J(1')	4,558 (4)	J(2)···J(2')	4,562 (4)
Mo(1)–C(1)	2,02 (4)	Mo(2)–C(5)	2,03 (3)
Mo(1)–C(2)	2,01 (4)	Mo(2)–C(6)	2,03 (3)
Mo(1)–C(3)	1,99 (3)	Mo(2)–C(7)	1,98 (3)
Mo(1)–C(4)	1,99 (3)	Mo(2)–C(8)	1,99 (3)
C(1)–O(1)	1,16 (4)	C(5)–O(5)	1,15 (4)
C(2)–O(2)	1,16 (4)	C(6)–O(6)	1,15 (4)
C(3)–O(3)	1,17 (4)	C(7)–O(7)	1,17 (4)
C(4)–O(4)	1,17 (4)	C(8)–O(8)	1,15 (4)
E —C(3)	–0,20 (3)	E —C(7)	–0,07 (3)
E —C(4)	0,18 (3)	E —C(8)	0,14 (3)
E —O(3)	–0,36 (3)	E —O(7)	–0,12 (3)
E —O(4)	0,31 (3)	E —O(8)	0,22 (3)

Tabelle 4 (Fort.)

Mo(1)–J(1)–Mo(1')	69,54 (8)	Mo(2)–J(2)–Mo(2')	69,47 (8)
J(1)–Mo(1)–J(1')	110,46 (8)	J(2)–Mo(2)–J(2')	110,53 (8)
J(1)–Mo(1)–C(1)	87,3	J(2)–Mo(2)–C(5)	87,8
J(1)–Mo(1)–C(2)	93,1	J(2)–Mo(2)–C(6)	93,1
J(1)–Mo(1)–C(3)	83,8	J(2)–Mo(2)–C(7)	81,9
J(1)–Mo(1)–C(4)	165,3	J(2)–Mo(2)–C(8)	166,1
J(1')–Mo(1)–C(1)	94,1	J(2')–Mo(2)–C(5)	91,1
J(1')–Mo(1)–C(2)	87,6	J(2')–Mo(2)–C(6)	88,5
J(1')–Mo(1)–C(3)	164,7	J(2')–Mo(2)–C(7)	167,4
J(1')–Mo(1)–C(4)	83,4	J(2')–Mo(2)–C(8)	82,8
C(1)–Mo(1)–C(2)	178,0	C(5)–Mo(2)–C(6)	179,2
C(1)–Mo(1)–C(3)	92,1	C(5)–Mo(2)–C(7)	91,3
C(1)–Mo(1)–C(4)	86,7	C(5)–Mo(2)–C(8)	88,2
C(2)–Mo(1)–C(3)	86,0	C(6)–Mo(2)–C(7)	88,9
C(2)–Mo(1)–C(4)	92,4	C(6)–Mo(2)–C(8)	91,0
C(3)–Mo(1)–C(4)	83,0	C(7)–Mo(2)–C(8)	85,0
Mo(1)–C(1)–O(1)	173,7	Mo(2)–C(5)–O(5)	176,3
Mo(1)–C(2)–O(2)	173,6	Mo(2)–C(6)–O(6)	178,0
Mo(1)–C(3)–O(3)	177,9	Mo(2)–C(7)–O(7)	176,3
Mo(1)–C(4)–O(4)	176,9	Mo(2)–C(8)–O(8)	178,9
Mo(1')–Mo(1)–C(1)	91,2	Mo(2')–Mo(2)–C(5)	89,0
Mo(1')–Mo(1)–C(2)	90,6	Mo(2')–Mo(2)–C(6)	91,4
E —Mo(1)–C(1)	85,7	E —Mo(2)–C(5)	87,9
E —Mo(1)–C(2)	86,4	E —Mo(2)–C(6)	87,1

$[(CO)_4MoJ]_2$ innerhalb der Fehlergrenzen gleich (Mittelwert 1,16 Å) und entsprechen ebenfalls den Werten der im Satz zuvor zitierten Carbonylverbindungen. Die Mo–C-Bindungen der achsialen Carbonylgruppen stehen fast senkrecht auf der 'besten' Ebene durch den $(MoJ)_2$ -Ring und die äquatorialen CO-Gruppen. An ihren C-Atomen scheinen die CO-Gruppen leicht nach aussen geknickt zu sein (vergl. Fig. 1 und Tabelle 4); dies lässt eine schwache gegenseitige Abstoßung der Carbonylgruppen vermuten, obwohl die zugehörigen O...O-Abstände mit 3,4 Å grösser sind als der van der Waals-Abstand von 2,80 Å (Pauling, 1962).

Die Brückenfunktion der Jodatome kann mit derjenigen der Chloratome im $(MoCl_5)_2$ verglichen werden (Sands & Zalkin, 1959). Wenn man annimmt, dass der Kovalenzradius von Jod 0,34 Å grösser ist als der von Chlor (Pauling, 1962), so müssten die Mo–J-Abstände der Brücke 2,87 Å betragen, tatsächlich sind es jedoch nur 2,77 Å. Ausserdem fällt auf, dass der Bindungswinkel am Jod nur 69,5° ausmacht, im Gegensatz zum Mo–Cl–Mo-Winkel von 98,5° im $(MoCl_5)_2$. Diese Abweichungen stehen im Zusammenhang mit dem auffällig kurzen Mo–Mo-Abstand von 3,16 Å [im $(MoCl_5)_2$: 3,83 Å]. Der Abstand ist zwar immer noch grösser als im Metall selbst (2,73 Å; *International Tables for X-ray Crystallography*, 1968), lässt aber den Schluss auf eine Metall–Metall-Wechselwirkung zu, welche den beobachteten Diamagnetismus von $[(Co)_4MoJ]_2$ erklären kann (Schmid, Boese & Welz, 1974). In anderen Molybdän-Verbindungen, in denen eine Mo–Mo-Bindung angenommen wird, liegt der Mo–Mo-Abstand in derselben Grössenordnung (Doedens & Dahl, 1965; Wilson & Shoemaker, 1957). Im $Mo_2(CO)_{10}^{2-}$ -Ion, in welchem keine Brückenatome vorliegen und das somit nur durch eine Mo–Mo-Bindung zusammengehalten werden kann, beträgt der Mo–Mo-Abstand 3,12 Å (Handy, Ruff & Dahl, 1970). Vergleichbar sind auch die Verhältnisse im ebenfalls diamagnetischen α - NbJ_4 , in welchem bei ähnlichen Jodbrücken der Nb–Nb-Abstand 3,31 Å beträgt (Dahl & Wampler, 1962). Durch den kurzen Mo–Mo-Abstand unterscheidet sich das $[(OC)_4MoJ]_2$ vom sonst gleichartig aufgebauten $[(OC)_4MnBr]_2$, welches über zwei Elektronen mehr verfügt und dessen Mn–Mn-Abstand von 3,74 Å auf eine nur schwache Metall–Metall-Wechselwirkung hinweist (Dahl & Wei, 1963).

Im Kristallgitter sind alle Moleküle so gepackt, dass ihre Mo–Mo-Vektoren fast genau parallel sind; diese Vektoren sind um 6,9° gegen die *ac*-Ebene geneigt und entsprechen ungefähr der Richtung [3; -0,3; 1]. Die beiden kristallographisch verschiedenen Moleküle sind um die Richtung der Mo–Mo-Vektoren um 81,2° gegeneinander verdreht. Als Packungsprinzip lässt sich erkennen, dass die C–O-Gruppen und J-Atome eine dichteste Packung anstreben, welche verglichen zu einer dichtesten Kugelpackung jedoch stark gestört ist. Alle intermolekularen Atom-Abstände liegen im Be-

reich der van der Waals-Abstände oder darüber (kleinster Wert: O...O 3,1 Å). Wie Röntgenaufnahmen zeigen, ist die Verbindung $[(OC)_4WJ]_2$ isostrukturell zum $[(OC)_4MoJ]_2$.

Verzeichnis der verwendeten Rechenprogramme

Die Rechnungen wurden an der Telefunken TR 4 des Rechenzentrums der Universität Marburg mit folgenden Programmen durchgeführt: U. Müller, 1971, *CADLP*, Algol-Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten; A. Duisenberg, 1966, Algol-Programm zur Absorptionskorrektur; W. Fischer, Algol-Version des Programms zur Fourier-Synthese von Block & Holden; W. R. Busing, K. O. Martin & H. A. Levy, 1962, *ORFLS*; W. R. Busing, K. O. Martin & H. A. Levy, 1964, *ORFFE*; C. K. Johnson, 1965, *ORTEP*.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit mittels Sachbeihilfen.

Literatur

- ABEL, E. W. & STONE, F. G. A. (1969). *Quart. Rev.* **23**, 325–371.
 ARNESEN, S. P. & SEIP, H. M. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 2711–2727.
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180–182.
 CHAIWASIE, S. & FENN, R. H. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 525–529.
 COTTON, F. A. & WING, R. M. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 314–317.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 DAHL, L. F. & WAMPLER, D. L. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 903–910.
 DAHL, L. F. & WEI, C. -H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 611–616.
 DOEDENS, R. J. & DAHL, L. F. (1965). *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 2576–2581.
 DREW, M. G. B., TOMKINS, I. B. & COLTON, R. (1970). *Aust. J. Chem.* **23**, 2517–2520.
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
 HANDY, L. B., RUFF, J. K. & DAHL, L. F. (1970) *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 7312–7326.
International Tables for X-ray Crystallography (1968). Band III, S. 281. Birmingham: Kynoch Press.
 MAIS, R. H. B., OWSTON, P. G. & THOMPSON, D. T. (1967). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1735–1743.
 PAULING, L. (1962). *Die Natur der chemischen Bindung*, S. 217 und 249. Weinheim: Verlag Chemie.
 SANDS, E. & ZALKIN, A. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 723–726.
 SCHMID, G., BOESE, R. & WELZ, E. (1974). *Chem. Ber.* **108**, 260–264.
 WILSON, F. C. & SHOEMAKER, D. P. (1957). *J. Chem. Phys.* **27**, 809–817.