

From an analysis of the nmr-spectra of betanidin and its trimethyl ester in the light of the new experience with the neobetandin-derivatives it can be concluded that betanidin differs from the neo-series essentially in that it has a dihydropyridin ring. Two alternative formulae (XVI and XVII) are offered as a basis for discussing the structure of betanidin. In any case, betanidin appears to be closely related to the alkaloids.

Organisch-chemisches Institut  
der Universität Zürich

### 78. Kristallstruktur des Benzol-Addukts des 1,2,3,4-Tetramethylcyclobutadien-nickel(II)-chlorids, $(C_8H_{12}, NiCl_2)_2, C_6H_6^1$

von J. D. Dunitz<sup>2)</sup>, H. C. Mez<sup>3)</sup>, O. S. Mills<sup>3)</sup> und H. M. M. Shearer<sup>4)</sup>

(18. I. 62)

Nach den Voraussagen von LONGUET-HIGGINS & ORGEL<sup>5)</sup>, dass die instabile Cyclobutadien-Molekel durch Verbindung mit einem geeigneten Übergangsmetall-Ion stabilisiert werden, und dass insbesondere ein Komplex vom Typ  $C_4H_4NiX_2$  stabil sein könnte, gelang CRIEGEE & SCHROEDER<sup>6)</sup> durch Umsetzung von Dichlortetramethylcyclobuten mit Nickeltriacetyl die Darstellung eines Komplexes der Zusammensetzung  $C_8H_{12}NiCl_2$ . Auf Grund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften wurde diese Substanz von ihnen als der Nickelchlorid-Komplex des Tetramethylcyclobutadiens formuliert. Die Synthese dieser Verbindung schien somit die Krönung einer langen Reihe von erfolglosen Versuchen zur Darstellung von Cyclobutadienderivaten<sup>7)</sup> zu sein, und es erschien uns interessant und wichtig, die Substanz mit RÖNTGEN-Beugungsmethoden zu untersuchen, um Gewissheit über die Struktur und möglichst genaue Kenntnis der molekularen Geometrie im einzelnen zu erhalten.

Herr Prof. CRIEGEE hatte die Güte, uns eine Probe der Substanz zur Verfügung zu stellen, aus der wir Einkristalle der reinen Substanz und eines Benzol-Addukts herstellen konnten. Die einleitende Analyse zeigte, dass die Kristalle des Addukts, von der Zusammensetzung  $(C_8H_{12}NiCl_2)_2, C_6H_6$ , einer RÖNTGEN-Strukturanalyse besser zugänglich sind, und wir haben daher unsere Bemühungen auf diese konzentriert. Unsere Resultate, welche unten eingehend beschrieben sind, bestätigen die Folgerungen von CRIEGEE & SCHROEDER und beweisen den Cyclobutadiencharakter der Verbindung.

<sup>1)</sup> Teile aus H. C. MEZ, Dissertation ETH, Zürich 1961.

<sup>2)</sup> Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

<sup>3)</sup> Chemistry Department, University of Manchester.

<sup>4)</sup> Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich; jetzige Adresse: Durham Colleges Science Laboratories, University of Durham.

<sup>5)</sup> H. C. LONGUET-HIGGINS & L. E. ORGEL, J. chem. Soc. 1956, 1969.

<sup>6)</sup> R. CRIEGEE & G. SCHROEDER, Liebigs Ann. Chem. 623, 1 (1959).

<sup>7)</sup> Eine gute Übersicht über diese Versuche findet sich bei M. AVRAM, C. D. NENITZESCU & E. MARICA, Chem. Ber. 90, 1857 (1957).

1. *Herstellung der Kristalle.* Der Komplex  $C_8H_{12}NiCl_2$  kann aus der Lösung in Chloroform in schönen, fast schwarz glänzenden Nadeln gewonnen werden, welche aber, wie schon CRIEGEE & SCHROEDER<sup>6)</sup> erwähnen, Kristallchloroform enthalten. Beim Stehenlassen an der Luft entweicht dieses in kurzer Zeit, wobei die Kristallflächen ihren Glanz verlieren und eine Umwandlung der Kristalle in ein mikrokristallines Pulver stattfindet, ohne dass die äussere Form verlorenginge. Diese Pseudomorphen liefern bei RÖNTGEN-Bestrahlung Pulverdiagramme, aus denen bisweilen Teilorientierung sichtbar ist.

Durch Kristallisation aus 1:1-Chloroform-Butanol erhält man fast schwarz glänzende Nadeln der lösungsmittelfreien Substanz, welche an der Luft unbeschränkt ohne Anzeichen von Zersetzung aufbewahrt werden können.

Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels aus einer Lösung in Benzol bei 5–10° erhält man violett-schwarze Plättchen, welche beim Stehenlassen an der Luft innert Stunden Kristallbenzol verlieren und sich in mikrokristalline Pseudomorphe der lösungsmittelfreien Form umwandeln. Sie können aber in einer Benzolatmosphäre während einiger Zeit aufbewahrt werden. Für die vorliegende Untersuchung wurden jeweils frisch kristallisierte Proben mit kleinen Mengen Benzol in LINDEMANN-Kapillarröhrchen eingeschlossen. So konnten sie 1–3 Tage aufbewahrt und verwendet werden.

• 2. *Dimensionen der Einheitszellen.* – a)  $C_8H_{12}NiCl_2$ . Lösungsmittelfreie Kristalle: Monokline Nadeln entlang  $b$ .  $a = 16,01$ ,  $b = 8,01$ ,  $c = 16,45$  Å,  $\beta = 111^\circ 5'$ ,  $U = 1968$  Å<sup>3</sup>,  $D_x = 1,58$ ,  $Z = 8$ .

Raumgruppe  $P2_1/n$  ( $C_{2h}^5$ ).

Die asymmetrische Einheit des Kristalls besteht aus 2 Formeleinheiten  $C_8H_{12}NiCl_2$ .

Die Zellkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus Abständen auf Nullschicht-Präzessionsaufnahmen ( $\lambda(CuK\alpha) = 1,542$  Å) berechnet und haben eine Genauigkeit von  $\pm 0,25\%$ <sup>8)</sup>.

b)  $(C_8H_{12}NiCl_2)_2$ ,  $C_6H_6$ . Kristalle des Benzol-Addukts: Rhombenförmige Plättchen, mit  $\{100\}$  als Basisfläche und  $\{001\}$  und  $\{010\}$  als häufigsten Seitenflächen.  $a = 8,311$ ,  $b = 11,944$ ,  $c = 12,715$  Å,  $\beta = 103^\circ 2'$ ,  $U = 1230$  Å<sup>3</sup>,  $D_m = 1,476$ ,  $D_x = 1,495$  (unter Annahme von 4 Formeleinheiten  $C_8H_{12}NiCl_2$  und 2 Einheiten  $C_6H_6$  pro Zelle).

Raumgruppe  $P2_1/c$  ( $C_{2h}^2$ ).

Die Mittelpunkte der Benzolringe müssen in kristallographischen Symmetriezentren liegen.

Die Zellkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus Abständen auf Nullschicht-Präzessionsaufnahmen ( $\lambda(MoK\alpha) = 0,7107$  Å) berechnet und haben eine Genauigkeit von  $\pm 0,15\%$ <sup>8)</sup>.

3. *Intensitätsmessungen.* Für die lösungsmittelfreien Kristalle wurden nur die Intensitäten der  $h0l$ -Reflexe bestimmt; sie wurden durch visuellen Vergleich von Mehrfilm-WEISSENBERG-Aufnahmen ( $MoK\alpha$ -Strahlung) mit einer geeichten Skala geschätzt. Die so erhaltenen Werte wurden durch Anwendung der gebräuchlichen LORENTZ- und Polarisations-Faktoren in relative  $F^2$ -Werte umgerechnet ohne Berücksichtigung der Absorptionsfehler, welche bei dem kleinen Querschnitt ( $60 \times 70$   $\mu$ ) des verwendeten Kristalls vernachlässigbar klein waren ( $\mu(MoK\alpha) = 24,4$  cm<sup>-1</sup>).

Für die Kristalle des Addukts wurden viel umfassendere Intensitätsmessungen durchgeführt. Weil sich die Kristalle selbst nach Einschluss in LINDEMANN-Röhrchen zersetzten, war es nicht möglich, alle Aufnahmen mit demselben Kriställchen zu machen. Es wurde jedoch versucht, nur Kristalle zu verwenden, die einander in Form und Grösse möglichst glichen. Die  $0kl$ ,  $1kl$ ,  $2kl$ ,  $hk0$ ,  $hk1$ ,  $hk2$ ,  $h0l$ ,  $h1l$ ,  $hk\bar{h}$  und  $(h \pm 1)h\bar{h}$  Netzebenen wurden auf der Präzessionskamera mit  $MoK\alpha$ -Strahlung festgehalten, wobei durch die Wahl verschiedener Belichtungszeiten ein Intensitätsbereich von ungefähr 1000:1 erfasst werden konnte. Die Intensitäten wurden auf einem «Double Beam Recording Microdensitometer» der Firma JOYCE, LOEBL & Co. gemessen und die effektiven Belichtungsfaktoren für jeden Film einer bestimmten Schicht durch Vergleich der beobachteten Intensitäten bestimmt. (Diese Faktoren waren wegen des unterschiedlichen Zer-

<sup>8)</sup> Die relativ geringe Genauigkeit der Zellkonstanten ist auf apparative Ungenauigkeiten zurückzuführen, die allein etwa 0,15 % ausmachen. Die Messfehler aus der Kleinste-Quadrate-Rechnung sind dagegen im Fall (a) etwa 0,1% und im Fall (b) etwa 0,01%.

setzungsgrades der Kristalle im allgemeinen verschieden von den Verhältnissen der Belichtungszeiten.) Durch Anwendung der LORENTZ- und Polarisations-Faktoren wurden die Intensitäten in relative  $F^2$ -Werte umgerechnet. Die  $F^2$ -Werte wurden mit Hilfe eines von Herrn Prof. E. HEILBRONNER entwickelten Kleinst-Quadrate-Verfahrens<sup>9)</sup> auf einen gemeinsamen Maßstab gebracht und bei mehrfachen Beobachtungen gemittelt. Von den 906 Reflexen von messbarer Intensität wurden 48 auf drei verschiedenen Netzebenen, 182 auf zwei verschiedenen Netzebenen und 676 nur auf einer Netzebene festgehalten und ausgemessen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht angebracht, einerseits wegen des kleinen Querschnitts der Kristalle und des geringen Absorptionskoeffizienten ( $\mu(\text{MoK}\alpha) = 20,0 \text{ cm}^{-1}$ ), andererseits, weil die Korrektur bei der Anzahl der verwendeten Kristalle doch nur ungenau berechnet werden könnte.

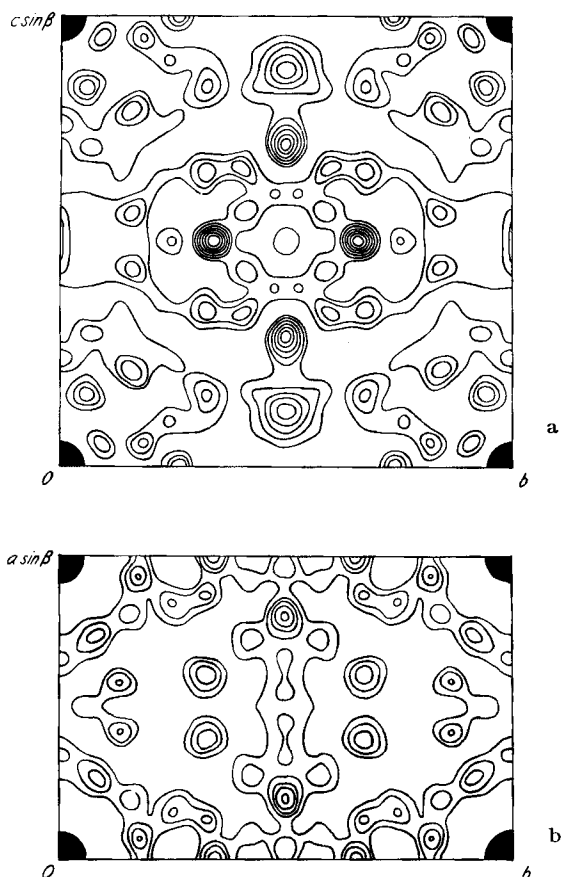


Fig. 1. 1,2,3,4-Tetramethyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorid, Benzol-Addukt

a) PATTERSON-Projektion  $P(v, w)$ ; b) PATTERSON-Projektion  $P(u, v)$

Die Höhenkurven sind in willkürlichen Maßstäben, aber mit gleichen Abständen eingetragen

4. Zweidimensionale Strukturanalyse. – a) Lösungsmittelfreie Kristalle. Es wurde versucht, aus der PATTERSON-Projektion  $P(u, w)$  die Lagen der schweren Atome zu bestimmen, was jedoch wegen der Anwesenheit zweier nicht durch Symmetrie ver-

<sup>9)</sup> E. HEILBRONNER, persönliche Mitteilung.

knüpfter Einheiten  $C_8H_{12}$ ,  $NiCl_2$  misslang. Mehrere mögliche Anordnungen, die verschiedenen Verzerrungen der Ebenengruppe  $\rho gg$  entsprechen, erwiesen sich alle als gleich gut vereinbar mit den Daten, so dass es sehr schwer zu entscheiden ist, welche die richtige ist. Da die Analyse der Addukt-Kristalle viel schneller voranschritt, wurde auf eine weitere Untersuchung der lösungsmittelfreien Modifikation vorläufig verzichtet.

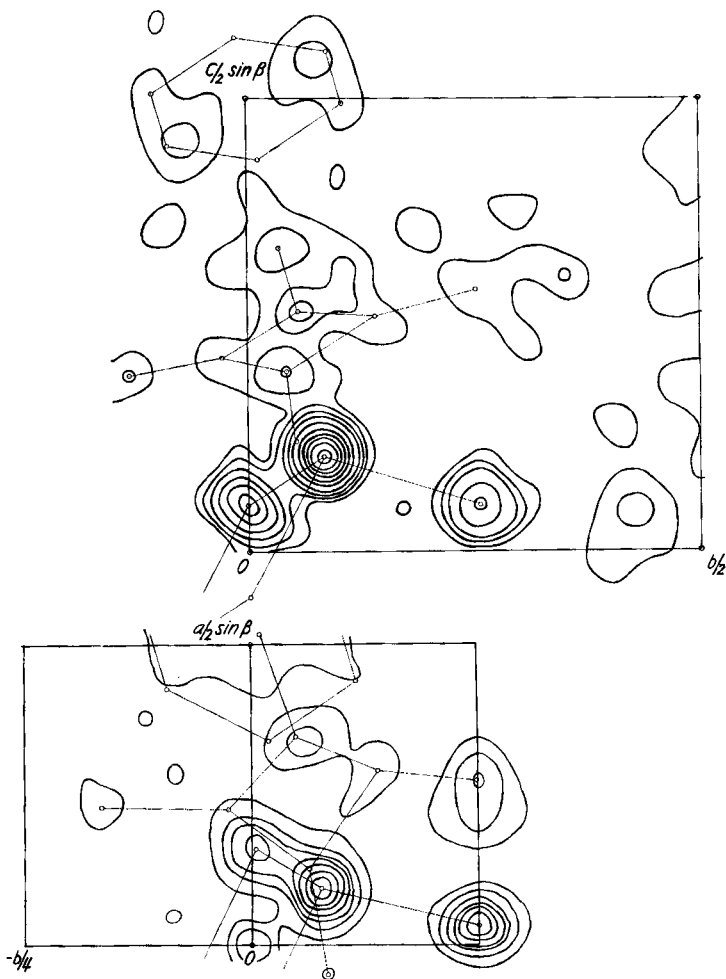


Fig. 2. 1,2,3,4-Tetramethyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorid, Benzol-Addukt. Erste FOURIER-Synthesen auf Grund der Vorzeichen der Beiträge von Ni und Cl

a)  $\rho_1(y, z)$ .      b)  $\rho_1(x, y)$

Die Abstände der Kurven sind willkürlich, aber konstant. Die eingetragenen Atomlagen sind die aus diesen Projektionen gefundenen

b) *Kristalle des Benzol-Addukts.* Die Struktur wurde vorerst in den Projektionen auf (100) und (001) untersucht. Aus den zugespitzten PATTERSON-Synthesen  $P(v, w)$  und  $P(u, v)$  (Fig. 1) konnten ungefähre Koordinaten für die schweren Atome (Ni, Cl)

bestimmt werden. In den ersten FOURIER-Synthesen  $\rho_1(y, z)$  und  $\rho_1(x, y)$  (Fig. 2) mit den Vorzeichen der Beiträge der schweren Atome war die Tetramethylcyclobutadien-Molekel genügend klar dargestellt, um die approximativen Lagen der Kohlenstoffatome zu finden. Die ungefähre Lage und Orientierung der Benzolmolekeln ist auch ersichtlich; die einzelnen Atome sind aber nicht aufgelöst. Bei der Betrachtung der beiden Projektionen wurde klar, dass der Komplex als Dimeres der Form  $C_8H_{12}, Ni_2Cl_4, C_8H_{12}$  vorliegen muss, wobei jedes Ni-Atom drei Cl-Nachbarn hat, von denen zwei mit einem anderen Ni-Atom zur Bildung eines Vierrings geteilt werden. Auf der anderen Seite des Ni-Atoms liegt der Cyclobutadien-Ring.

Die Lagen der C-Atome waren allerdings aus den beiden Projektionen noch keineswegs zuverlässig festgelegt, und es bestand nicht einmal Gewissheit, ob nicht andere Anordnungen mit den sehr ungenauen Darstellungen der Elektronendichte ebenso gut vereinbar seien. Die Verfeinerung durch eine Reihe aufeinanderfolgender Differenzsynthesen führte zu einer befriedigenden Übereinstimmung zwischen den  $F_o$ - und  $F_c$ -Werten. Die  $R$ -Faktoren sanken dabei von 0,24 auf 0,10 für die  $hk0$ -, von 0,21 auf 0,11 für die  $0kl$ - und von 0,26 auf 0,14 für die  $h0l$ -Reflexe, die ebenfalls in die Analyse einbezogen wurden. Obwohl in diesem Stadium die Ungenauigkeit der Lagen der schweren Atome auf 0,01–0,02 Å geschätzt und für die C-Atome des Tetramethylcyclobutadiens ein Fehler von etwa 0,1 Å veranschlagt wurde und obwohl die Benzolmolekeln in der Molekelebene beträchtlich ungeordnet erschienen, konnten an der Richtigkeit der Struktur kaum mehr Zweifel bestehen. Da eine wesentliche Verbesserung der Genauigkeit durch zweidimensionale Methoden nicht mehr zu erwarten war, wurden die dreidimensionalen Daten gesammelt und einer Kleinste-Quadrate-Analyse unterzogen.

5. *Dreidimensionale Verfeinerung der Struktur.* Die Struktur wurde durch eine Kombination von Kleinste-Quadrate-Berechnungen und Differenzsynthesen verfeinert. Hierfür wurden alle Rechnungen auf der MERCURY-Rechenmaschine des Computing Machine Laboratory der University of Manchester unter Verwendung der Programme von MILLS & ROLLETT<sup>10)</sup> ausgeführt.

Das erste Ziel war die Bestätigung des aus der zweidimensionalen Arbeit erhaltenen Modells. Später zeigte sich, dass sich die Daten für eine mehrstufige, eingehendere Analyse eigneten. Während das erste Ziel sehr schnell erreicht war, wurde die weitere Analyse durch die Feststellung kompliziert, dass das Benzol im Kristall ungeordnet vorliegen muss.

Im ersten Stadium der Verfeinerung führten wir daher höchstens drei Lageparameter und einen isotropen Temperaturparameter pro Atom, und einen Gesamtmaßstabfaktor ein, wobei die Änderungen dieser Parameter in einer Reihenfolge berücksichtigt wurden, die etwa ihrer Bedeutung für die Strukturamplituden entsprach. Für diese vereinfachte Behandlung wurde die diagonale Kleinste-Quadrate-Annäherung verwendet. Im ersten Zyklus wurde nur der Maßstabfaktor verfeinert, der sich als auf 1–2% genau geschätzt erwies; im zweiten Zyklus wurden die schweren Atome eingeschlossen, deren Lagen um weniger als 0,02 Å variierten, und in den folgenden Rechnungen wurden auch die leichten Atome verfeinert. Insgesamt wurde die diago-

<sup>10)</sup> O. S. MILLS & J. S. ROLLETT, in *Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Crystal Analysis*, p. 107, Pergamon Press 1961.

nale Kleinste-Quadrate-Rechnung sechsmal durchgeführt, wobei jedesmal die vollen berechneten Verschiebungen angewendet wurden. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome in der dimeren Molekel waren nach der sechsten Rechnung vernachlässigbar klein, während jene des Kristallbenzols oszillierten. Der  $R$ -Faktor war von 16,0% auf 10,3% gesunken. Dieser niedrige Wert legte die Möglichkeit einer weiteren Verfeinerung der Struktur unter besserer Ausnutzung der Daten nahe, so dass die anisotropen Temperaturbewegungen der Atome berücksichtigt wurden. Die Anzahl der in das Modell eingeführten Parameter stieg damit von 57 am Ende des ersten Verfeinerungsstadiums auf 127; das Verhältnis zwischen den Anzahlen der Reflexe und der Parameter sollte aber mit 9:1 immer noch hoch genug sein zur Festlegung der Struktur.

Das Kleinste-Quadrate-Programm für die anisotrope Behandlung berechnet die  $10 \times 10$ -Matrix der normalen Gleichungen, welche die Beziehungen zwischen den Änderungen der drei Lageparameter, der sechs anisotropen thermischen Parameter und des Gesamtmaßstabfaktors wiedergeben. Die Änderung des Maßstabfaktors wurde gesondert aus der  $2 \times 2$ -Matrix berechnet, welche diese Grösse mit dem mittleren Temperaturfaktor in Beziehung bringt, und anschliessend in die  $10 \times 10$ -Matrix eingesetzt, wodurch diese auf  $9 \times 9$  reduziert wurde. Diese reduzierte Matrix wurde dann für jedes Atom gelöst. Die ganzen berechneten Verschiebungen wurden angebracht, und der  $R$ -Faktor fiel nach 4 Rechenzyklen auf 7,4%.

Somit schien die Molekulargeometrie im allgemeinen festzustehen, wie die Konvergenz der Lösungen und die gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden zeigten. Das Modell entsprach im wesentlichen dem endgültigen, wie es weiter unten in Fig. 4 dargestellt ist. Der Cyclobutadien-Ring war eben und fast quadratisch; von den Methylgruppen stand einwandfrei fest, dass sie nicht in der Ebene des Vierrings, sondern auf dessen dem Ni-Atom gegenüberliegenden Seite liegen. Der Ring erschien von der Quadratform schwach verzerrt; je zwei nebeneinanderliegende Bindungen hatten Längen von 1,47 bzw. 1,41 Å. Allerdings lagen diese Längendifferenzen an der Grenze der statistischen Bedeutsamkeit, da die Standardabweichungen der Atomlagen auf dieser Stufe auf 0,02 Å geschätzt wurden; deshalb wurde eine weitere Untersuchung nötig, um die Realität dieser Differenzen abzuklären.

In den oben beschriebenen ersten Stadien benutzten wir in unserem Modell einen einzigen Benzolring in der Benzollage. Beim nun erreichten Stand der Verfeinerung wurde es klar, dass ein solches Modell einer unrichtigen Darstellung der Verhältnisse im Kristall entsprach. Einerseits waren die einzelnen Atomabstände im Ring sehr unterschiedlich (1,43, 1,38 und 1,35 Å), und andererseits waren die berechneten anisotropen thermischen Parameter unwahrscheinlich, da sie enormen Verschiebungen im Ring und, im Falle des einen Atoms, einem nicht reellen Schwingungsellipsoid entsprachen. Daher versuchten wir, die Darstellung der Struktur durch das Modell zu verbessern; eine solche Verbesserung versprach eine Erniedrigung von  $\sum w \cdot \Delta F^2$  und damit auch der Standardabweichungen. Die Differenzsynthese  $D'$  (mit Koeffizienten  $\Delta F' = F_o - F'_c$ ;  $F'_c$  sind die Beiträge der schweren Atome und der Tetramethylcyclobutadien-Molekeln) bestätigte das Vorhandensein des Benzols in der bisher dafür angenommenen Lage, zeigte aber auch dessen Ungeordnetheit durch Verdrehung in der Ringebene (Fig. 3). Zur Nachahmung der beobachteten Elektronendichte wurde

ein Modell mit beinahe vollständiger Unordnung gewählt durch äquidistante Anordnung von 36 C-Atomen mit je  $\frac{1}{6}$  Gewicht auf dem Umfang eines Kreises mit Radius 1,39 Å. Die Lageparameter dieser Atome und der Rest der Struktur wurden festgehalten; verfeinert wurden nur die thermischen Parameter des ungeordneten Benzolrings. Die erreichten Verbesserungen beruhten somit einzig auf einer besseren Darstellung dieser an und für sich uninteressanten Nebenerscheinung. Jeder Rechenzyklus ergab grosse Änderungen in den thermischen Parametern. Diese sind offensichtlich unrichtig berechnet wegen der Vernachlässigung der Wechselwirkungen

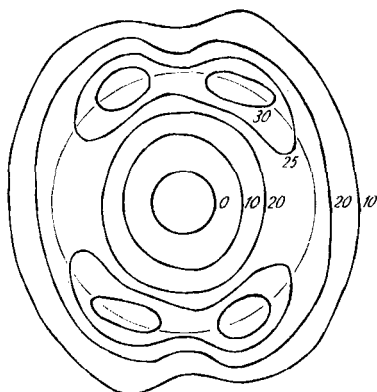


Fig. 3. 1,2,3,4-Tetramethyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorid, Benzol-Addukt. Differenzsynthese  $D'$  in der Ebene des Benzolringes

Der eingezeichnete Kreis hat einen Radius von 1,39 Å. Die Höhe der Elektronendichtekurven ist in 10mal absolutem Maßstab eingetragen

zwischen den Atomen. Bei dreidimensionalen Analysen ist eine solche Vernachlässigung im allgemeinen zulässig, solange keine Unordnung vorliegt. Die Anwendung der vollen berechneten Verschiebungen hätte in unserem Fall zu einer Divergenz der Lösungen geführt. Wird nämlich angenommen, dass eine gegebene Lage von  $N$  Atomen vom Gewicht  $1/N$  besetzt wird, so liefert die Annäherung unter Annahme getrennter Atome Verschiebungen, die den  $N$ -fachen Wert der für ein einzelnes Atom vom Gewicht 1 berechneten haben. Um einer stetigen Konvergenz sicher zu sein, benutzten wir statt des Faktors  $\frac{1}{6}$  erst den Wert  $\frac{1}{10}$  und später, als die Konvergenz genügend fortgeschritten war, den Wert  $\frac{1}{5}$ . Am Ende dieser Behandlung betrug der  $R$ -Faktor 7,2%.

Als Abschluss wurden zwei weitere Kleinste-Quadrate-Zyklen gerechnet, bei denen das Benzolmodell festgehalten und sämtliche anderen Parameter verfeinert wurden. Der endgültige Wert des  $R$ -Faktors ist 6,9%.

Die in dem verwendeten Kleinste-Quadrate-Programm minimalisierte Funktion ist:

$$R_1 = \sum w \cdot \Delta F^2 / \sum w \cdot F^2.$$

Als Gewichtsfunktion wurde verwendet:

$$w = \frac{1}{1 + \frac{F_0^2}{8 \cdot F_{\min}^2}}, \text{ wobei } F_{\min} \text{ im } 10 \times \text{ absoluten Maßstab den Wert 118 hatte.}$$

Die Änderungen des  $R$ -Faktors und der Funktion  $R_1$  nach den verschiedenen Verfeinerungsstadien sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Um eine abschliessende Kontrolle für die Genauigkeit der Verfeinerung zu haben, wurde eine dreidimensionale Differenzsynthese unter Einschluss aller 1194 Reflexe für die ganze asymmetrische Einheit gerechnet. Der Wert dieser Funktion lag zwischen  $\pm 0,6 e/\text{\AA}^3$ . Beim Versuch, diese Synthese unter Zuziehung der Wasserstoffatome

Tabelle 1. Zusammenstellung der Werte des  $R$ -Faktors und der Funktion  $\Sigma \Delta F^2$  in verschiedenen Stadien der Verfeinerung

Stand der Verfeinerung	$R(\%)$	$\Sigma \Delta F^2$
1. Werte aus zweidimensionalen Resultaten . . . . .	16,0	18448
2. Ende der isotropen Verfeinerung . . . . .	10,3	10284
3. Ende der anisotropen Verfeinerung . . . . .	7,4	5048
4. Nach halbempirischer Anpassung des verschmierten Benzolrings mit anisotroper Temperaturbewegung . . . . .	7,2	4782
5. Nach anisotroper Verfeinerung der dimeren Molekel mit festgehaltenem Benzolring . . . . .	6,9	4427

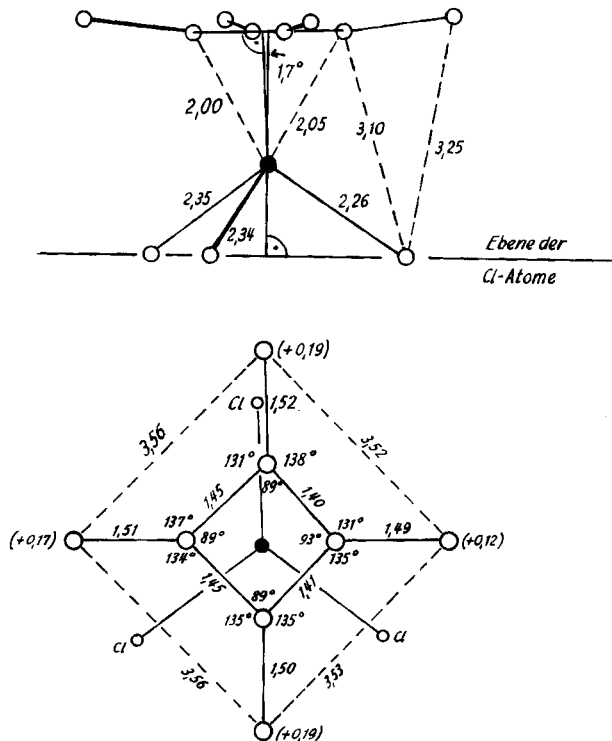


Fig. 4. 1,2,3,4-Tetramethyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorid, Benzol-Addukt. Seitensicht und Projektion der Molekel auf die Ebene des Cyclobutadien-Rings

Winkel und Abstände aus den endgültigen Koordinaten



der Methylgruppen zu interpretieren, liessen sich wirklich für einen Teil derselben befriedigende Lagen finden. Das Gesamtbild vermochte aber nicht zu überzeugen, da andere Maxima von ähnlicher Höhe ( $0,4 e/\text{\AA}^3$ ) auftraten, die keine derartige Interpretation erlaubten. Besser geeignet zur Ermittlung der Wasserstofflagen wäre wohl eine Synthese, die nur Reflexe mit kleinen  $\theta$ -Werten enthielte.

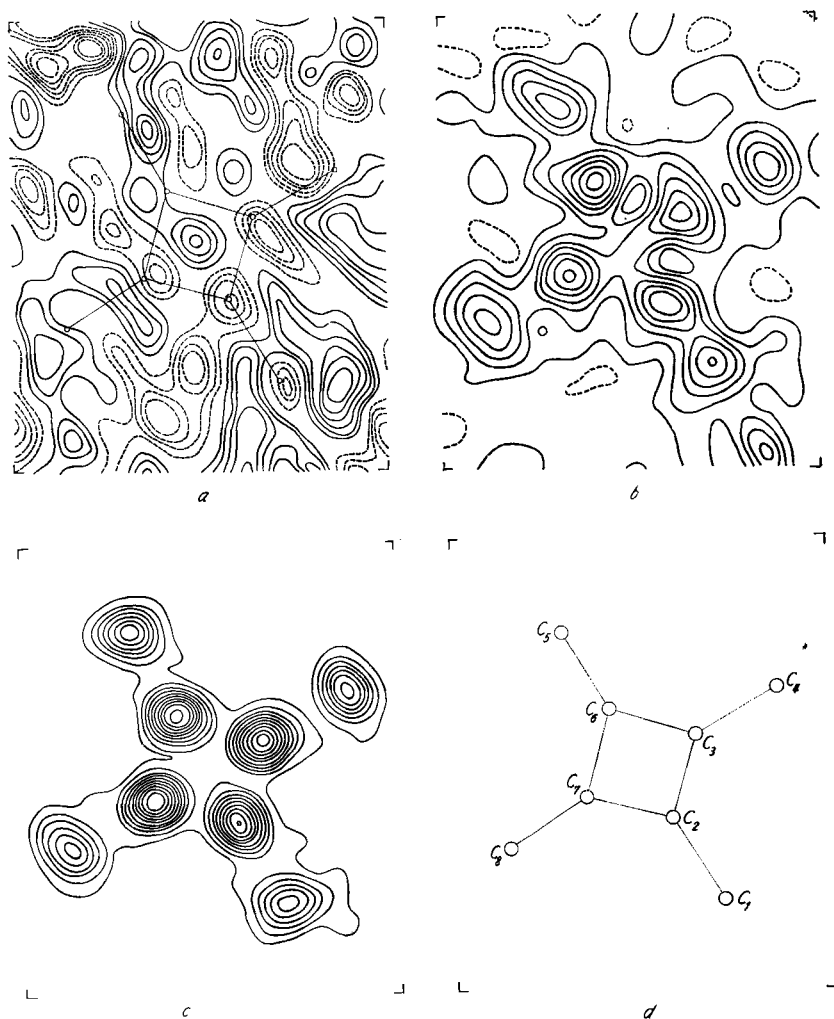


Fig. 5. 1,2,3,4-Tetramethyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorid, Benzol-Addukt

- Differenzsynthese in der Ebene des Cyclobutadien-Rings. Höhenlinien in Abständen von  $0,1 e/\text{\AA}^3$ ; negative Werte gestrichelt.
- FOURIER-Synthese  $F_1$  in der Ebene des Cyclobutadien-Rings, aus den 1194 Reflexen im beobachteten Bereich. Höhenlinien in Abständen von  $1 e/\text{\AA}^3$ ; negative Werte gestrichelt.
- FOURIER-Synthese  $F_2$ , wie  $F_1$ , aber unter Einschluss von 2360 berechneten Reflexen. Höhenlinie 0 weggelassen.
- Erklärende Figur zu a)–c).

Die endgültige molekulare Geometrie aus den Resultaten des letzten Verfeinerungszyklus ist in Fig. 4 wiedergegeben. Wie man sieht, hat der Cyclobutadien-Ring eine «Drachen»-Form mit zwei längeren und zwei kürzeren Bindungen (1,45 bzw. 1,41 Å). Wir entschlossen uns zur Berechnung der Differenzsynthese in der Ebene des Ringes, um zu sehen, ob die Resultate einer derartigen Rechnung, bei der ja die einzelnen Reflexe andere Gewichte erhalten als bei der Kleinste-Quadrate-Methode, mit den nach dieser erhaltenen übereinstimmen. Diese Differenzsynthese ist in Fig. 5 der entsprechenden FOURIER-Synthese gegenübergestellt. Die Verschiebungen der einzelnen Atome sind klein (die grösste beträgt etwa 0,01 Å) und führen zu keiner wesentlichen Änderung der Molekulargeometrie. Von den Resultaten der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung sind sie nicht wesentlich verschieden. Interessant ist die Gegenüberstellung der beiden FOURIER-Synthesen  $F_1$  und  $F_2$  in Fig. 5b und Fig. 5c. Zur Berechnung von  $F_1$  wurden nur die 1194 Reflexe im beobachteten Bereich mit ihren beobachteten Werten verwendet, während in  $F_2$  weitere 2360 Reflexe (bis  $\sin \theta/\lambda = 0,7$ ) mit ihren berechneten Werten eingeschlossen wurden.  $F_1$  zeigt deutlich den Einfluss von Abbrucheffekten und der zu kleinen Zahl von Reflexen, bzw. der nicht erfassten Gebiete des reziproken Raumes.  $F_2$  enthält eine so grosse Zahl berechneter Reflexe, dass es einer  $F_c$ -Synthese sehr ähnlich ist. Immerhin müssten die Fehler von  $F_c$  noch sichtbar sein; die ziemlich flache Differenzsynthese und der niedrige  $R$ -Faktor von 6,9% berechtigen also wohl zu der Aussage, dass es sich bei  $F_2$  um eine «durch berechnete Reflexe vervollständigte FOURIER-Synthese» handelt.

Die endgültigen Koordinaten (mit den dazugehörigen Standardabweichungen) sind in Tabelle 2 angegeben, die Komponenten der anisotropen Temperaturfaktoren in Tabelle 4.

Tabelle 2. 1,2,3,4-Tetramethyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorid, Benzol-Addukt. Koordinaten und deren Standardabweichungen nach der letzten Kleinste-Quadrate-Verfeinerung. Ursprung im Symmetriezentrum

Atom	$10^5 x/a$	$10^5 \sigma(x/a)$	$10^5 y/b$	$10^5 \sigma(y/b)$	$10^5 z/c$	$10^5 \sigma(z/c)$	$10^5 \bar{\sigma}(\text{Å})$
Ni	09859	18	07774	11	10590	10	142
Cl <sub>1</sub>	16223	34	00676	29	-05163	22	306
Cl <sub>2</sub>	02676	58	25396	28	05089	30	400
C <sub>1</sub>	48324	169	05640	144	16616	112	1524
C <sub>2</sub>	32535	155	05171	89	20257	88	1161
C <sub>3</sub>	24177	151	13287	97	24912	78	1137
C <sub>4</sub>	27006	172	25263	96	29045	94	1264
C <sub>5</sub>	-01539	168	03994	120	32272	97	1357
C <sub>6</sub>	12343	146	04819	100	26464	84	1161
C <sub>7</sub>	21261	136	-03343	90	21481	79	1072
C <sub>8</sub>	20879	206	-15819	102	20348	101	1421

Tabelle 3 gibt eine Aufstellung der beobachteten und der mit den endgültigen Koordinaten berechneten Strukturaktoren. Für die Atomformfaktoren wurden für Cl<sup>-</sup> und C die Werte von BERGHUIS *et al.*<sup>11)</sup> und für Ni<sup>2+</sup> diejenigen von THOMAS & UMEDA<sup>12)</sup> verwendet.

<sup>11)</sup> J. BERGHUIS *et al.*, Acta crystallogr. 8, 478 (1955).

<sup>12)</sup> L. H. THOMAS & K. UMEDA, J. chem. Physics 26, 293 (1957).



Tabelle 4. 1,2,3,4-Tetramethyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorid, Benzol-Addukt. Komponenten der anisotropen Temperaturfaktoren nach der letzten Kleinste-Quadrate-Verfeinerung, bezogen auf die Kristallachsen

Atom	$10^5 b_{11}$	$10^5 b_{12}$	$10^5 b_{13}$	$10^5 b_{22}$	$10^5 b_{23}$	$10^5 b_{33}$
Ni	0869	129	269	395	022	347
Cl <sub>1</sub>	0912	119	467	806	191	491
Cl <sub>2</sub>	3022	399	-382	470	019	693
C <sub>1</sub>	1312	654	518	1371	-421	739
C <sub>2</sub>	1280	069	-009	425	-031	477
C <sub>3</sub>	1377	459	382	647	317	287
C <sub>4</sub>	2086	135	318	440	-131	487
C <sub>5</sub>	1523	223	880	844	-114	568
C <sub>6</sub>	1168	722	600	674	333	401
C <sub>7</sub>	0770	366	-122	482	184	380
C <sub>8</sub>	2559	548	-048	529	070	563

Tabelle 5. 1,2,3,4-Tetramethyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorid, Benzol-Addukt

A. Koordinaten  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  und deren Standardabweichungen (in Å) bezogen auf ein orthogonales Achsensystem parallel  $a$ , bzw.  $b$ ,  $c^*$ . Ursprung im Symmetriezentrum

Atom	$x'$	$\sigma(x')$	$y'$	$\sigma(y')$	$z'$	$\sigma(z')$
Ni	+0,516	0,001	+0,929	0,001	+1,312	0,001
Cl <sub>1</sub>	+1,496	0,003	+0,081	0,003	-0,640	0,003
Cl <sub>2</sub>	+0,077	0,005	+3,033	0,003	+0,630	0,004
C <sub>1</sub>	+3,540	0,014	+0,674	0,017	+2,058	0,014
C <sub>2</sub>	+2,123	0,013	+0,618	0,011	+2,509	0,011
C <sub>3</sub>	+1,295	0,012	+1,587	0,012	+3,086	0,010
C <sub>4</sub>	+1,412	0,014	+3,017	0,011	+3,598	0,012
C <sub>5</sub>	-1,053	0,014	+0,477	0,014	+3,998	0,012
C <sub>6</sub>	+0,267	0,012	+0,576	0,012	+3,278	0,011
C <sub>7</sub>	+1,151	0,011	-0,399	0,011	+2,661	0,010
C <sub>8</sub>	+1,152	0,017	-1,889	0,012	+2,521	0,013

B. Koordinaten  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  (in Å) bezogen auf ein orthogonales, molekulares Achsensystem  
Ursprung im Ni-Atom

Atom	$X$	$Y$	$Z$	Atom	$X$	$Y$	$Z$
Ni	0	0	0	C <sub>4</sub>	+2,520	+0,021	+2,010
Cl <sub>1</sub>	-1,178	+1,629	-1,202	C <sub>5</sub>	+0,028	-2,521	+1,877
Cl <sub>2</sub>	+1,918	-0,033	-1,187	C <sub>6</sub>	+0,027	-1,021	+1,735
C <sub>1</sub>	-0,008	+2,468	+1,916	C <sub>7</sub>	-1,020	-0,014	+1,716
C <sub>2</sub>	-0,021	+0,987	+1,771	C <sub>8</sub>	-2,508	-0,029	+1,875
C <sub>3</sub>	+1,014	+0,047	+1,777				

6. Resultate. Aus den in Tabelle 2 angegebenen monoklinen Koordinaten wurden die Koordinaten  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  (in Å) bezüglich eines orthogonalen Achsensystems entlang den  $a$ - und  $b$ - und der reziproken  $c^*$ -Achse berechnet; siehe Tabelle 5A.

Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 angegeben. Die Standardabweichungen der Bindungslängen wurden nach folgender Formel berechnet:

$$\sigma^2(d_{AB}) = l^2(\sigma^2(A_x) + \sigma^2(B_x)) + m^2(\sigma^2(A_y) + \sigma^2(B_y)) + n^2(\sigma^2(A_z) + \sigma^2(B_z)),$$

wobei  $l$ ,  $m$  und  $n$  die Richtungscosinusse von  $A-B$  bezüglich  $a$ ,  $b$ ,  $c^*$  darstellen.

Tabelle 6. 1,2,3,4-Tetramethyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorid, Benzol-Addukt. Bindungslängen und -winkel mit ihren Standardabweichungen

Bindung (*)	$d(\text{Å})$	$\sigma(d)$	Bindung	$d(\text{Å})$	$\sigma(d)$	Bindung	$d(\text{Å})$	$\sigma(d)$
Ni-Cl <sub>1</sub>	2,343	0,003	Ni-C <sub>6</sub>	2,013	0,011	C <sub>7</sub> -C <sub>2</sub>	1,415	0,016
Ni-Cl <sub>1</sub> (2)	2,349	0,003	Ni-C <sub>7</sub>	1,997	0,011	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,488	0,019
Ni-Cl <sub>2</sub>	2,256	0,004	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,399	0,017	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,524	0,016
Ni-C <sub>2</sub>	2,029	0,012	C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	1,455	0,017	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1,507	0,018
Ni-C <sub>3</sub>	2,047	0,011	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	1,454	0,016	C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	1,497	0,016
Winkel*)	$\theta$	Winkel	$\theta$	Winkel	$\theta$			
Cl <sub>1</sub> -Ni-Cl <sub>1</sub> (2)	88,0°	C <sub>7</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	92,7°	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	133,8°			
Cl <sub>1</sub> -Ni-Cl <sub>2</sub>	99,7°	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	138,0°	C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	88,9°			
Cl <sub>2</sub> -Ni-Cl <sub>1</sub> (2)	98,5°	C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	131,5°	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	135,1°			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	131,5°	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	89,5°	C <sub>8</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>2</sub>	134,8°			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	135,5°	C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	136,7°	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>2</sub>	88,9°			
$\sigma(\theta)$ ist für alle Winkel kleiner als 1°.								
*) Der Index (2) bedeutet, dass das betreffende Atom die Koordinaten $(-x, -y, -z)$ hat, also zur anderen Hälfte des dimeren Komplexes gehört.								

Die Standardabweichung eines Winkels  $ABC$  im Bogenmass ist nach CRUICKSHANK & ROBERTSON<sup>13)</sup>:

$$\sigma^2(\theta) = \frac{\sigma^2(A)}{d_{AB}^2} + \frac{\sigma^2(C)}{d_{BC}^2} + \sigma^2(B) \left[ \frac{1}{d_{AB}^2} + \frac{1}{d_{BC}^2} - \frac{2 \cos \theta}{d_{AB} d_{BC}} \right].$$

Da die Standardabweichungen aller Winkel kleiner als 1° sind, wurde auf ihre Wiedergabe verzichtet.

Zur eingehenden Untersuchung der molekularen Geometrie ist es zweckmässig, die Atomlagen auf ein molekulares, orthogonales Koordinatensystem zu beziehen. Wir haben ein System gewählt, dessen Orientierung bezüglich  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  durch folgende Transformation gegeben ist:

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,03217 & 0,98048 & 0,19390 \\ 0,91765 & 0,04824 & -0,39451 \\ 0,39609 & -0,19061 & 0,89820 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$$

Der Nullpunkt des Systems liegt im Ni-Atom;  $Z$  geht durch den Schwerpunkt des Cyclobutadien-Ringes;  $X$  ist senkrecht zu  $Z$  und zur Verbindungslinie Cl<sub>1</sub>-Cl<sub>1</sub>(2);  $Y$  ist senkrecht zu  $X$  und  $Z$ . Die Atomkoordinaten bezüglich dieses Systems sind in Tabelle 5B angegeben und in Fig. 6 graphisch dargestellt.

<sup>13)</sup> D. W. J. CRUICKSHANK & A. P. ROBERTSON, Acta crystallogr. 6, 698 (1953).

Zur Untersuchung der thermischen Anisotropie wurden die Längen und Richtungen der Hauptachsen der einzelnen Schwingungsellipsoide berechnet. Sie sind in Tabelle 7 wiedergegeben, wobei  $l_1, m_1, n_1$  die Richtungscosinusse der Hauptachsen im System  $x', y', z'$  und  $l_2, m_2, n_2$  im System  $X, Y, Z$  darstellen.

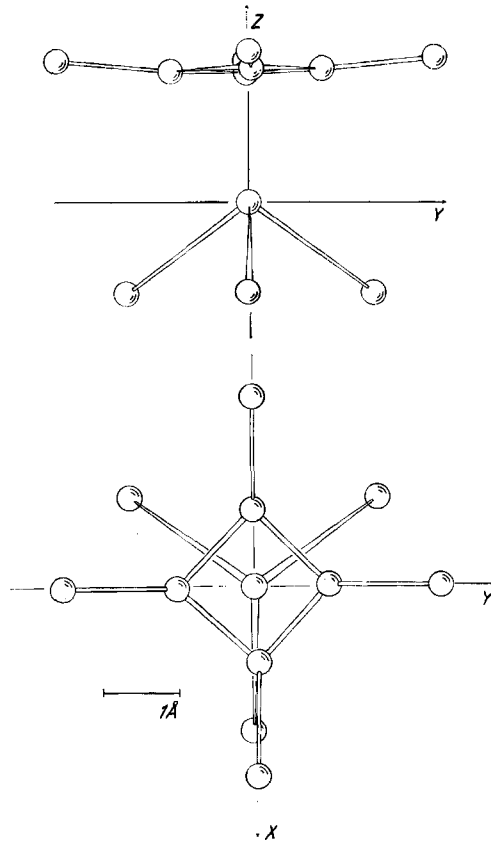


Fig. 6. 1,2,3,4-Tetramethyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorid, Benzol-Addukt. Darstellung der Molekel im molekularen, orthogonalen System  $X, Y, Z$

Die Ebene des Benzolringes hat in den beiden orthogonalen Achsensystemen folgende Gleichungen:

$$0,2548 x' - 0,2069 y' + 0,9446 z' - 6,544 = 0, \quad \text{bzw.}$$

$$0,0115 X + 0,1488 Y - 0,9888 Z + 5,366 = 0.$$

7. *Diskussion.* Die Molekel liegt im Kristall als Dimeres,  $[\text{C}_8\text{H}_{12}, \text{Ni}_2\text{Cl}_4, \text{C}_6\text{H}_6]$ , vor. Jedes Ni-Atom hat auf einer Seite 3 Cl-Nachbarn, von denen zwei mit einem anderen Ni-Atom unter Bildung eines viergliedrigen Rings geteilt werden; auf der anderen Seite liegt der Cyclobutadien-Ring mit den nach aussen abgespreizten Methylgruppen.

Der Ring selbst ist eben; die Abstände der 4 C-Atome von der besten Ebene

$$0,0294 X + 0,0186 Y - 0,9994 Z + 1,7487 = 0$$

liegen zwischen 0,0035 und 0,0037 Å und sind bedeutungslos. Trotz der weitgehenden Verfeinerung der Daten ist aber die Abweichung des Ringes von der Quadratform bestehen geblieben. (Zu erwarten wäre eher eine rechteckige oder quadratische Form des Rings, entsprechend lokalisierten oder nicht lokalisierten Doppelbindungen.)

Tabelle 7. 1,2,3,4-Tetramethyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorid, Benzol-Addukt. Anisotrope Temperaturbewegung der Atome: Achsen der Ellipsoide und deren Richtungscosinusse, A) im System  $x', y', z'$ , B) im System  $X, Y, Z$

Atom	$10^3 \mu$ $B(\text{Å}^2)$		A			B		
			$10^4 l_1$	$10^4 m_1$	$10^4 n_1$	$10^4 l_2$	$10^4 m_2$	$10^4 n_2$
Ni	179	2,53	6914	6869	2240	7392	5792	3441
	163	2,10	-1833	-1330	9740	0526	-5589	8276
	160	2,01	6988	-7145	0340	-6715	5934	4435
Cl <sub>1</sub>	246	4,78	0713	-9476	3116	-8664	-1032	4887
	192	2,91	3051	3181	8976	4958	-0588	8664
	165	2,15	9497	-0311	-3118	-0604	9930	1020
Cl <sub>2</sub>	349	9,61	9447	1037	-3112	0717	9947	0749
	218	3,73	-2774	-2538	-9266	-4374	0988	-8938
	179	2,53	-1751	9617	-2110	8964	-0310	-4422
C <sub>1</sub>	331	8,65	2750	9209	-2763	8582	-4058	-3148
	233	4,29	-3269	-1807	-9276	-3676	0573	-9282
	187	2,76	9042	-3454	-2513	-3583	9122	1983
C <sub>2</sub>	229	4,14	8571	1066	-5040	0344	9905	-1335
	179	2,53	-5060	-0100	-8625	-1933	-1245	-9732
	175	2,42	-0970	9943	0454	9806	-0590	-1872
C <sub>3</sub>	242	4,63	5819	7473	3207	8136	4435	3761
	194	2,97	8119	-5565	-1764	-5537	7878	2692
	132	1,37	-0466	-3631	9306	-1771	-4274	8866
C <sub>4</sub>	268	5,67	9927	1164	-0306	1401	9286	3435
	201	3,19	0814	-4620	8831	-2791	-2960	9135
	169	2,26	-0886	8792	4682	9500	-2236	2179
C <sub>5</sub>	252	5,01	-3551	-9344	-0275	-9329	-3601	0127
	238	4,47	6356	-2629	7259	-0966	2842	9538
	173	2,36	-6855	2403	6872	3468	-8886	2999
C <sub>6</sub>	256	5,17	5022	7648	4035	8443	3386	4156
	159	2,00	7558	-6150	2248	-5351	5752	6185
	156	1,92	-4201	-1921	8869	-0299	-7447	6668
C <sub>7</sub>	201	3,19	6927	6938	-1972	6643	7469	-0350
	198	3,10	-3483	5611	7509	6845	-5887	4295
	121	1,15	-6316	4514	-6303	3001	-3092	-9024
C <sub>8</sub>	314	7,79	9612	2007	-1890	1911	9663	1727
	211	3,51	0648	5020	8624	6615	-2565	7046
	180	2,56	-2680	8413	-4695	7252	-0201	-6882

Eine solche Verzerrung von der Quadrat- zur «Drachen»-Form lässt sich nicht erklären, besonders da die ungefähre Spiegelebene des Vierrings ( $X = 0$ ) nicht mit der ungefähren Spiegelebene des  $\text{Ni}_2\text{Cl}_4$ -Dimeren ( $Y = 0$ ) zusammenfällt, sondern senkrecht zu dieser steht. Die beobachtete Verzerrung ist an der Grenze der Signifikanz, wie ein Vergleich der grössten Differenz zwischen Bindungslängen im Vierring ( $|C_3-C_6| - |C_2-C_3| = 0,056 \text{ Å}$ ) und den Standardabweichungen dieser Längen ( $\sigma =$

0,017 Å) zeigt<sup>14</sup>). Im ganzen scheint es daher durchaus gerechtfertigt, den Cyclobutadien-Ring nicht nur als eben, sondern auch als quadratisch zu bezeichnen.

In der einzigen anderen Cyclobutadien-Verbindung, die bisher röntgenographisch untersucht wurde, im 1,2,3,4-Tetraphenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl,  $[(C_6H_5C_2C_6H_5)_2Fe(CO)_3]$ , ist der Cyclobutadien-Ring jedenfalls, soweit bekannt, eben und quadratisch<sup>15</sup>).

Die Methylgruppen liegen nicht in der Ebene des Rings, sondern sind nach der dem Ni-Atom gegenüberliegenden Seite abgespreizt, wahrscheinlich wegen sterischer Wechselwirkungen mit den Cl-Atomen. Die Abstände der einzelnen Methyl-C-Atome zur Ebene des Vierrings betragen: 0,12 Å für C<sub>1</sub>, 0,17 Å für C<sub>5</sub> und 0,19 Å für C<sub>4</sub> und C<sub>8</sub>. Die Bindungslängen Methyl-Vierring sind untereinander nicht signifikant verschieden; ihr Mittelwert beträgt 1,504 Å.

Der Benzolring liegt einigermaßen parallel zwischen zwei durch Symmetrie parallelen Cyclobutadien-Ringen (Abweichung von der Ebene der Vierringe 7,6°). Er zeigt starke Unordnung durch Drehung in seiner eigenen Ebene. Die kürzesten Abstände der einzelnen C-Atome des Tetramethylcyclobutadiens zum Benzolring sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8. Abstände der Atome des Tetramethylcyclobutadiens zum verschmierten Benzolring

Atom . . . . .	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>
Abstand (in Å)	3,86	3,89	3,70	3,59	3,55	3,50	3,70	3,74

Die Längen der Ni-Cl-Bindungen liegen zwischen den Werten aus kovalenten Radien und Ionenradien (2,20 bzw. 2,50 Å). Während der Unterschied zwischen den beiden Ni-Cl<sub>1</sub>-Bindungen (2,343 und 2,349 Å) unbedeutend ist, ist die Ni-Cl<sub>2</sub>-Bindung erwartungsgemäss deutlich kürzer als diese beiden (2,256 Å). Die Ebene durch die 3 Cl-Atome ist annähernd parallel zur Ebene des Cyclobutadien-Rings; die Abweichung von 1,7° ist kaum signifikant.

Die Winkel der drei Ni-Cl-Bindungen mit der positiven Richtung der Z-Achse sind innerhalb der Messgenauigkeit alle gleich gross und betragen 120° ± 40'. Die Abstände der einzelnen Atome des Vierrings vom Ni-Atom variieren zwischen 1,997 Å (Ni-C<sub>7</sub>) und 2,047 Å (Ni-C<sub>3</sub>); ihre Abweichungen vom Mittelwert 2,022 Å sind nicht signifikant (σ = 0,011 Å).

Die Existenzfähigkeit von Komplexen vom Typus des hier untersuchten wurde von LONGUET-HIGGINS & ORGEL<sup>5</sup>) auf Grund von Molecular-Orbital-Betrachtungen vorausgesagt. Diese Autoren konnten allerdings nicht entscheiden, ob eine Struktur mit 16 oder eine solche mit 18 Valenzelektronen am Ni-Atom stabiler sein würde. Die von uns untersuchte Verbindung besitzt zwar formell eine 16-Elektronenstruktur, wird jedoch durch die Dimerisierung zur 18-Elektronenstruktur. Die Stabilität dieser 18-Elektronenstruktur zeigt sich durch die Assoziation des Komplexes in Chloroform<sup>6</sup>) und anderen unpolaren Lösungsmitteln und durch die Bildung einer Additions-

<sup>14</sup>) Nach R. A. SPARKS, Dissertation University of California, Los Angeles 1958, p. 44, 121, sind die Standardabweichungen aus der diagonalen Kleinste-Quadrate-Rechnung zu klein. Deshalb müssen die Grenzen der Signifikanz etwas weiter angesetzt werden.

<sup>15</sup>) R. P. DODGE & V. SHOEMAKER, Nature 186, 798 (1960).

<sup>16</sup>) R. CRIEGEE, persönliche Mitteilung.



verbindung mit Triphenylphosphin<sup>16</sup>). Während die dissoziierte wässrige Lösung hellblutrot ist, sind die assoziierten Lösungen in unpolaren Medien, ebenso wie die Kristalle, tiefviolett gefärbt.

Die thermischen Parameter (Tabelle 7) wurden einer eingehenden Analyse unterzogen.

Das Ni-Atom zeigt nur sehr geringe thermische Anisotropie ( $B_1:B_2:B_3 = 1,26:1,04:1,00$ ), weshalb die Annahme berechtigt ist, dass die dimere Molekel als Ganzes keine wesentlichen anisotropen Bewegungen ausführt, und dass auch die Gitterschwingungen annähernd isotrop sind. Ausserdem ist die Kleinheit der Anisotropie ein Hinweis, dass die Vernachlässigung der Absorptionskorrekturen nicht zu grossen systematischen Fehlern in den thermischen Parametern geführt hat. Nach diesen Feststellungen können die Anisotropien der anderen Atome darauf geprüft werden, ob sie einem physikalisch vernünftigen Modell entsprechen.

Das Cl<sub>2</sub>-Atom weist die weitaus grösste thermische Anisotropie auf ( $B_1:B_2:B_3 = 3,8:1,5:1,0$ ), weshalb die Bestimmung der Hauptsachenrichtungen ziemlich zuverlässig ist. Die  $B_{max}$ -Richtung bildet mit der Bindung Ni-Cl<sub>2</sub> einen Winkel von 89,6°, steht also senkrecht zu dieser. Dies Ergebnis entspricht vollkommen den Erwartungen: Das Atom schwingt am stärksten senkrecht zur Bindung, so dass bei der Schwingung nur die Bindungswinkel deformiert werden, während die Bindungslänge konstant bleibt.

Das Cl<sub>1</sub>-Atom ist bedeutend weniger anisotrop ( $B_1:B_2:B_3 = 2,2:1,4:1,0$ ), weshalb die Bestimmung der Hauptachsenrichtungen nicht so zuverlässig ist, wie beim Cl<sub>2</sub>. Die Resultate sind daher nur qualitativ richtig. Die  $B_{max}$ -Richtung hat einen Winkel von 74,1° zur Ebene des Ni<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Rings und die  $B_{min}$ -Richtung einen solchen von 1,6°. Diese Werte zeigen, dass auch die Cl<sub>1</sub>-Atome im wesentlichen so schwingen, dass die Bindungslängen unverändert bleiben.

Tabelle 9. 1,2,3,4-Tetramethyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorid, Benzol-Addukt. Intra- und intermolekulare Abstände von weniger als 3,7 Å im dimeren Komplex

Atome	$d(\text{Å})$	Atome*	$d(\text{Å})$	Atome	$d(\text{Å})$
Ni-C <sub>1</sub>	3,13	Cl <sub>2</sub> -C <sub>2</sub>	3,26	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	3,52
Ni-C <sub>4</sub>	3,22	Cl <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> (2)	3,43	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	3,56
Ni-C <sub>5</sub>	3,14	Cl <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> (2)	3,24	C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	3,56
Ni-C <sub>8</sub>	3,13	Cl <sub>1</sub> -C <sub>7</sub>	3,35	C <sub>8</sub> -C <sub>1</sub>	3,53
Cl <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	3,10	Cl <sub>1</sub> -C <sub>7</sub> (2)	3,35		
Cl <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	3,25	Cl <sub>1</sub> -C <sub>8</sub>	3,71		
Cl <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	3,44	Cl <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> (2)	3,72		

\*) Der Index (2) bedeutet, dass das betreffende Atom die Koordinaten (-x, -y, -z) hat, also zur anderen Hälfte des dimeren Komplexes gehört.

Die thermischen Parameter der leichten Atome liegen in vernünftigen Grenzen: die einzelnen Komponenten von  $B$  sind 1,15–5,17 Å<sup>2</sup> für die C-Atome im Vierring und 2,26–8,65 Å<sup>2</sup> für die C-Atome der Methylgruppen. Auch die Tatsache, dass die

<sup>17)</sup> K. LONSDALE & J. MILLEDGE, Acta crystallogr. 14, 59 (1961).

Methyl-C-Atome im Durchschnitt stärkere Temperaturbewegungen ausführen als die Atome im Vierring, entspricht den Erwartungen. Eine quantitative Interpretation der Anisotropien ist nicht möglich, da sich die Hauptachsenrichtungen nicht mit genügender Genauigkeit feststellen lassen (vgl. hierzu LONSDALE & MILLEDGE<sup>17</sup>).

Intra- und intermolekulare Abstände bis 3,7 Å sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Die Abstände zwischen benachbarten Dimeren sind alle grösser als 4 Å; einzig der Abstand des Cl<sub>2</sub>-Atoms vom Benzolring ist kürzer (3,69 Å).

Die räumliche Packung ist aus Fig. 7 ersichtlich.

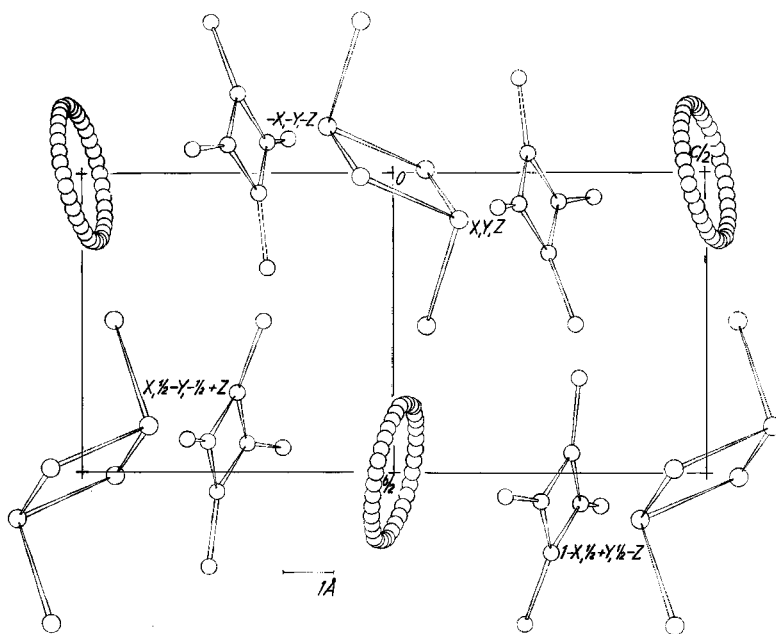


Fig. 7. 1,2,3,4-Tetramethyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorid, Benzol-Addukt. Darstellung der räumlichen Packung in der Projektion entlang  $[100]$

Für die Ausführung dieser Arbeit standen Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG zur Verfügung.

#### SUMMARY

Crystals of 1,2,3,4-tetramethylcyclobutadiene-nickel dichloride,  $C_8H_{12}NiCl_2$ , are monoclinic,  $a = 16,01$ ,  $b = 8,01$ ,  $c = 16,45$  Å;  $\beta = 111^\circ 5'$ ;  $Z = 8$ ; Space group  $P2_1/n$ .

Crystals of the benzene containing solvate,  $2C_8H_{12}NiCl_2 \cdot C_6H_6$ , lose benzene rapidly but are stable for several days when enclosed in glass tubes. The unit cell of the solvate is monoclinic,  $a = 8,311$ ,  $b = 11,944$ ,  $c = 12,715$  Å;  $\beta = 103^\circ 2'$ ; space group  $P2_1/c$ ; it contains 4 molecules of complex plus 2 molecules of benzene. The approximate structure has been derived by standard methods and refined by least-squares analysis to an  $R$  factor of 0,069. The molecule, as it exists in the solvate, is a dimer,  $C_8H_{12}Ni_2Cl_4C_8H_{12}$ . Each Ni atom has on one side the four atoms of the cyclobutadiene ring (Ni-C, 2,00 to 2,05 Å), and on the other side 3 Cl neighbours, two

shared with the second Ni to form a 4-membered ring (Ni–Cl, 2,35 Å) and one unshared (Ni–Cl, 2,26 Å). The cyclobutadiene ring is planar and appears to be square or very nearly so (C–C, 1,40 to 1,45 Å). The methyl groups are displaced outwards (*i.e.* away from the Ni atom) by 0,12 to 0,19 Å, probably as a result of steric interference with the Cl atoms. The benzene rings lie between, and approximately parallel to, pairs of C<sub>8</sub>H<sub>12</sub> groups belonging to different molecules, and undergo a strong rotational disorder in their own planes.

Organisch-Chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich  
Chemistry Department,  
University of Manchester

## 79. Untersuchungen an Nickelchelatkomplexen SCHIFF'scher Basen mit zum Teil anomalem magnetischem Verhalten

von **Werner Ludwig**

(18. I. 62)

**I. Einleitung.** – Der Übergang einer Reihe als Festkörper diamagnetischer Ni<sup>II</sup>-Komplexe in paramagnetische Formen beim Lösen in basischen, selbst zur Koordination befähigten Lösungsmitteln ist schon seit längerer Zeit bekannt und war verständlich unter der Annahme einer Bildung von oktaedrischen Komplexen durch Addition von zwei weiteren Liganden. In einer Anzahl solcher Fälle sind auch derartige Addukte in Substanz isoliert worden, wenn auch die Stöchiometrie nicht immer unter diesen Gesichtspunkten verständlich war. Es seien etwa die von BASOLO & MATOUSH<sup>1)</sup> untersuchten Pyridinaddukte von Salicylaldimin- und verwandten Komplexen erwähnt. Ein auch in Lösung leicht untersuchbares Beispiel für die Addition eines bidentaten Liganden, mit welcher ein Stellungswechsel der ursprünglichen Liganden verknüpft ist, wurde im Zusammenhang mit vorliegender Arbeit beobachtet:

Der rote diamagnetische Acetylacetonimin-Ni<sup>II</sup>-Komplex addiert etwa in benzolischer Lösung 1 Mol. Acetylaceton unter Bildung des grünen oktaedrischen Komplexes, der bei einem Acetylacetonüberschuss auskristallisiert und rein erhalten werden konnte. Seine Stabilitätskonstante ist von der Grössenordnung 100 und die Gleichgewichtseinstellung sehr rasch, so dass bei allmählicher Acetylacetonzugabe die Farbe der Lösung von rot über braun nach grün wechselt, die für den planaren Komplex im Singulettgrundzustand charakteristische Absorptionsbande bei 552 m $\mu$  verschwindet und ein dem Triplettgrundzustand entsprechendes Maximum bei 640 m $\mu$  entsteht. Bei genügend tiefer Temperatur ist Acetylaceton imstande, eine annähernde sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>-Hybridisierung zu erzwingen. Erwärmen der Lösung führt bei einem nicht zu grossen Acetylacetonüberschuss jedoch zur Dissoziation und zunehmender Rückbildung des planaren Komplexes und damit zur Abnahme des Paramagnetismus mit steigender Temperatur. Eine Eliminierung der SCHIFF'schen Base durch Acetylacetonsubstitu-

<sup>1)</sup> F. BASOLO & W. R. MATOUSH, J. Amer. chem. Soc. 75, 5663 (1953).