

lose benzene molecules in vacuum over a long period to form the solvent-free complex. The reverse process was also observed. Similar behaviour has been found for the benzidine-7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane complex (Ohmasa, Kinoshita & Akamatu, 1969; Yakushi, Ikemoto & Kuroda, 1974). The relative orientation between benzidine and *s*-trinitrobenzene molecules determined in the present study almost agrees with the model proposed by Wallwork (1961). The benzidine molecule is not planar but twisted around the C-C bond connecting the two benzene rings, with a dihedral angle of 14.6° ; a similar dihedral angle (30.8°) is found in the benzidine skeleton in the (2:1) molecular complex between *N,N,N',N'*-tetramethylbenzidine and chloranil (Yakushi, Ikemoto & Kuroda, 1971). In the *s*-trinitrobenzene molecule the bond angles around the carbon atoms to which the nitro groups are connected are significantly larger than the others. This tendency is observed in the *s*-trinitrobenzene crystal (Choi & Abel, 1972), and the molecular complexes of *s*-trinitrobenzene (Pascard & Pascard-Billy, 1972; Prout & Tickle, 1973).

The authors wish to thank Professor Yoshihiko Saito for helpful suggestions and advice.

The HITAC 8700/8800 computer at the Computer Centre, University of Tokyo, was used with the UNICS (1967) programs.

References

- CHOI, C. S. & ABEL, J. E. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 193–201. *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- OHMASA, M., KINOSHITA, M. & AKAMATU, H. (1968). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2402.
- PASCARD, P. R. & PASCARD-BILLY, C. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1926–1935.
- PROUT, C. K. & TICKLE, I. J. (1973). *J. Chem. Soc. Perkin II*, pp. 734–737.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

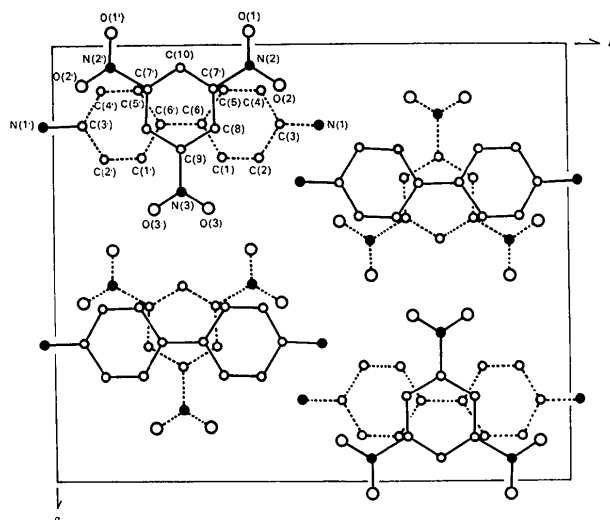


Fig. 1. Projection of the molecular arrangement onto the (001) plane.

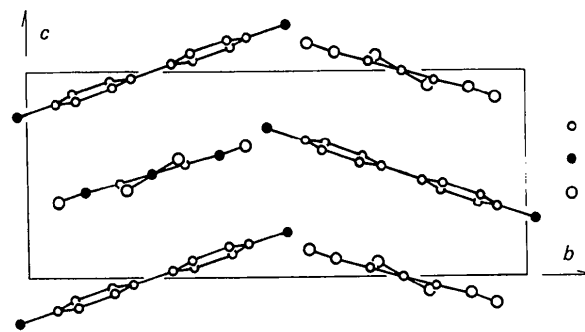


Fig. 2. Projection of the molecular arrangement onto the (100) plane.

- UNICS (1967). *Universal Crystallographic Computation Program System*. Edited by T. SAKURAI. Tokyo: The Crystallographic Society of Japan.
- YAKUSHI, K., IKEMOTO, I. & KURODA, H. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1710–1718.
- YAKUSHI, K., IKEMOTO, I. & KURODA, H. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1738–1742.
- WALLWORK, S. C. (1961). *J. Chem. Soc.* pp. 494–499.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 2772

Tris(äthylen-1,2-dioxo)wolfram(VI)*

VON JOHANN SCHERLE UND F. A. SCHRÖDER†

Lehrstuhl I für Anorganische Chemie der Universität, D-7800 Freiburg in Breisgau, Albertstr. 21, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 31. Mai 1974; angenommen am 18. Juli 1974)

Abstract. Tris(ethylene-1,2-dioxo)tungsten(VI), $W(OC_2H_4O)_3$, orthorhombic, $P2_12_12_1$ (No. 19), $a =$

* Beiträge zur Chemie von Mo und W, 16. Mitteilung. 15. Mitt. s. Schröder, Scherle & Hazell (1974).

† Gegenwärtige Adresse: Gmelin Institut, D-6000 Frankfurt/Main 90, Varrentrappstr. 40/42, Deutschland (BRD).

$6.905(2)$, $b = 10.418(4)$, $c = 12.669(4)$ Å, $Z = 4$, $D_m = 2.66$, $D_x = 2.784$ g cm $^{-3}$. Each molecule is formed by a tungsten atom octahedrally coordinated by six oxygen atoms which belong in pairs to three five-membered W–O–C rings. The mean value of the W–O bond lengths is 1.908 (15) Å.

Einleitung. Die Verbindung wurde aus $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0,8-1,2$) und Äthylenglykol dargestellt. Die Gitterkonstanten wurden aus Guinier-Aufnahmen verfeinert. Die Abmessung des verwendeten Kristalls betrug $0,35 \times 0,41 \times 0,24$ mm. Da die Substanz feuchtigkeitsempfindlich ist, wurde der Kristall in eine Glaskapillare eingeschmolzen.

Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben die für die Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19) charakteristischen Auslöschungen. Die Beugungsintensitäten von 2368 symmetrieunabhängigen Reflexen von $3^\circ < 2\theta < 90^\circ$ wurden mit Hilfe eines Nonius-CAD4 Diffraktometers mit monochromatisierter $\text{Mo } K\alpha$ -Strahlung gemessen. Zur Berechnung der Struktur wurden nur 1177 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ verwendet. Während der Rechnungen zeigte es sich, dass der stärkste Reflex 110 beträchtlich verfälscht war. Er wurde deshalb bei der Verfeinerung nicht mitverwendet. Vor der Datenreduktion wurde eine Absorptionskorrektur ($\mu = 134 \text{ cm}^{-1}$) mit Hilfe des Programms *ORABS* von Busing (1972) durchgeführt. Die Struktur wurde über die 3D-Patterson-Funktion gelöst und nach dem Kleinst-Quadrat-Verfahren (volle Matrix) zuerst isotrop und dann anisotrop bis zur Konvergenz bei $R = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o| = 0,046$ verfeinert. Sie entsprach shift/error Verhältnissen von: $W < 0,2$; $O < 0,05$; $C < 0,1$. Ein

weiterer Zyklus mit fixiertem $U = 5,1$ für die H-Atome, deren berechnete Koordinaten entsprechend den zu erwartenden Positionen eingegeben wurden, ergab einen Wert von $R = 0,043$. Als Formfaktoren wurden diejenigen von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) benutzt. Die Werte f' und f'' zur Korrektur der anomalen Dispersion für W entstammen den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Als Programm wurde das System X-RAY 70 von Stewart, Kundell & Baldwin (1970) verwendet. Die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 1 aufgelistet. Bindungsabstände und -Winkel sowie die Sauerstoffkontaktabstände sind aus Tabelle 2 ersichtlich.*

Diskussion. Die Strukturbestimmung der Verbindung Tris(äthyl-1,2-dioxo)wolfram(VI) erfolgte im Rahmen einer Untersuchung über das Reaktionsverhalten von MoO_3 und WO_3 gegenüber aliphatischen Dialkoholen (Schröder & Scherle, 1973).

* Die Listen der Strukturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30586, 9 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 1. Lage- und Temperaturparameter der Atome von $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_3$

Die H-Atome 11 und 12 sind an C(1) gebunden usw. Die thermischen Parameter entsprechen der Form $\exp[-8 \times 10^{-2} \pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2]$ bzw. $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^* \dots) \times 10^{-2}]$ für den Temperaturfaktor. Alle Zahlenangaben in Klammern sind Standardabweichungen bezogen auf die letzte Dezimale.

	x	y	z	U	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
W	0,2068 (1)	0,4718 (1)	0,1044 (1)	2,47 (2)	2,44 (2)	2,41 (2)	3,11 (5)	0,21 (3)	0,00 (4)	0,21 (4)
O(1)	0,3084 (23)	0,3654 (13)	-0,0019 (13)	4,2 (4)	3,5 (7)	4,3 (7)	5,0 (11)	-0,1 (7)	1,1 (9)	-0,6 (7)
O(2)	-0,0089 (19)	0,4614 (19)	0,0143 (11)	3,9 (4)	3,8 (7)	6,3 (10)	2,0 (10)	0,2 (8)	-0,0 (6)	0,4 (9)
O(3)	0,0408 (19)	0,5387 (14)	0,2119 (13)	3,9 (4)	3,8 (6)	3,0 (6)	5,6 (12)	0,0 (6)	1,8 (7)	1,4 (8)
O(4)	0,1788 (25)	0,3298 (12)	0,1985 (13)	3,9 (4)	5,4 (10)	3,0 (6)	5,0 (12)	0,4 (7)	-0,4 (9)	1,0 (7)
O(5)	0,2578 (22)	0,6455 (14)	0,0588 (13)	4,0 (5)	4,3 (9)	4,0 (7)	5,9 (12)	0,0 (6)	1,0 (7)	1,5 (8)
O(6)	0,4636 (21)	0,4979 (17)	0,1604 (12)	3,3 (4)	4,5 (7)	8,1 (14)	1,5 (8)	0,5 (8)	-1,6 (7)	-2,5 (9)
C(1)	0,1818 (41)	0,3080 (25)	-0,0815 (22)	4,7 (8)	5,6 (14)	5,6 (13)	3,1 (20)	-0,4 (12)	0,6 (12)	-1,6 (11)
C(2)	0,0093 (34)	0,4056 (21)	-0,0878 (24)	4,2 (6)	4,8 (11)	4,1 (10)	4,3 (19)	-0,6 (9)	-1,9 (13)	2,0 (13)
C(3)	-0,0497 (32)	0,4580 (24)	0,2836 (21)	4,0 (7)	3,6 (9)	4,2 (11)	4,1 (17)	-0,6 (9)	1,2 (9)	0,2 (12)
C(4)	0,0926 (36)	0,3479 (20)	0,2953 (20)	3,6 (6)	5,5 (13)	3,4 (9)	2,1 (15)	-0,6 (9)	0,2 (12)	0,7 (10)
C(5)	0,4231 (28)	0,7108 (20)	0,1011 (29)	4,2 (6)	3,2 (8)	3,9 (10)	7,4 (19)	-1,2 (8)	1,0 (14)	1,3 (16)
C(6)	0,5716 (28)	0,6044 (21)	0,1138 (29)	3,9 (8)	2,9 (8)	4,0 (10)	8,4 (23)	-0,4 (8)	1,1 (13)	0,0 (15)

Tabelle 1 (Fort.)

	x	y	z
H(11)	0,049 (58)	0,245 (35)	-0,024 (35)
H(12)	0,235 (46)	0,312 (28)	-0,156 (26)
H(21)	0,098 (43)	0,337 (27)	-0,107 (29)
H(22)	0,043 (40)	0,470 (33)	-0,158 (22)
H(31)	-0,014 (41)	0,492 (30)	0,371 (22)
H(32)	-0,171 (44)	0,444 (29)	0,259 (23)
H(41)	0,012 (52)	0,281 (32)	0,299 (25)
H(42)	0,209 (51)	0,321 (27)	0,360 (24)
H(51)	0,549 (58)	0,708 (36)	0,043 (34)
H(52)	0,499 (54)	0,760 (40)	0,013 (39)
H(61)	0,629 (44)	0,572 (30)	0,038 (26)
H(62)	0,699 (48)	0,597 (26)	0,154 (22)

Fig. 1 zeigt das Molekül der Verbindung. Es zeigt oktaedrische Koordination des W durch die O-Atome der Liganden, die mit dem Zentralatom je drei W-O-C-Fünfringe bilden. Die W-O-Abstände betragen im Mittel 1,91 Å und sind auf Grund der Standardabweichungen als nicht signifikant verschieden zu betrachten, obwohl die Werte das Vorliegen zwei kürzerer, zwei mittlerer und zwei längerer Abstände andeuten, wie sie grundsätzlich in WO_3 gefunden werden. Dieser Mittelwert ist ca. 2σ kürzer als die Summe der Ionenradien (Shannon & Prewitt, 1969). Die C-O-Abstände betragen 1,42 Å im Mittel, was

Tabelle 2. Bindungsabstände (Å) und -Winkel (°) sowie Sauerstoffkontaktabstände in $W(OC_2H_4O)_3$

W—O(1)	1,881 (15)	O(1)—W—O(2)	79,9 (7)
W—O(2)	1,880 (14)	O(3)—W—O(4)	77,1 (7)
W—O(3)	1,912 (15)	O(5)—W—O(6)	79,1 (7)
W—O(4)	1,911 (15)	O(1)—W—O(4)	91,6 (7)
W—O(5)	1,932 (15)	O(1)—W—O(6)	90,3 (7)
W—O(6)	1,929 (15)	O(2)—W—O(3)	88,9 (6)
O(1)—C(1)	1,46 (3)	O(2)—W—O(5)	91,0 (8)
O(2)—C(2)	1,42 (3)	O(3)—W—O(5)	88,5 (7)
O(3)—C(3)	1,39 (3)	O(4)—W—O(6)	88,4 (7)
O(4)—C(4)	1,38 (3)	O(1)—W—O(5)	105,7 (7)
O(5)—C(5)	1,43 (3)	O(2)—W—O(4)	104,8 (8)
O(6)—C(6)	1,46 (3)	O(3)—W—O(6)	103,7 (6)
C(1)—C(2)	1,57 (4)	O(1)—W—O(3)	161,6 (6)
C(3)—C(4)	1,52 (3)	O(2)—W—O(6)	163,7 (6)
C(5)—C(6)	1,52 (3)	O(4)—W—O(5)	158,6 (7)
O(1)—O(2)	2,42 (2)	W—O(1)—C(1)	121 (1)
O(3)—O(4)	2,38 (2)	W—O(2)—C(2)	120 (1)
O(5)—O(6)	2,46 (2)	W—O(3)—C(3)	121 (1)
O(1)—O(4)	2,72 (2)	W—O(4)—C(4)	120 (1)
O(1)—O(6)	2,70 (2)	W—O(5)—C(5)	119 (1)
O(2)—O(3)	2,65 (2)	W—O(6)—C(6)	117 (2)
O(2)—O(5)	2,72 (2)	O(1)—C(1)—C(2)	103 (2)
O(3)—O(5)	2,70 (2)	O(2)—C(2)—C(1)	107 (2)
O(4)—O(6)	2,68 (2)	O(3)—C(3)—C(4)	103 (2)
O(1)—O(5)	3,04 (2)	O(4)—C(4)—C(3)	107 (2)
O(2)—O(4)	3,00 (2)	O(5)—C(5)—C(6)	103 (2)
O(3)—O(6)	3,02 (2)	O(6)—C(6)—C(5)	105 (2)

einem C—O-Einfachbindungsabstand entspricht (1,43 ± 0,01 Å, *Molecular Structures and Dimensions*, 1972). Die C—C-Bindungen zeigen den Einfachbindungsabstand von 1,54 Å und einen O—C—C-Bindungswinkel, der mit 105° im Mittel nur wenig kleiner als der Tetraederwinkel ist. Dagegen sind die W—O—C-Bindungswinkel mit im Mittel 120° deutlich aufgeweitet.

Tabelle 3 zeigt die Werte der besten Ebenen durch die Ringe. Diese Ebenen schneiden einander jeweils unter einem Winkel von ca. 70° (68, 69 und 71°). Die Abweichung der Atome von diesen Ebenen beträgt max. ca. 1σ der Ebenen. Die Ringatome liegen alternierend über und unter den Ebenen und deuten eine Verzerrung des Fünfringes auf eine Halbsesselform hin an. Es ergibt sich somit das Vorliegen von drei chiralen zweizähligen Achsen, die durch das W-Atom gehen und jeweils die C—C-Abstände halbieren. Darüber hinaus zeigt das Molekül eine nichtkristallographische dreizählige Achse durch das W-Atom und senkrecht auf den Ebenen durch O(1), O(4), O(6)

sowie O(2), O(3), O(5). Drei weitere Ebenen, die durch je vier O-Atome und das W-Atom gelegt werden können, zeigen die innere Verzerrung des W—O—Oktaeders auf. So weisen die O-Atome, die zu den Ringen gehören, deren C-Atome ebenfalls (angenähert) in dieser Ebene liegen, stets eine grössere Abweichung auf [z.B. O(3) und O(4) in der durch W, O(1), O(3), O(4) und O(5) definierten Ebene]. Die Abweichung dieser jeweiligen O-Atome ist stets etwas grösser als 1σ der Ebene, während diejenige der beiden anderen O-Atome stets kleiner ist. Dies ist die Folge der Störung des regelmässigen WO_6 -Oktaeders durch die vorhandenen Ringe und kann abgelesen werden als Störung der andernfalls regelmässigen WO_4 -Schnittebenen. Diese Störung ist auch ablesbar aus den O...O-Packungsabständen (Tabelle 2). So sind diejenigen zwischen O-Atomen im selben Ring signifikant verkürzt (im Mittel 2,42 Å), während der Mittelwert aller Abstände (2,71 Å) nur wenig kürzer ist als die Summe der van der Waals-Abstände (2,80 Å). Dies wurde entsprechend auch bei der ähnlichen Verbindung des Mo gefunden und ist dort ausführlich diskutiert (Schröder, Scherle & Hazell, 1974).

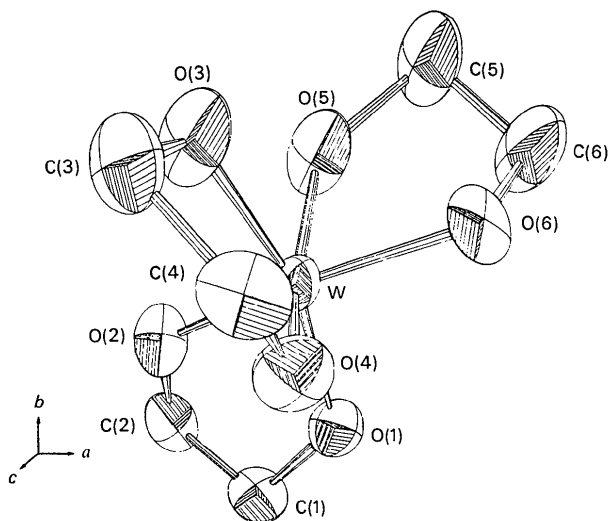


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung des Moleküls von $W(OC_2H_4O)_3$. Die H-Atome wurden weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50%-Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 3. Beste Ebenen durch die W—O—C-Fünfringe

Gleichungen der Ebenen haben die Form $px + qy + rz = s$ im Kristallraum.

Ebene	Atome der Ebene	p	q	r	s	σ(Ebene)
A	W, O(1), C(1), C(2), O(2)	2,761	7,931	-6,477	3,645	0,14 Å
B	W, O(3), C(3), C(4), O(4)	5,179	4,080	6,750	3,713	0,15
C	W, O(5), C(5), C(6), O(6)	-2,060	3,076	11,509	2,251	0,20

Abstände der Atome (in obiger Reihenfolge) von den Ebenen in Å:

A:	-0,01;	0,12;	-0,17;	0,17;	-0,10;
B:	-0,01;	0,13;	-0,19;	0,18;	-0,10;
C:	-0,02;	-0,12;	0,23;	-0,26;	0,17

Versuche zur Messung des Betrages der Zirkularpolarisation sollen durchgeführt werden. Lösungen der Verbindung in $C_2H_4(OH)_2$ sind optisch inaktiv.

Die Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Freiburg i. Br. mit einem UNIVAC 1108 Rechner durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sach- und Personalmittel.

Literatur

BUSING, W. R. (1966). Oak Ridge National Laboratory, ORABS II in der Version von D. SCHWARZENBACH, Zürich (1972).

HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, p. 216. Birmingham: Kynoch Press.
Molecular Structures and Dimensions (1972). Vol. A1, p. S3. Utrecht: Oosthoek.
 SCHRÖDER, F. A. & SCHERLE, J. (1973). *Z. Naturforsch.* **28b**, 46–55.
 SCHRÖDER, F. A., SCHERLE, J. & HAZELL, R. (1974). *Acta Cryst.* **B30**. Im Druck.
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.
 STEWART, J. M., KUNDELL, F. A. & BALDWIN, J. C. (1970). The X-RAY System of Crystallographic Programs, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 2775

cis-1-Acetyl-4-[1-(4-bromophenyl)-2-phenyl]-vinyl-3-pyrrolin-2-one

BY L. H. WEAVER, Y. N. HWANG AND B. W. MATTHEWS

Institute of Molecular Biology and Departments of Physics and Chemistry, University of Oregon, Eugene, Oregon 97403, U.S.A.

(Received 3 June 1974; accepted 2 July 1974)

Abstract. Monoclinic, $P2_1/c$, $a = 15.15$ (8), $b = 13.82$ (8), $c = 8.26$ (3) Å, $\beta = 90.5$ (2)°. $D_{\text{obs}} = 1.478$; D_{calc} ($C_{20}H_{16}BrNO_2$, $n = 4$) = 1.467 g cm $^{-3}$.

Introduction. Three-dimensional data were collected to $\sin \theta/\lambda = 0.66$ Å $^{-1}$ on a card-controlled Enraf–Nonius three-circle diffractometer with nickel-filtered Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.7107$ Å) (*cf.*, Matthews, Stenkamp & Colman, 1973). Of 3729 reflections measured, 1429 were considered to have significant intensity [$I > 2\sigma(I)$]. The crystal measured approximately 0.1 mm in each direction and had an absorption coefficient $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 25.3$ cm $^{-1}$.

Systematic absences determined from Weissenberg and Buerger precession photographs were $h0l$ for l odd, and $0k0$ for k odd. A Patterson map provided starting coordinates for the bromine atom, and a Fourier synthesis, calculated with heavy-atom phases, clearly showed the remainder of the non-hydrogen atoms.

Refinement by block-diagonal least-squares calculations, with isotropic temperature factors, resulted in an R value of 0.24. Anisotropic temperature factors improved R to 0.145 for the reflections with $I > 2\sigma(I)$. The maximum and average final shifts were 0.0014 and 0.0008 Å respectively for the bromine, and 0.019 and 0.005 Å respectively for the remaining non-hydrogen atoms. A difference map, using low-angle data ($\sin \theta/\lambda < 0.32$ Å $^{-1}$), did not clearly show all the hydrogen positions, and had positive and negative features up to 1 e Å $^{-3}$ in the vicinity of the bromine atom, presumably

due to the neglect of absorption, but within these limitations confirmed the structure determination.

Discussion. In a study of the intramolecular Diels–Alder reaction, *N*-(*p*-bromophenylpropargyl)-*cis*-cinnamamide in acetic anhydride gave two crystalline products (Hwang, 1973). The structure of one product, resulting from [4+2] cycloaddition has been characterized (McGuire, 1968), while the n.m.r. infrared, ultraviolet and mass spectra of the other product, arising from [2+2] cycloaddition, are consistent with at least four plausible structures. The X-ray structure determination has shown that the other product of the reaction is *cis*-1-acetyl-4-[1-(4-bromophenyl)-2-phenyl]-vinyl-3-pyrrolin-2-one. Presumably formation is achieved by the [2+2] cycloaddition of two π bonds [$\pi 2a + \pi 2s$], followed by conrotatory opening of the cyclobutene ring (Hwang, 1973). Additional details of the reaction will be described elsewhere.

Positional and thermal parameters for the non-hydrogen atoms are given in Table 1.* Atomic scattering factors were taken from *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

The bond lengths and angles are illustrated in Fig. 1 which also gives the atomic numbering. The estimated

* The table of structure factors has been deposited with the British Library Lending Division as Supplementary Publication No. SUP 30555 (16 pp., 1 microfiche). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.