

- ANGERMUND, K., KRÜGER, C., MYNOTT, R. & PÖRSCHKE, K. R. (1985). *Z. Naturforsch. Teil B*, **40**, 199–209.
- APOTECHER, B. (1983). PhD thesis, Ruhr-Univ. Bochum, Federal Republic of Germany.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038.
- DAVIS, R. E. & HARRIS, D. R. (1970). *DAESD*. Roswell Park Mem. Inst., USA.
- DICKSON, R. S. & IBERS, J. A. (1972). *J. Organomet. Chem.* **36**, 191–207.
- FISCHER, K., JONAS, K. & WILKE, G. (1973). *Angew. Chem.* **85**, 620–621.
- HARTLEY, F. R. (1972). *Angew. Chem.* **84**, 657–667.
- HOFFMANN, R. & RÖSCH, N. (1974). *Inorg. Chem.* **13**, 2656–2666.
- HOWARD, J. A. K., MASON, S. A. & SPENCER, J. L. (1983). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **386**, 145–161.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- JACOBSON, R. A. & LAWTON, S. L. (1965). *TRACER*. United States Energy Commission Report TID-4500. Iowa State Univ., USA.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- MAVRIRIS, A. & MOUSTAKALI-MAVRIDIS, I. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3612–3615.
- ROBERTS, P. & SHELDRICK, G. M. (1976). *XANADU*. Program for crystallographic calculations. Univ. of Cambridge, England.
- SHELDRICK, G. M. (1974). *SHELX*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 1293–1295

## Struktur von Bis[di(1,5-di-*p*-tolyl-1,4-pentazadienido)nickel(II)]

VON J. BECK UND J. STRÄHLE

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-74 Tübingen, Bundesrepublik Deutschland*

(Eingegangen am 21. August 1986; angenommen am 27. Februar 1987)

**Abstract.**  $[\text{Ni}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_5)_4]$ ,  $M_r = 1126.62$ , tetragonal,  $I4_1/a$ ,  $a = 19.147(1)$ ,  $c = 31.312(9)$  Å,  $V = 11480.0$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_x = 1.303$  g cm<sup>-3</sup>,  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 1.54184$  Å,  $\mu = 12.248$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 4704$ ,  $T = 293$  K, final  $R = 0.053$  for 2780 significant [ $I > 3\sigma(I)$ ] reflections. The crystal structure consists of dinuclear complexes. The two molecules in the asymmetric unit are closely similar and differ only by the orientation of the tolyl rings. Four N<sub>5</sub> zigzag chains of the pentazadienido ligands coordinate two Ni<sup>2+</sup> ions in a distorted octahedral arrangement. The complexes are aligned parallel to the  $c$  axis and centered on  $\bar{4}$ , resulting in  $S_4$  point symmetry for each complex.

**Einleitung.** Im Rahmen unserer Untersuchungen über Metallkomplexe mit Triazenido- und Pentazadienidoliganden (Beck & Strähle 1985, 1986*a,b,c*) berichten wir im folgenden über die Struktur von tetragonalem Bis[di(1,5-di-*p*-tolyl-1,4-pentazadienidonickel(II))].

**Experimentelles.** Beim Umkristallisieren von  $[\text{Ni}(\text{ToI}(\text{NNNNNTol})_2)_2]$  aus Tetrahydrofuran/*n*-Hexan entstehen neben einer triklinen und einer solvathaltigen monoklinen Form auch braune solvatreie tetragonale Kristalle. Diese bilden quadratische Säulen, deren Enden pyramidenförmig zulaufen. Abmessungen des verwendeten Kristalls  $1 \times 0,2 \times 0,2$  mm; Buerger-Präzessionsaufnahmen, Laue-Symmetrie  $4/m$ , beo-

bachtete Auslöschungsregeln:  $hkl$  nur vorhanden für  $h + k + l = 2n$ ,  $hk0$  nur vorhanden für  $h, k = 2n$ ,  $00l$  nur vorhanden für  $l = 4n$ , tetragonale Raumgruppe  $I4_1/a$ ; Vierkreisdiffraktometer CAD-4 (Enraf-Nonius, Delft),  $\text{Cu K}\alpha$ , Graphitmonochromator, Verfeinerung der Gitterparameter anhand von 25 genau zentrierten Reflexen ( $10 < \theta < 22^\circ$ ); Registrierung der Reflexintensitäten mit  $\omega/\theta$ -scan im Beugungswinkelbereich von  $3 < \theta < 60^\circ$ ;  $h + 21$ ,  $k + 21$ ,  $l \pm 35$ ; jede Stunde drei Intensitätskontrollreflexe, ohne signifikanten Intensitätsverlust; 8730 Reflexe erfasst, LP-Korrektur, empirische Absorptionskorrektur (Azimuthscan), Transmissionsfaktoren 0,952–0,997 (North, Phillips & Mathews, 1968); 4356 symmetrieunabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0,021$ ), davon 2780 mit  $I > 3\sigma(I)$  für die Verfeinerungsrechnungen, Lage beider Nickelatome aus den Direkten Methoden, N- und C-Atome aus nachfolgenden Differenzfouriersynthesen, Lagen der H-Atome berechnet und bei der Strukturfaktorrechnung berücksichtigt. Ni-, N- und C-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren basierend auf  $F$ -Werten verfeinert, Extinktionskoeffizient mit in die Verfeinerung einbezogen,  $3,601 \times 10^{-7}$  (Zachariasen, 1963),  $R = 0,053$ ,  $wR = 0,060$ , 362 Parameter,  $S = 5,610$ ,  $1/w = \sigma^2 F$ ,  $(\Delta/\sigma) < 0,001$ ,  $\Delta\rho < |0,521| \text{ e Å}^{-3}$ . Die Atomformfaktoren wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) entnommen; Computer DEC-PDP 11/60; *Structure Determination Package* (Frenz, 1978).

**Diskussion.** Die Elementarzelle des tetragonalen [Ni(TolNNNNNTol)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> enthält acht Zweikernkomplexe. In Tabelle 1 sind die Lage- und Temperaturparameter aufgeführt, ausgewählt Abstände und Winkel finden sich in Tabelle 2.\* Die Nickelatome Ni(1) und Ni(2) liegen auf der zur *c*-Achse parallelen 4-Achse in der Punktlage 8(*e*) (0,½,z). Durch das Drehinversionszentrum wird aus einem Nickelatom und einer Pentazadienidkette ein dimerer Komplex erzeugt. Dadurch erhält jedes der Moleküle die Punktsymmetrie S<sub>4</sub>. Somit enthält die asymmetrische Einheit die Atome Ni(1) und Ni(2) sowie je einen zugehörigen Liganden. Fig. 1 zeigt den Aufbau eines der Komplexe und die Atombezeichnung, Fig. 2 die Anordnung der Komplexe in der Elementarzelle. Die beiden unabhängigen Komplexe unterscheiden sich voneinander im wesentlichen

\* Listen der anisotropen Temperaturparameter, der berechneten Lagen der H-Atome, aller Bindungsabstände und -winkel sowie der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43933: 41 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter U<sub>äq</sub> (Å<sup>2</sup>) (Standardabweichungen in Klammern)

$$U_{\text{äq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}).$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>äq</sub>
Ni(1)	0,000	0,250	0,07248 (4)	0,0443
Ni(2)	0,000	0,250	0,57178 (4)	0,0437
N(11)	-0,0720 (2)	0,1707 (2)	0,0765 (1)	0,045
N(12)	-0,0979 (3)	0,1480 (3)	0,1118 (1)	0,049
N(13)	-0,0686 (2)	0,1787 (3)	0,1458 (1)	0,047
N(14)	-0,0937 (3)	0,1482 (3)	0,1813 (1)	0,050
N(15)	-0,0614 (3)	0,1770 (3)	0,2123 (1)	0,050
N(21)	0,0285 (3)	0,1470 (2)	0,5754 (1)	0,046
N(22)	0,0392 (3)	0,1152 (3)	0,6113 (1)	0,051
N(23)	0,0246 (3)	0,1544 (2)	0,6456 (1)	0,048
N(24)	0,0324 (3)	0,1145 (3)	0,6806 (1)	0,051
N(25)	0,0193 (3)	0,1545 (2)	0,7123 (1)	0,047
C(111)	-0,1042 (3)	0,1382 (3)	0,0398 (2)	0,047
C(112)	-0,0634 (3)	0,0964 (4)	0,0144 (2)	0,061
C(113)	-0,0916 (4)	0,0686 (4)	-0,0231 (2)	0,074
C(114)	-0,1589 (4)	0,0825 (4)	-0,0343 (2)	0,075
C(115)	-0,1992 (4)	0,1240 (5)	-0,0085 (3)	0,090
C(116)	-0,1719 (4)	0,1512 (4)	0,0295 (2)	0,074
C(117)	-0,1882 (5)	0,0516 (6)	-0,0757 (3)	0,126
C(121)	-0,0804 (3)	0,1503 (3)	0,2537 (2)	0,051
C(122)	-0,0321 (4)	0,1584 (4)	0,2860 (2)	0,073
C(123)	-0,0478 (4)	0,1290 (5)	0,3261 (2)	0,088
C(124)	-0,1075 (4)	0,0940 (4)	0,3331 (2)	0,080
C(125)	-0,1565 (4)	0,0887 (4)	0,3008 (2)	0,077
C(126)	-0,1425 (4)	0,1166 (4)	0,2603 (2)	0,064
C(127)	-0,1223 (5)	0,0600 (5)	0,3765 (2)	0,114
C(211)	0,0528 (3)	0,1047 (3)	0,5405 (2)	0,048
C(212)	0,0127 (4)	0,1025 (4)	0,5031 (2)	0,061
C(213)	0,0371 (4)	0,0635 (4)	0,4686 (2)	0,070
C(214)	0,0986 (4)	0,0272 (4)	0,4702 (2)	0,068
C(215)	0,1378 (4)	0,0294 (4)	0,5080 (2)	0,070
C(216)	0,1143 (4)	0,0687 (4)	0,5426 (2)	0,061
C(217)	0,1246 (5)	-0,0163 (4)	0,4326 (2)	0,094
C(221)	0,0242 (3)	0,1200 (3)	0,7532 (2)	0,047
C(222)	-0,0075 (4)	0,1524 (4)	0,7875 (2)	0,071
C(223)	-0,0061 (4)	0,1197 (4)	0,8274 (2)	0,074
C(224)	0,0259 (4)	0,0574 (3)	0,8330 (2)	0,058
C(225)	0,0590 (4)	0,0264 (3)	0,7991 (2)	0,065
C(226)	0,0581 (4)	0,0577 (3)	0,7586 (2)	0,060
C(227)	0,0255 (4)	0,0211 (4)	0,8767 (2)	0,084

nur durch die Stellung der Tolylringe. Die Interplanarwinkel zwischen der besten Ebene durch die N<sub>5</sub>-Kette und den Ebenen der beiden Tolylringe betragen im Ni(1)-Komplex 68,5 und 23,4°, im Ni(2)-Komplex 44,1 und 16,3°. Vier planare N<sub>5</sub>-Zickzackketten, die mit ihren Längsachsen parallel verlaufen, komplexieren zwei Ni-Atome in verzerrt-oktaedrischer Form. Das Pentazadienidanion fungiert zugleich über ein N<sub>3</sub>-Fragment als zweizählig chelatisierender wie auch mit einem endständigen N-Atom als einzähniger Ligand. Der mittlere Winkel N–Ni–N im Chelatring ist mit etwa 58° relativ klein, während die benachbarten Winkel mit 120 bis 124° (siehe Tabelle 2) stark aufgeweitet sind. Zu den chelatartig gebundenen Stickstoffatomen bildet Ni einen mittleren Abstand von 2,14 Å aus, zu den einzählig gebundenen Stickstoffatomen sind die Abstände mit 2,05 Å etwas kürzer. Alle Ni–N-Abstände liegen im Bereich kovalenter Einfachbindungen (Pauling, 1968). Die N–N-Abstände

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) (Standardabweichungen in Klammern)

Die Indices entsprechen folgenden äquivalenten Positionen: (i) 0, ½, ¼–z; (ii) ¼+y, ¾–x, ¾–z; (iii) 1–x, ½–y, z.

Molekül 1		Molekül 2	
Ni(1)–Ni(1 <sup>i</sup> )	3,290 (1)	Ni(2)–Ni(2 <sup>i</sup> )	3,334 (1)
Ni(1)–N(11)	2,055 (2)	Ni(2)–N(21)	2,050 (2)
Ni(1)–N(13 <sup>ii</sup> )	2,139 (2)	Ni(2)–N(23 <sup>ii</sup> )	2,147 (2)
Ni(1)–N(15 <sup>ii</sup> )	2,126 (2)	Ni(2)–N(25 <sup>ii</sup> )	2,150 (2)
C(111)–N(11)	1,444 (3)	C(211)–N(21)	1,438 (3)
N(11)–N(12)	1,288 (3)	N(21)–N(22)	1,292 (3)
N(12)–N(13)	1,340 (3)	N(22)–N(23)	1,342 (3)
N(13)–N(14)	1,345 (3)	N(23)–N(24)	1,345 (3)
N(14)–N(15)	1,278 (3)	N(24)–N(25)	1,279 (3)
N(15)–C(121)	1,441 (3)	N(25)–C(221)	1,444 (3)
N(11)–Ni(1)–N(11 <sup>iii</sup> )	173,0 (1)	N(21)–Ni(2)–N(21 <sup>iii</sup> )	173,6 (1)
N(13)–Ni(1)–N(15)	58,62 (7)	N(23)–Ni(2)–N(25)	58,24 (7)
N(13)–Ni(1)–N(13 <sup>iii</sup> )	124,6 (1)	N(23)–Ni(2)–N(23 <sup>iii</sup> )	123,2 (1)
N(15)–Ni(1)–N(15 <sup>iii</sup> )	118,3 (1)	N(25)–Ni(2)–N(25 <sup>iii</sup> )	120,4 (1)
N(11)–Ni(1)–N(15 <sup>ii</sup> )	89,94 (8)	N(21)–Ni(2)–N(25 <sup>ii</sup> )	88,10 (8)
N(11)–Ni(1)–N(13 <sup>ii</sup> )	86,86 (8)	N(21)–Ni(2)–N(23 <sup>ii</sup> )	87,53 (8)
C(111)–N(11)–N(12)	111,9 (2)	C(211)–N(21)–N(22)	110,2 (2)
N(11)–N(12)–N(13)	111,9 (2)	N(21)–N(22)–N(23)	113,6 (2)
N(12)–N(13)–N(14)	108,4 (2)	N(22)–N(23)–N(24)	108,2 (2)
N(13)–N(14)–N(15)	105,5 (2)	N(23)–N(24)–N(25)	105,7 (2)
N(14)–N(15)–C(121)	114,1 (2)	N(24)–N(25)–C(221)	113,7 (2)

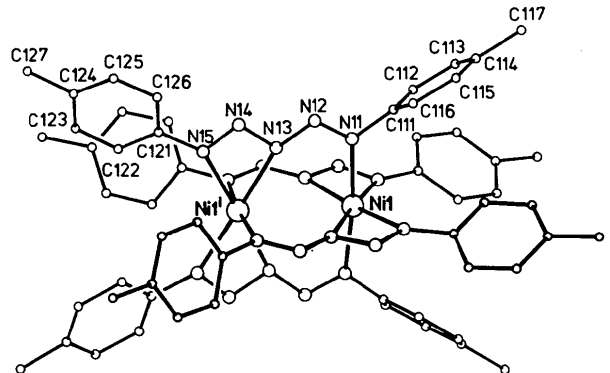


Fig. 1. Struktur von [Ni(TolNNNNNTol)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Molekül 1).

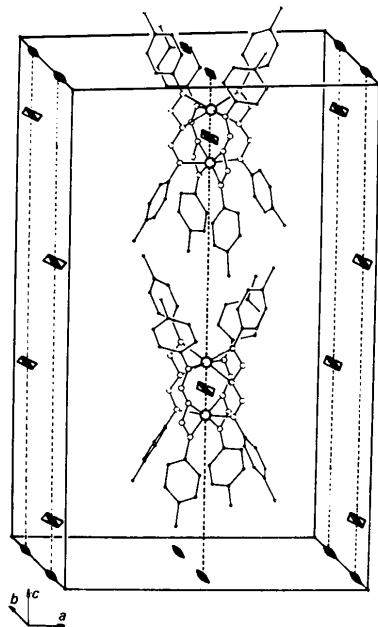


Fig. 2. Elementarzelle von  $[\text{Ni}(\text{TolNNNNNTol})_2]_2$ . Ursprung in  $\bar{1}$ . Abgebildet sind zwei der acht Komplexe sowie die 4-Zentren, auf denen die übrigen Komplexe zentriert sind [die Achse  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z)$  ist der Übersichtlichkeit halber weggelassen].

in den  $\text{N}_5$ -Ketten sprechen für eine teilweise Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen. Zwischen den Atomen  $\text{N}(11)\text{--}\text{N}(12)$  bzw.  $\text{N}(21)\text{--}\text{N}(22)$  und  $\text{N}(14)\text{--}\text{N}(15)$  bzw.  $\text{N}(24)\text{--}\text{N}(25)$  werden mit  $1,28 \text{ \AA}$  stets kürzere Abstände als zwischen den Atomen  $\text{N}(12)\text{--}\text{N}(13)$  bzw.

$\text{N}(22)\text{--}\text{N}(23)$  und  $\text{N}(13)\text{--}\text{N}(14)$  bzw.  $\text{N}(23)\text{--}\text{N}(24)$  mit etwa  $1,34 \text{ \AA}$  gefunden. Die kürzeren Bindungen sind gegenüber einer  $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindung geringfügig aufgeweitet, während die längeren Bindungen eine verkürzte  $\text{N}\text{--}\text{N}$ -Einfachbindung darstellen.

Die Komplexe haben damit bezüglich der inneren  $[\text{Ni}(\text{N}_5)_2]_2$ -Einheit eine weitgehend identische Struktur wie die analogen Einheiten in der monoklin kristallisierenden, solvathaltigen Form der Verbindung (Beck & Strähle, 1985). Der entscheidende Unterschied zwischen den Komplexen der tetragonalen und monoklinen Form besteht darin, daß der Komplex im monoklinen Kristall deutlich von der  $S_4$ -Symmetrie abweicht. Die Interplanarwinkel zwischen der Ebene der  $\text{N}_5$ -Ketten und den zugehörigen Tolyringen in der monoklinen Verbindung überstreichen mit Werten von  $17,3$  bis  $65,0^\circ$  einen weiten Bereich.

#### Literatur

- BECK, J. & STRÄHLE, J. (1985). *Angew. Chem.* **97**, 419–420.  
 BECK, J. & STRÄHLE, J. (1986a). *Angew. Chem.* **98**, 106–107.  
 BECK, J. & STRÄHLE, J. (1986b). *Z. Naturforsch. Teil B*, **41**, 4–9.  
 BECK, J. & STRÄHLE, J. (1986c). *Z. Naturforsch. Teil B*, **41**, 1381.  
 FRENZ, B. A. (1978). *Structure Determination Package*. Enraf–Nonius, Delft.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press (Gegenwärtiger Verteiler D. Reidel, Dordrecht).  
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.  
 PAULING, L. (1968). *Die Natur der chemischen Bindung*. Weinheim: Verlag Chemie.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139–1144.

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 1295–1298

### Structure of Bis(4-benzoyl-2,4-dihydro-5-methyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-onato-*O,O'*)-(dimethyl sulfoxide-*O*)dioxouranium(VI)\*

BY R. R. RYAN AND GORDON D. JARVINEN†

*Los Alamos National Laboratory, University of California, Los Alamos, NM 87545, USA*

(Received 10 July 1986; accepted 16 February 1987)

**Abstract.**  $[\text{UO}_2(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{OS})]$ ,  $M_r = 902.77$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.330(2)$ ,  $b = 11.286(3)$ ,

$c = 15.341(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 77.53(2)$ ,  $\beta = 79.59(2)$ ,  $\gamma = 82.68(2)^\circ$ ,  $V = 1710.3 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $D_x = 1.75 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha_1) = 0.70930 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 46.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 859.0$ , ambient temperature, final  $R = 4.3\%$  for 3758 reflections. Crystals are composed of discrete molecules containing a linear uranyl ion equatorially

\* This work was performed under the auspices of the US Department of Energy.

† Author to whom correspondence should be addressed.