

KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR DES DIIMIN-KOMPLEXES $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2 \cdot 2THF$

G. HUTTNER*, W. GARTZKE und K. ALLINGER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München, 8 München 2, Arcisstr. 21 (B.R.D.)

(Eingegangen den 9. Dezember 1974)

Summary

The complex μ -diiminobis(pentacarbonylchromium) crystallizes from THF solutions as red crystals, which are only stable under THF vapour and decompose to an amorphous solid on reduction of the THF partial pressure.

X-ray diffraction data were obtained for the crystals at -40°C . They belong to the triclinic space group $P\bar{1}$ and contain two molecules per unit cell. Structure analysis (1310 independent non-zero structure factors, $R_1 = 0.068$) shows that the crystals consist of $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2 \cdot 2 THF$. Two pentacarbonylchromium moieties are bridged by a diimino ligand, and each proton of the diimino ligand forms a hydrogen bridge with a THF oxygen atom. Because of crystallographic symmetry the diimino ligand has *trans* configuration. The N—N distance is a mean 125 pm and the Cr—N bond lengths are a mean 208 pm.

Zusammenfassung

Der Komplex μ -Diimin-bis(pentacarbonylchrom) kristallisiert aus THF-Lösungen in Form roter Kristalle, die nur unter THF-Dampfdruck beständig sind. Die Kristalle gehören der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ an; sie enthalten zwei Moleküle in der Elementarzelle. Röntgenbeugungsdaten für die roten Kristalle, die bei Erniedrigung des THF-Partialdrucks zu amorphen Festkörpern zerfallen, wurden bei -40° gesammelt. Nach der Strukturanalyse (1310 unabhängige, von Null verschiedene Strukturfaktoren, $R_1 = 0.068$) bestehen die Kristalle aus Assoziaten der Zusammensetzung $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2 \cdot 2THF$. Die beiden Pentacarbonylchrom-Einheiten werden durch einen Diimin-Liganden verbrückt. Die Protonen des Diimins bilden Wasserstoffbrücken zu je einem THF-Sauerstoffatom. Aufgrund kristallographischer Inversionssymmetrie liegt der Diimin-Ligand in der *trans*-Konfiguration vor. Der N—N-Abstand beträgt im Mittel 125 pm, die Cr—N-Bindungslängen haben einen Mittelwert von 208 pm.

O(2)	19(4)	96(14)	384(47)	-13(6)	33(11)	54(21)	37(5)	124(16)	160(33)	10(7)	16(10)	-73(18)
O(3)	28(4)	104(14)	218(39)	2(6)	22(10)	-6(19)	24(4)	122(16)	397(48)	0(7)	7(12)	99(23)
O(4)	23(4)	101(16)	321(43)	-5(6)	-4(11)	62(20)	41(6)	142(18)	197(39)	15(8)	10(12)	-49(21)
O(5)	87(6)	125(16)	213(38)	14(7)	8(11)	-54(20)	11(3)	103(13)	320(41)	0(6)	25(10)	18(18)
O(10)	42(6)	66(12)	241(36)	-6(6)	9(11)	0(17)	36(6)	82(13)	308(41)	-3(6)	2(11)	-3(18)
C(20)	54(10)	63(18)	301(60)	-11(10)	8(19)	41(27)	35(8)	87(22)	564(102)	13(10)	10(23)	-76(37)
C(30)	31(6)	101(23)	470(85)	-19(10)	23(20)	-40(34)	44(9)	128(27)	398(81)	-8(13)	13(22)	-3(36)
C(40)	34(7)	103(21)	225(54)	4(9)	-8(16)	-30(26)	47(10)	151(28)	385(83)	-48(14)	49(24)	-55(39)
C(50)	31(7)	103(21)	273(67)	12(9)	3(16)	-2(27)	48(9)	98(21)	201(60)	-21(11)	29(19)	63(29)

Molekül 1

Molekül 2

Atom	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

c. Lageparameter der Wasserstoffatome^c

H(N)	0.458	-0.120	-0.023	-0.037	-0.122	0.008
H ¹ (C(20))	0.357	-0.349	0.113	-0.051	-0.406	-0.318
H ² (C(20))	0.419	-0.455	0.074	-0.092	-0.271	-0.408
H ¹ (C(30))	0.279	-0.450	-0.181	-0.152	-0.534	-0.442
H ² (C(30))	0.331	-0.586	-0.176	-0.196	-0.395	-0.504
H ¹ (C(40))	0.327	-0.384	-0.480	-0.215	-0.539	-0.163
H ² (C(40))	0.366	-0.534	-0.501	-0.244	-0.382	-0.196
H ¹ (C(50))	0.449	-0.294	-0.397	-0.117	-0.416	0.085
H ² (C(50))	0.475	-0.436	-0.286	-0.169	-0.313	0.123

^a Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle. ^b Die Temperaturfaktoren sind definiert durch den Ausdruck: $T = \exp[-(h^2b_{11} + k^2b_{22} + l^2b_{33} + 2hkb_{12} + 2hklb_{23} + 2klb_{33})]$. ^c Für die H-Atome wurde der isotrope Temperaturfaktor $B = 5 \times 10^3 \text{ pm}^2$ gesetzt.

Einleitung

Im Gegensatz zu den thermisch (meta)stabilen organischen Azoverbindungen ist ihr Grundkörper, das Diimin N_2H_2 , äusserst thermolabil [1]. Deshalb konnten seine Struktur und seine Eigenschaften bisher nur unzureichend untersucht werden. Obwohl das freie Diimin nach einer von Wiberg et al. gefundenen Darstellungsmethode seit 1972 in grösseren Mengen isolierbar ist [2], erschwert seine im festen Zustand bereits bei -180° einsetzende Thermolyse detailliertere Strukturuntersuchungen erheblich [3]. Die kristallinen Übergangsmetallderivate des Diimins, die erstmals von Sellmann et al. dargestellt wurden, sind dagegen für eine Röntgenbeugungsanalyse hinreichend stabil [4]. Mit der Strukturanalyse des Komplexes $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2 \cdot 2THF$ sollte die Existenz von Diimin erstmals röntgenographisch nachgewiesen und gesicherte Strukturparameter dieses auch im Hinblick auf die N_2 -Fixierung bedeutsamen Moleküls bestimmt werden. Eine vorläufige Mitteilung über die Struktur von $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2 \cdot 2THF$ enthält [5].

Resultate

Kristalldaten

μ -Diimin-bis(pentacarbonylchrom) $\cdot 2THF$, $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2 \cdot 2THF$ (I), kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit a 1903(2), b 1027(1), c 637(1) pm, α $97.3(1)^\circ$, β $97.9(1)^\circ$ und γ $95.9(1)^\circ$. V 1.214(6) nm³, Z 2, d_{ber} 1.528(5) g cm⁻³, F_{000} 568, Absorptionskoeffizient für Mo- K_α -Strahlung: μ 9.9 cm⁻¹.

Die Gitterkonstanten wurden aus Präzessionsaufnahmen verschiedener Einkristalle von I erhalten (Mo- K_α ; λ 71.069 pm).

Sammeln der Messdaten

Einer THF-feuchten Kristallprobe von I wurden mehrere Kristalle entnommen und unter THF-gesättigtem Stickstoff in Mark-Röhrchen eingeschmolzen. Die dunkelroten Kristalle von I wandeln sich bei Verringerung des THF-Partialdrucks unter Erhaltung des äusseren Habitus in solvatfreies μ -Diimin-bis(pentacarbonylchrom) um, das jedoch röntgenamorph ist.

Auf einer Präzessionskamera wurden die einzelnen Kristalle auf ihre Eignung für eine Röntgenstrukturanalyse untersucht. Ein brauchbarer Einkristall von I wurde auf einem Weissenberg-Diffraktometer (Fa. Stoe) im Bereich $0 < \sin \vartheta/\lambda \leq 0.7$ in den Schichten hkn mit $0 \leq n \leq 6$ vermessen. Bei allen Messungen wurden die Kristalle mit Hilfe einer N_2 -Kühlapparatur auf einer Temperatur von $-40 \pm 5^\circ$ gehalten.

Die Intensitäten aller Reflexe, deren Betrag grösser war als ihre dreifache Standardabweichung, wurden in Strukturfaktoren umgerechnet (Lorentz- und Polarisationskorrektur, keine Absorptionskorrektur). Das Resultat waren 1310 unabhängige, von Null verschiedene Strukturfaktoren, die die Grundlage dieser Strukturanalyse bilden.

Strukturanalyse und Verfeinerung

Die Struktur von I wurde mit der konventionellen Patterson-Fourier-Technik gelöst und das gefundene Näherungsmodell nach der Methode der

kleinsten Quadrate erst isotrop, später vollständig anisotrop bis zu einem Übereinstimmungsfaktor von R_1 0.068 verfeinert. Alle Wasserstoffatome konnten in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden, ihre Lage- und Schwingungsparameter wurden jedoch nicht mitverfeinert. Die Strukturparameter wurden mit dem Gewicht $w^2 = 1/(0.055 \times F_0 + 1.8)$ in die Rechnungen eingesetzt, was einen hinreichend konstanten Wert für $|w^2 \times \Delta F|$ im gesamten Bereich von F_0 ergab. Die Restelektronendichte lag zwischen -400 und 500 e nm^{-3} . Die Streufaktorkurven für alle Atome wurden einer Arbeit von Hanson et al. entnommen [6]. Rechnungen und Zeichnungen wurden an einem Telefunken TR 440-Rechner mit dem Programmsystem TUMXR aus dem eigenen Arbeitskreis durchgeführt.

Ergebnisse

Tabelle 1 enthält die Atomparameter, Tabelle 2 Bindungslängen und Bindungswinkel. Fig. 1 zeigt eine Ansicht der beiden voneinander unabhängigen solvatisierten Komplexmoleküle und gibt über die Benennung der einzelnen Atome der asymmetrischen Einheit Aufschluss. Fig. 2 veranschaulicht die Packung der Komplex- und Solvatmoleküle im Kristallgitter.

TABELLE 2

DIE WICHTIGSTEN INNER- UND INTERMOLEKULAREN ABSTÄNDE UND WINKEL^a

Abstände (pm)	Molekül 1	Molekül 2	Winkel (°)	Molekül 1	Molekül 2
N—N*	123.3(22)	126.7(25)	Cr—N—N*	130.4(3)	130.6(4)
Cr—N	208.0(13)	207.2(12)	C(1)—Cr—N	175.4(6)	177.1(6)
Cr—C(1)	186.6(17)	185.4(16)	C(1)—Cr—C(2)	86.8(7)	88.5(7)
Cr—C(2)	195.5(22)	191.9(16)	C(1)—Cr—C(3)	89.2(6)	88.2(7)
Cr—C(3)	192.2(14)	188.6(19)	C(1)—Cr—C(4)	87.7(7)	89.5(7)
Cr—C(4)	191.8(19)	191.0(17)	C(1)—Cr—C(5)	90.7(6)	87.2(7)
Cr—C(5)	190.0(16)	187.0(15)	C(2)—Cr—C(3)	94.2(6)	88.4(7)
C(1)—O(1)	114.7(19)	113.2(19)	C(2)—Cr—C(4)	174.5(7)	177.8(7)
C(2)—O(2)	113.8(20)	112.8(18)	C(2)—Cr—C(5)	90.3(7)	90.1(6)
C(3)—O(3)	114.2(16)	116.0(19)	C(3)—Cr—C(4)	86.4(7)	90.8(7)
C(4)—O(4)	114.8(18)	113.1(19)	C(3)—Cr—C(5)	175.4(7)	175.1(7)
C(5)—O(5)	116.5(18)	117.2(16)	C(4)—Cr—C(5)	89.0(7)	90.6(6)
N—O(10)	291.0(16)	288.0(19)	Cr—C(1)—O(1)	178.2(14)	178.6(14)
O(10)—C(20)	139.4(21)	143.4(26)	Cr—C(2)—O(2)	177.2(15)	179.4(15)
O(10)—C(50)	139.1(21)	144.5(21)	Cr—C(3)—O(3)	177.3(12)	174.3(15)
C(20)—C(30)	151.2(29)	145.3(30)	Cr—C(4)—O(4)	171.9(15)	176.4(16)
C(30)—C(40)	156.8(31)	151.0(32)	Cr—C(5)—O(5)	175.5(13)	170.9(13)
C(40)—C(50)	153.2(27)	150.6(30)	O(10)—C(20)—C(30)	106.6(16)	109.2(20)
			O(10)—C(50)—C(40)	105.7(16)	102.8(15)
			C(20)—C(30)—C(40)	104.4(15)	104.3(19)
			C(50)—C(40)—C(30)	100.8(14)	107.7(17)
			C(20)—O(10)—C(50)	107.4(14)	108.9(15)
			N*—N—O(10)	122.0(4)	122.7(4)
			Cr—N—O(10)	106.8(5)	105.6(6)
			C(2)—Cr—N	88.7(6)	91.2(6)
			C(3)—Cr—N	90.2(5)	89.0(6)
			C(4)—Cr—N	96.8(6)	90.8(6)
			C(5)—Cr—N	90.3(5)	95.7(6)

^a Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

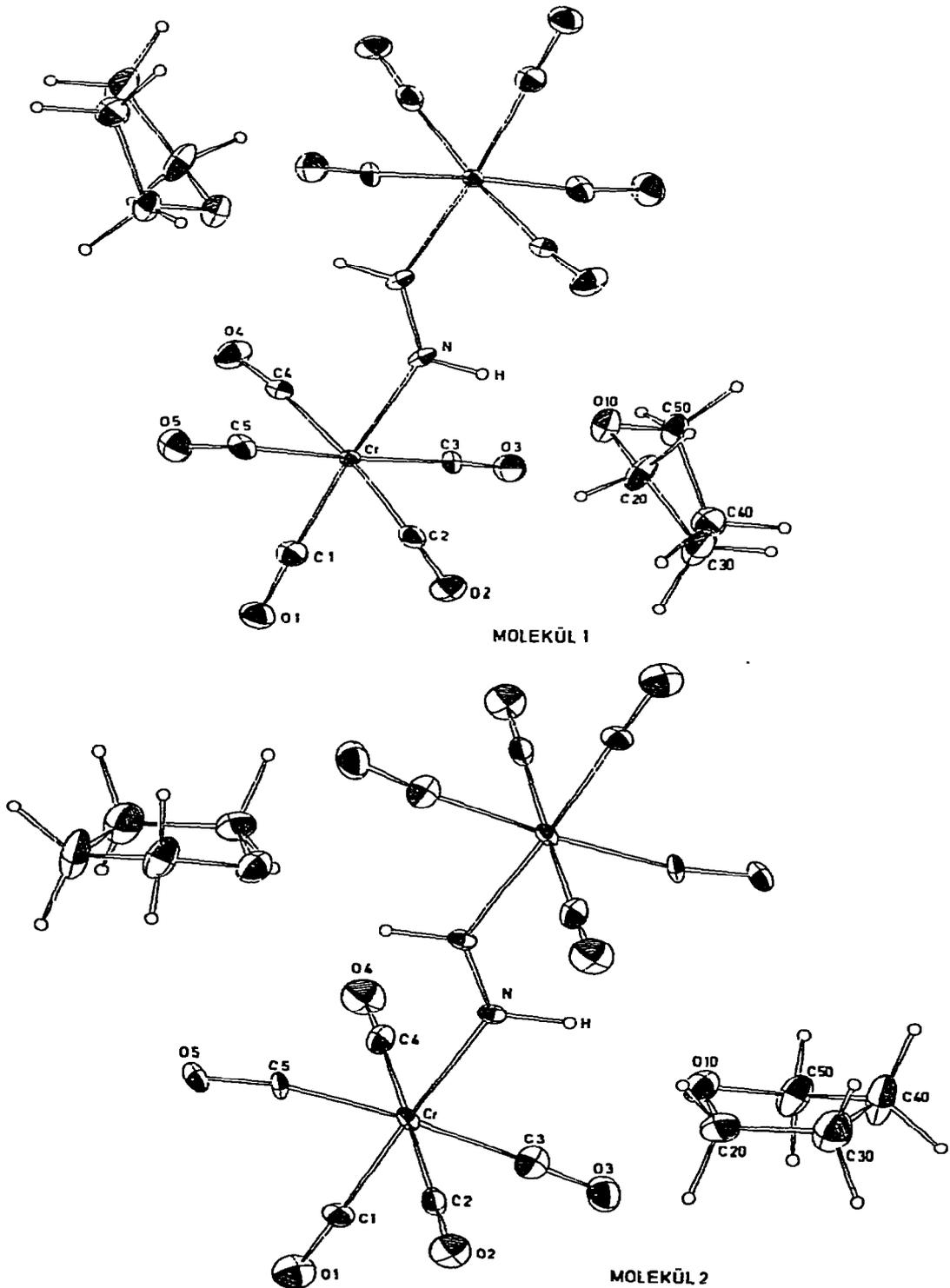


Fig. 1. Ansicht der beiden solvatisierten Komplex-Moleküle und Benennung der einzelnen Atome der asymmetrischen Einheit.

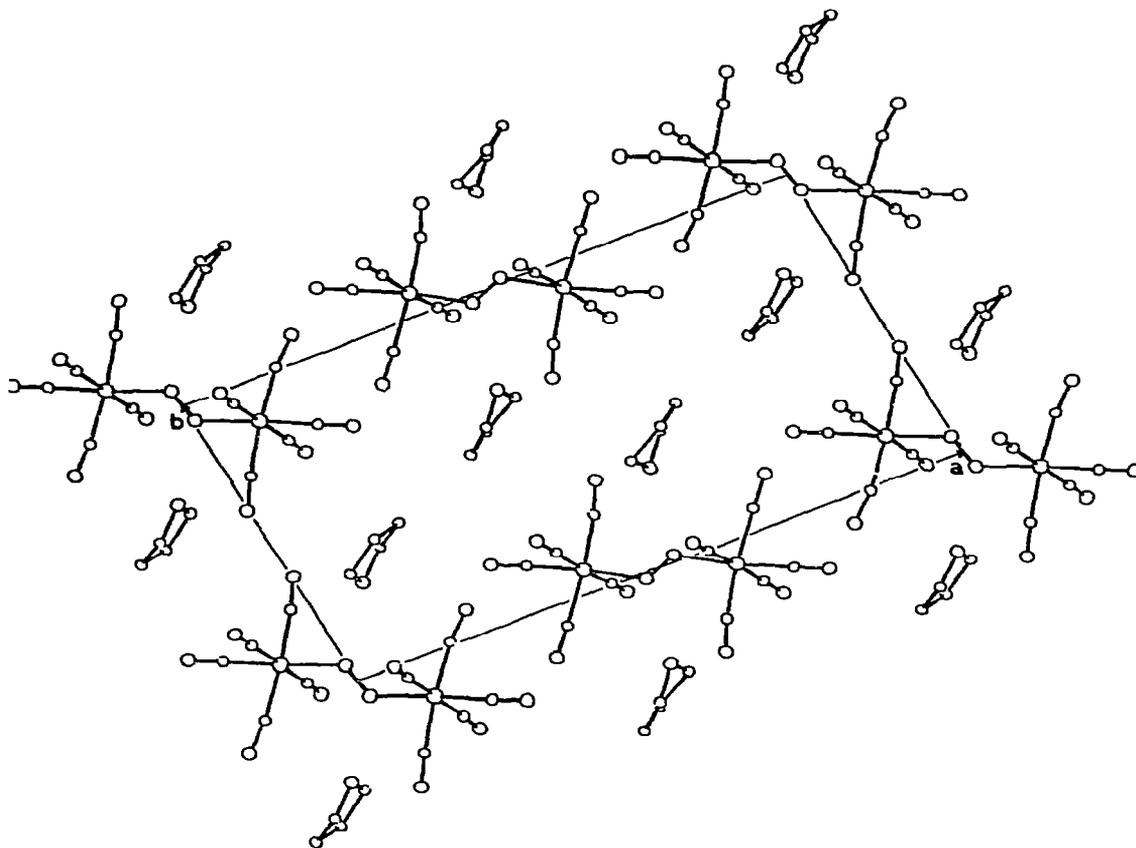


Fig. 2. Die Packung der Komplex- und Solvat-Moleküle im Kristallgitter.

Strukturbeschreibung

Im solvatisierten Komplex μ -Diimin-bis(pentacarbonylchrom) \cdot 2 THF (I) werden zwei Pentacarbonylchrom-Einheiten durch Diimin als Brückenligand stabilisiert. Die beiden voneinander unabhängigen solvatisierten Komplexmoleküle (Molekül 1 und Molekül 2 in Fig. 1) besitzen strenge $C_i(\bar{1})$ -Symmetrie. Die Mitten der N–N-Bindungen der Diimin-Moleküle liegen auf kristallographischen Inversionszentren der Raumgruppe $P\bar{1}$.

Die Diimin-Liganden liegen in der *trans*-Konfiguration vor (Symmetrie $C_{2h}/(2/m)$). Einander entsprechende Bindungslängen und Bindungswinkel stimmen in den beiden Molekülen 1 und 2 im wesentlichen überein (Tabelle 2), dagegen ist die Anordnung der Solvatmoleküle zu den Komplexmolekülen unterschiedlich (Fig. 1).

Die Komplexmoleküle

Infolge der kristallographischen C_i -Symmetrie der μ -Diimin-bis(pentacarbonylchrom)-Moleküle liegen die zwei Stickstoffatome der Diimin-Liganden

mit den beiden Metallatomen der Pentacarbonylchrom-Einheiten in einer Ebene. Die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen besetzen die Donorzentren am *trans*-Diimin. Vorläufige IR-spektroskopische Untersuchungen von Wiberg et al. an freiem Diimin im festen Zustand lassen recht eindeutig die *trans*-Form als die stabile Molekülkonfiguration erwarten [3]. Ebenso zeigen Elektronenbeugungs- und Röntgenstrukturanalysen einiger bekannter Azoverbindungen, dass es sich bei den *trans*-Formen um die thermodynamisch stabilen Molekülformen handelt [7]. Die *cis*-Form wird nur dann als stabile Molekülkonfiguration beobachtet, wenn hinreichend elektronegative Liganden an die Azogruppe gebunden sind, z.B. im Fall von Difluordiimin [8] und Bis(trifluormethyl)diimin [7]. Im Gegensatz zu Ergebnissen semiempirischer Rechnungen an Diimin, die für die *cis*-Form eine um 4.5 bzw. 8.5 kcal/Mol grössere Stabilität gegenüber *trans*-Diimin voraussagten [9,10], lassen LCAO MOSCF-Rechnungen von Wong et al. *trans*-Diimin als die stabilere Molekülkonformation erscheinen [11].

Die N—N-Abstände stimmen für die beiden unabhängigen Moleküle innerhalb der Fehlergrenzen überein, sie betragen 123.2(22) pm für Molekül 1 und 126.7(25) pm für Molekül 2. Ihr Mittelwert von 125 pm entspricht einer N—N-Doppelbindung, wie sie für eine Reihe von Azoverbindungen, in denen eine *trans*-Anordnung der Atomgruppierung X—N=N—X vorliegt, beobachtet wurde, z.B. in Difluordiimin (123.0(10)pm) [8], in Azobenzol (124.3(3)pm) [12], in 4.4'-Dichlorazobenzol (125.2(5)pm) [13] oder in 2.2'-Dichlorazobenzol (125.4(8)pm) [14]. Eine bemerkenswerte Ausnahme bildet das Bis(trimethylsilyl)diimin. Die von Veith und Bärnighausen bestimmte Molekülstruktur lieferte für die zentrosymmetrisch gebauten Moleküle den auffallend kurzen N—N-Abstand von 117.1(7) pm [15]. Quantenmechanische Rechnungen ergaben für die Länge der N—N-Bindung in *trans*-Diimin Werte zwischen 120 und 128 pm*.

Jedes der Wasserstoffatome der Diimin-Liganden bildet eine Brückenbindung zu einem Sauerstoffatom der THF-Solvat-Moleküle. Diese Sauerstoffatome (O(10) in Fig. 1) liegen nicht in der Ebene der Stickstoff- und Chromatome, sondern weichen von ihr um 52 bzw. 57 pm ab. Die N—O (THF)-Abstände betragen 291 in Molekül 1 und 288 pm in Molekül 2; sie liegen in dem Bereich, der für N—H...O-Brückenbindungen zwischen Pyrimidinen und Purinen in Nucleinsäuren erwartet wird [16]. Für die N—N—O (THF)-Winkel ergaben sich in den beiden unabhängigen Molekülen 1 und 2 die Werte 122.0(4) bzw. 122.7(4)°. Da im allgemeinen A—H...B-Wasserstoffbrücken als annähernd linear angesehen werden können [17], dürften die N—N—H-Winkel der Diimin-Liganden nahe bei 120° liegen.

Die Cr—N(sp^2) Abstände in I betragen 208.0(13) pm für Molekül 1 und 207.2(12) pm für Molekül 2. Diese Abstände sind wesentlich kürzer als der Cr—N(sp^3)-Abstand in Tricarbonyl-diäthylentriamin-chrom von 218.5 pm [18], jedoch könnte der Cr—N-Abstand in letztgenannter Verbindung durch Spannungen im Chelatsystem gegenüber einem normalen Cr—N(sp^3)-Abstand verändert sein [19]. Die verhältnismässig kurzen Cr—N(sp^2)-Bindungslängen in I lassen möglicherweise auf einen geringen π -Bindungsanteil der Cr—N-Bindungen schliessen.

* Eine Zusammenfassung entsprechender Werte gibt [11]; auch der von Veith und Bärnighausen, [15], zitierte Wert von 121 pm, den Ahlrichs berechnet hat, fällt in den angegebenen Bereich.

Ein solcher π -Bindungsanteil muss allerdings klein sein, da andernfalls eine beträchtliche Aufweitung des N—N-Abstandes zu erwarten wäre, wie sie etwa in dimeren Nitrosoverbindungen beobachtet wird (*trans*-(O₂NCH₂CH₂NO)₂: $d(\text{N—N}) = 130.4$ pm [20]; *cis*-(C₆H₅NO)₂: $d(\text{N—N}) = 132.3$ pm [21]).

Die Chromatome in I sind annähernd oktaedrisch konfiguriert. In den Pentacarbonylchrom-Einheiten weichen die Winkel zwischen benachbarten Carbonylgruppen nur in einigen Fällen geringfügig von 90° ab. Keine Cr—C(CO)—O(CO)-Gruppierung ist streng linear angeordnet. Mit Ausnahme der Winkel an C(4) in Molekül 1 und C(5) in Molekül 2 betragen die Abweichungen von linearer Anordnung höchstens 5°. Die Winkel Cr—C(4)—O(4) in Molekül 1 und Cr—C(5)—O(5) in Molekül 2 betragen 171.9(15) bzw. 170.9(13)°. Die Sauerstoffatome dieser beiden stärker abgewinkelten Carbonylgruppen weichen Atomen benachbarter Komplex- oder Solvatmoleküle aus. Die mittlere Cr—C(CO)-Bindungslänge in I ist mit 190.0 gegenüber dem entsprechenden Wert in Chromhexacarbonyl (190.9(3) pm) [22] nicht signifikant verändert. Die zu den Stickstoffatomen des Diimins *trans*-ständigen Carbonylgruppen scheinen in beiden unabhängigen Cr(CO)₅-Einheiten etwas fester gebunden zu sein (Mittelwert der äquatorialen Cr—C(CO)-Abstände: 191.0 pm. Mittelwert der zu den Stickstoffatomen *trans*-ständigen Cr—C(CO)-Abstände: 186.0 pm). Der Mittelwert der C(CO)—O(CO)-Bindungslängen in I von 114.6 pm stimmt mit dem für die analogen Bindungen im Cr(CO)₆ gefundenen Mittelwert von 113.7(4) pm innerhalb der Fehlergrenzen überein [22].

Die Solvatmoleküle

Die beiden unabhängigen THF-Solvatmoleküle in I sind nicht eben gebaut, sondern liegen in der energetisch und sterisch begünstigten half-chair-Form vor, die bekanntlich für die Geometrie der THF-Moleküle in der Gasphase charakteristisch ist. Das Sauerstoffatom O(10) liegt in Molekül 1 135 pm, in Molekül 2 250 pm ausserhalb der von den Atomen C(20), C(30), C(40) und C(50) bestimmten besten Ebene. Dadurch sind die von den Atomen C(50), O(10) und C(20) definierten Ebenen gegen die Ausgleichsebenen der Ringkohlenstoffatome um 24 bzw. 35° (Molekül 1 bzw. Molekül 2) abgewinkelt.

Offenbar sind die THF-Moleküle relativ leicht deformierbar. In der Organochrom-Verbindung Li₄Cr₂(CH₃)₈ · 4THF [23] weisen die THF-Solvatmoleküle aufgrund Raumgruppensymmetrie eine streng planare Anordnung der vier Methylengruppen auf; auch das Sauerstoffatom weicht nicht signifikant von dieser Ebene ab. Im oktaedrischen Chromkomplex Dichloro-tris(tetrahydrofuran)-*p*-tolyl-chrom dagegen, der drei THF-Moleküle als Komplexliganden enthält, zeigt kein Ring eine ebene Anordnung. Die Wellung der THF-Liganden wird durch Torsionswinkel zwischen 0.4 und 33.9° (Mittelwert: 21.2°) beschrieben [24].

Die C—C-Bindungslängen in den THF-Molekülen von I betragen im Mittel 151.4 pm. Für den Mittelwert der analogen Bindungen wurde im vorstehend zitierten Chromkomplex der gleiche Wert wie in I gefunden. Gegenüber einer normalen C—C-Einfachbindungslänge (153.7 pm) [25] ist diese mittlere Bindungslänge leicht verkürzt. Der mittlere C—O-Abstand entspricht mit 141.6 pm nahezu dem für gesättigte heterozyklische Verbindungen erwarteten Wert von 142.6 pm [25].

Kristallbau

Im Kristallgitter von I liegen die $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$ -Moleküle in Schichten vor; diese Schichten werden durch parallel dazu verlaufende Schichten von THF-Solvatmolekülen getrennt. Die beschriebene Schichtstruktur (Schichtebenen parallel zur *ac*-Ebene des Kristalls) wird in Fig. 2 deutlich. Die Kristalle sind nur unter dem Dampfdruck des Lösungsmittels THF beständig. Bei Erniedrigung des THF-Partialdrucks entstehen solvatreie Festkörper der Zusammensetzung $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$, die den Habitus der ursprünglichen Kristalle beibehalten, jedoch röntgenamorph sind. Die Solvatmoleküle können offenbar zwischen den aus Komplexmolekülen aufgebauten Schichten aus dem Kristall herausdiffundieren. Die Ordnung innerhalb der zurückbleibenden Schichten von $N_2H_2[Cr(CO)_5]_2$ -Molekülen wird dabei allerdings zerstört.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. E.O. Fischer für die Überlassung von Institutsmitteln. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung dieser Arbeit dankbar. Das Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften hat für die vorliegende Untersuchung Rechenzeit und Betriebsmittel an dem Telefunken-Rechner TR440 zur Verfügung gestellt.

Literatur

- 1 S. Hünig, H.R. Müller und W. Thier, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 368; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 4 (1965) 271.
- 2 N. Wiberg, H. Bachhuber und G. Fischer, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 889; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11 (1972) 829.
- 3 N. Wiberg, G. Fischer und H. Bachhuber, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 1456.
- 4 D. Sellmann, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) C46; D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) C22; D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 1121; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 12 (1973) 1019; D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 1122; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 12 (1973) 1019.
- 5 G. Huttner, W. Gartzke und K. Allinger, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 860; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 13 (1974) 822.
- 6 H.P. Hanson, F. Herman, J.D. Lea und S. Skillman, *Acta Cryst.*, 17 (1965) 1040.
- 7 C.H. Chang, R.F. Porter und S.H. Bauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5313.
- 8 R.K. Bohn und S.H. Bauer, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 309.
- 9 M.S. Gordon und H. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2471.
- 10 J. Alster und L.A. Burnelle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1261.
- 11 D.P. Wong, W.H. Fink und L.C. Allen, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 6291.
- 12 C.J. Brown, *Acta Cryst.*, 21 (1966) 146.
- 13 H. Hope und D. Victor, *Acta Cryst. B*, 25 (1969) 1849.
- 14 M. Komeyama, S. Yamamoto, N. Nishimura und S. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 46 (1973) 2606.
- 15 M. Veith und H. Bärnighausen, *Acta Cryst.*, im Druck.
- 16 W. Saenger, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 680; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 12 (1973) 591.
- 17 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 3. Auflage, 1968, S. 425.
- 18 F.A. Cotton und D.C. Richardson, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1851.
- 19 F.A. Cotton und M.D. LaPrade, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7000.
- 20 F.B. Boer und J.W. Tudley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1371.
- 21 D.A. Dietrich, L.C. Paul und D.Y. Curtin, *Chem. Commun.*, (1970) 1710.
- 22 A. Whitaker und J.W. Jeffery, *Acta Cryst.*, 23 (1967) 977.
- 23 J. Krause, G. Marx und G. Schödl, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 159.
- 24 J.J. Daly und R.P.A. Sneeden, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 736.
- 25 L.E. Sutton (Ed.), *Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions*, Supplement 1956-1959, The Chemical Society, London, 1965.