

—0.05 mm⁻¹. Exchange coupling *via* hydrogen bonding can be as large or larger, so the system will be expected to behave as a complex two-dimensional magnet, rather than a simple dimer. The isolation of the layers should make this salt a better two-dimensional magnet than the β -RbMnCl₃·2H₂O or KMnCl₃·2H₂O structures. Finally, the Mn²⁺ ions in the dimer are related by centers of inversion. Thus, if the coupling within each dimer is antiferromagnetic as predicted, no spin canting will be present since the spins will be required to align strictly antiparallel by symmetry arguments.

The work was supported by the National Science Foundation.

References

ANDERSON, D. A. (1971). PhD Thesis, Washington State Univ., USA.

BIRKELUND, F. & JENSEN, S. J. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 1358–1364.

CAPUTO, R. E. (1976). PhD Thesis, Washington State Univ., USA.

CAPUTO, R. E., WILLETT, R. D. & MOROSIN, B. (1978). *Phys. Rev. B*, submitted.

CAPUTO, R. E., WILLETT, R. D. & MUIR, J. A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2639–2648.

International Tables for X-ray Crystallography (1968). Vol. III, 2nd ed., pp. 331–338. Birmingham: Kynoch Press.

JENSEN, S. J. (1967). *Acta Chem. Scand.* **21**, 889–898.

JENSEN, S. J. (1968). *Acta Chem. Scand.* **22**, 641–646.

JENSEN, S. J., ANDERSON, P. & RASMUSSEN, S. E. (1962). *Acta Chem. Scand.* **16**, 1890–1896.

MERCHANT, S., MCCLEARNEY, J. N., SHANKLE, G. E. & CARLIN, R. L. (1974). *Physica*, **78**, 308–313.

RICHARDS, P. M., QUINN, A. K. & MOROSIN, B. J. (1973). *Chem. Phys.* **59**, 4474–4477.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 181–183

Struktur des Tricarbonyl(trimethyl-1-methoxy-4-oxo-1,2-diphenyl-1,2-diphosphacyclopenten-3,3,5-tricarboxylat)-nickel

VON G. BERGERHOFF, O. HAMMES UND D. HASS

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, D-5300 Bonn 1, Gerhard-Domagk-Strasse 1, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 16. Juni 1977; angenommen am 18. Oktober 1978)

Abstract. [Ni(C₂₂H₂₂O₈P₂)(CO)₃], C₂₅H₂₂NiO₁₁P₂, monoclinic, *B2/b*, *a* = 36.517 (5), *b* = 17.731 (5), *c* = 9.380 (3) Å, $\gamma = 91.07 (8)^\circ$, *Z* = 8. The molecule consists of a five-membered ring containing two directly connected P atoms in different oxidation states. The phenyl groups at the P atoms are in *cis* positions relative to each other.

Einleitung. Die von Bergerhoff, Hammes, Falbe, Tihanyi, Weber & Weisheit (1971) erstmals dargestellte Titelverbindung (I) (Fig. 1) lag in nadelförmigen, farblosen, an der Luft und im Röntgenlicht langsam zersetzlichen Kristallen vor. Aus Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen folgen die Aussagen über vorhandene Reflexe: *hkl* nur mit *h + l = 2n*, *hk0* nur mit *k = 2n*. Die Deutung der dreidimensionalen Pattersonsynthese, die mit photometrierten Intensitäten aus integrierten Weissenbergaufnahmen erhalten wurde, gelang jedoch nicht. Dank des Entgegenkommens der Fa. Philips, Eindhoven, stand uns dann für eine Messung kurzfristig das computergesteuerte Zählrohrdiffraktometer PW 1100 zur Verfügung. An einer

Kristallnadel (0,2 mm Durchmesser) konnten nun in kürzerer Zeit mit Mo-K α -Strahlung (Graphit-Monochromator) bis $2\theta = 36^\circ$ 2089 Reflexe gemessen werden. Aus Patterson- und Fourier-Synthesen konnten jetzt auf dem üblichen Wege nacheinander alle Parameter bis auf die der H-Atome entnommen werden. Alle Rechnungen wurden mit dem XRAY

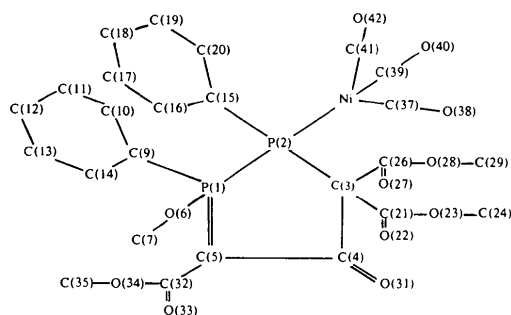


Fig. 1. Bezifferung im Molekül des (I) in Anlehnung an Saenger (1973).

system (1967) auf der IBM/370-168 Anlage des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn durchgeführt. Die Atomformfaktoren sind der

Tabelle 1. *Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren [exp(-B sin² θ/λ²)] mit Standardabweichungen in Klammern*

	x	y	z	B (Å ²)
Ni	0,4394 (1)	0,0341 (2)	0,5667 (4)	3,54 (8)
P(1)	0,3366 (2)	0,0197 (3)	0,5251 (6)	2,2 (1)
P(2)	0,3846 (2)	0,0433 (3)	0,6619 (7)	2,9 (1)
C(3)	0,3688 (6)	-0,032 (1)	0,793 (3)	3,5 (5)
C(4)	0,3286 (6)	-0,057 (1)	0,766 (3)	3,4 (5)
C(5)	0,3107 (6)	-0,034 (1)	0,640 (2)	2,7 (4)
O(6)	0,3532 (5)	-0,0213 (9)	0,392 (2)	4,8 (4)
C(7)	0,3403 (8)	-0,092 (2)	0,332 (4)	6,7 (7)
C(9)	0,3176 (6)	0,102 (1)	0,460 (3)	3,6 (5)
C(10)	0,3342 (7)	0,138 (1)	0,341 (3)	5,1 (6)
C(11)	0,3199 (8)	0,206 (2)	0,287 (3)	5,2 (6)
C(12)	0,2901 (9)	0,237 (2)	0,354 (4)	6,5 (7)
C(13)	0,2710 (8)	0,200 (2)	0,464 (3)	6,3 (7)
C(14)	0,2850 (7)	0,134 (1)	0,517 (3)	4,6 (6)
C(15)	0,3714 (6)	0,129 (1)	0,757 (3)	3,5 (5)
C(16)	0,3351 (6)	0,140 (1)	0,806 (3)	3,3 (5)
C(17)	0,3273 (6)	0,207 (1)	0,881 (3)	3,7 (5)
C(18)	0,3568 (7)	0,22 (1)	0,904 (3)	4,4 (5)
C(19)	0,3907 (7)	0,251 (1)	0,848 (3)	4,4 (5)
C(20)	0,3984 (7)	0,186 (1)	0,781 (3)	4,0 (5)
C(21)	0,3767 (8)	-0,002 (1)	0,936 (3)	4,9 (6)
O(22)	0,3530 (6)	0,006 (1)	0,032 (2)	7,1 (5)
O(23)	0,4103 (5)	0,0235 (9)	0,954 (2)	5,1 (4)
C(24)	0,4208 (9)	0,061 (2)	0,087 (4)	8,0 (8)
C(26)	0,3909 (8)	-0,105 (1)	0,763 (3)	4,6 (6)
O(27)	0,4091 (6)	-0,130 (1)	0,864 (3)	7,9 (5)
O(28)	0,3862 (5)	-0,132 (1)	0,642 (2)	5,8 (4)
C(29)	0,4091 (9)	-0,203 (2)	0,613 (4)	7,0 (8)
O(31)	0,3144 (4)	-0,1036 (8)	0,856 (2)	4,6 (4)
C(32)	0,2731 (6)	-0,056 (1)	0,598 (3)	3,3 (5)
O(33)	0,2509 (5)	-0,0885 (9)	0,675 (2)	4,7 (4)
O(34)	0,2668 (4)	-0,0368 (8)	0,465 (2)	5,0 (4)
C(35)	0,2283 (8)	-0,048 (2)	0,413 (4)	7,1 (7)
C(37)	0,4542 (9)	0,118 (2)	0,494 (4)	7,9 (8)
O(38)	0,4659 (5)	0,1714 (9)	0,431 (2)	9,3 (6)
C(39)	0,4701 (9)	0,008 (2)	0,708 (4)	7,4 (8)
O(40)	0,4893 (6)	-0,006 (1)	0,802 (3)	8,6 (6)
C(41)	0,4377 (8)	-0,037 (2)	0,435 (4)	6,1 (6)
O(42)	0,4362 (6)	-0,084 (1)	0,353 (3)	8,3 (5)

Arbeit von Cromer & Waber (1965) entnommen. Die Verfeinerung mit Gewichten aus den mittleren Standardabweichungen der Zählrohrmessungen (Stout & Jensen, 1968) ergab durch die Zersetzlichkeit des Kristalls nur $R = 16,9\%$ für die Raumgruppe $B2/b$. (In der Raumgruppe Bb sank der R -Wert nur unwesentlich auf $16,2\%$.) Die Atomparameter zeigt Tabelle 1.*

Diskussion. Fig. 2 zeigt das Stereobild des Moleküls (Hundt, 1974). Es bestätigt den früher nur spektroskopisch begründeten Vorschlag für das Diphosphacyclopenten-Molekül. Da inzwischen auch die Kristallstruktur des Triäthyl-1-äthoxy-4-oxo-1,2-diphenyl-1,2-diphosphacyclopenten-3,3,5-tricarboxylat (II) bestimmt worden ist (Saenger, 1973), interessiert hier in erster Linie der Vergleich des Nickelkomplexes mit dem Ligandenmolekül. Wie zu erwarten, sitzt die Ni(CO)₃-Gruppe am P(2) in *trans*-Stellung zu den Phenylgruppen. Tabelle 2 fasst Atomabstände und Winkel von (I) und (II) zusammen. Die mit der Ni(CO)₃-Gruppe neu auftretenden Abstände entsprechen Literaturwerten (z.B. Krüger & Tsay, 1974). Die übrigen Abstände stimmen innerhalb der bei (I) grösseren Fehlergrenzen zwischen (I) und (II) überein und bestätigen die von Saenger (1973) bereits durchgeführte Bindungsdiskussion. Insbesondere die

* Die Liste der Strukturfaktoren ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33969: 16 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.



Fig. 2. Stereobild des (I). (C: offene Kreise; P: Kugeln mit zwei Grosskreisen; O: Kugeln mit Äquator, Durchmesser und Grosskreis; Ni: Kugeln mit gefülltem Segment.)

Tabelle 2. *Atomabstände (in den Diagonalfeldern in Å) und Bindungswinkel (°) zwischen den Ringatomen P(1), P(2), C(3), C(4) und C(5) und ihren Nachbaratomen bei (I) (Zahlenwerte in den unteren Dreiecken der Matrizen) und (II) (Zahlenwerte in den oberen Dreiecken)*

Mittlere Standardabweichung: 4 Einheiten der letzten Stelle.

P(1)	C(9)	P(2)	C(5)	O(6)	P(2)	Ni	C(15)	C(3)	P(1)	C(3)	P(2)	C(21)	C(26)	C(4)
	1,781 1,74	111,7	117,7	102,1	Ni	2,20	-	-	-	P(2)	1,899 1,90	1,058	1,058	1,113
		2,193 2,21	100,2	106,1	C(15)	121	1,828 1,84	100,7	100,7	C(21)	106	1,501 1,47	109,7	114,5
			1,711 1,71	118,1	C(3)	118	101	1,899 1,90	88,8	C(26)	108	111	1,534 1,56	107,4
				1,574 1,58	P(1)	118	103	91	2,193 2,21	C(4)	112	116	104	1,559 1,55

Tabelle 2 (Fort.)

C(4)	C(3)	O(31)	C(5)	C(5)	P(1)	C(4)	C(32)
C(3)	1,559 1,55	118,1	114,7	P(1)	1,711 1,71	116,6	120,9
O(31)	117	1,206 1,28	126,9	C(4)	116	1,447 1,42	122,5
C(5)	120	123	1,447 1,42	C(32)	119	125	1,463 1,47

mesomere Verteilung der Doppelbindung um das C(5) führt zu einer starken Verkürzung der C—C- bzw. P—C-Bindungen. Deutlicher noch als bei Saenger (1973) wird die 'beste Ebene' durch die Atome P(1), C(3), C(4), C(5), C(32), O(31) und O(33) bestimmt. Sie treten maximal nur 0,007 Å aus dieser heraus, das P(2) dagegen 0,04 Å in der Richtung, in der die Benzol-

ringe liegen (zum Vergleich: maximale Abstände der C-Atome von den 'besten Ebenen' der Benzolringe: 0,005 Å).

Literatur

- BERGERHOFF, G., HAMMES, O., FALBE, J., TIHANYI, B., WEBER, J. & WEISHEIT, W. (1971). *Tetrahedron*, **27**, 3593–3601.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- HUNDT, R. (1974). Dissertation, Univ. Bonn.
- KRÜGER, C. & TSAY, Y. H. (1974). *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 455–458.
- SAENGER, W. (1973). *J. Org. Chem.* **38**, 253–256.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, S. 454–458. London: Macmillan.
- XRAY system (1967). Tech. Rep. TR-67-58. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 183–185

Sodium Anilomethanesulphonate Monohydrate

BY JOHANNES RÜDIGER LECHAT

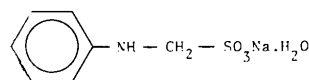
Universidade de São Paulo, Instituto de Física e Química de São Carlos, CP 369, 13560 São Carlos, SP, Brazil

(Received 13 June 1978; accepted 12 September 1978)

Abstract. C₇H₈NNaO₃S.H₂O, orthorhombic, *P*2₁2₁2₁, *a* = 5.342 (2), *b* = 30.041 (5), *c* = 5.938 (2) Å, *M_r* = 227.22, *Z* = 4, *D_m* = 1.575 (floatation), *D_x* = 1.584 Mg m⁻³, *μ*(Mo *Kα*) = 0.37 mm⁻¹. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares calculations. The final *R* was 0.066 for 1672 measured reflections. Coordination of the Na atom is octahedral, involving four O atoms from sulphonate groups and two O atoms from water molecules. The Na—O distances are between 2.345 (2) and 2.700 (2) Å.

Introduction. Sodium anilomethanesulphonate (I) and sodium *p*-bromoanilomethanesulphonate (Lechat & Rosenstein, 1977) crystallize respectively as monohydrate and sesquihydrate. The degree of hydration of these compounds influences their spectra in the infrared region where a demultiplication of the O—H stretching band and a shift of the N—H stretching band are observed (De Groote, 1978). This investigation has been undertaken in order to establish a correlation between the behaviour of aminomethanesulphonate compounds in the IR region and their crystal structure. Further aminomethanesulphonate compounds in the

aromatic and aliphatic series are being studied at present.



(I)

Crystals of (I) were kindly provided by Professor R. A. M. C. De Groote, of the Chemistry and Molecular Physics Department, Institute of Physics and Chemistry of São Carlos.

A crystal of dimensions 0.2 × 0.6 × 0.3 mm was used for the data collection on a Nonius CAD-4 diffractometer. The cell parameters were refined from the setting angles for 25 reflections. The three-dimensional intensity data were collected using graphite-monochromated Mo *Kα* radiation up to 2θ = 60°. The ω–2θ scanning mode with varying interval was used. Of the 1672 recorded independent reflections, 1532 were considered observed above background [*I* > 2σ(*I*), where σ was based on counting statistics]. The data were reduced to structure factors without absorption correction. The structure was solved by application of *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) to the 254 reflections with *E* > 1.40. All the