

*Acta Cryst.* (1984). **C40**, 571–572

**AsPh<sub>4</sub>[ReOCl<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)]: Berichtigung zur Strukturbestimmung von 'AsPh<sub>4</sub>[ReOCl<sub>4</sub>]'. Von ULRICH MÜLLER, Fachbereich Chemie der Universität, Hans-Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg, Bundesrepublik Deutschland**

(Eingegangen am 12. Oktober 1983; angenommen am 5. Dezember 1983)

**Abstract**

The compound that was described as tetraphenylarsonium tetrachlorooxorhenate(V), AsPh<sub>4</sub>[ReOCl<sub>4</sub>], by Lis & Jeżowska-Trzebiatowska [*Acta Cryst.* (1977), **B33**, 1248–1250] is shown to be tetraphenylarsonium aquatetrachlorooxorhenate(V), AsPh<sub>4</sub>[ReOCl<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)]. With the original data, the crystal structure was refined to  $R = 0.044$ . The only difference is the inclusion of a molecule of water in the position *trans* to the O atom.

**Einleitung**

Tetraphenylphosphonium- und -arsonium-Verbindungen mit einem Anion, welches eine vierzählige Drehachse besitzt, kristallisieren meistens in der Raumgruppe  $P4/n$  im Strukturtyp des AsPh<sub>4</sub>[RuNCl<sub>4</sub>] (Müller, 1980). Dabei sind die Kationen zu Säulen in Richtung *c* gestapelt, die Anionen befinden sich zwischen den Säulen auf kristallographischen vierzähligen Drehachsen. Die Gitterkonstante *c* wird im wesentlichen durch die Translationsperiode der Säulen bestimmt, wird aber auch von der Natur des Anions beeinflusst. Für quadratisch-pyramidale Anionen [MOCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> und [MNCI<sub>4</sub>]<sup>-</sup> liegen die Gitterkonstanten immer in einem relativ engen Bereich (Tabelle 1). Die Hydrate AsPh<sub>4</sub>[MoOCl<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)] (Garner, Hill, Mabbs, McFadden & McPhail, 1977) und PPh<sub>4</sub>[NbOCl<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)] (Klingelhöfer & Müller, 1984) kristallisieren mit gleichartiger Packung ebenfalls in der Raumgruppe  $P4/n$ , mit Gitterkonstanten, die sich nicht stark, aber doch in charakteristischer Weise unterscheiden (Tabelle 1). Der Austausch von Arsen gegen Phosphor im Kation beeinflusst die Gitterkonstanten nur geringfügig (weniger als 0,2 Å; Müller, 1980; Müller, Schweda & Strähle, 1983).

In der Arbeit über die Kristallstrukturbestimmung von 'AsPh<sub>4</sub>[ReOCl<sub>4</sub>]' werden von Lis & Jeżowska-Trzebiatowska (1977) auch die Gitterkonstanten von PPh<sub>4</sub>[ReOCl<sub>4</sub>] angegeben (Tabelle 1). Die Werte für diese beiden Verbindungen unterscheiden sich zu stark, um mit dem Austausch Arsen/Phosphor erklärt werden zu können. Man erkennt auch, dass die Werte für PPh<sub>4</sub>[ReOCl<sub>4</sub>] den Werten für

andere Verbindungen mit quadratisch-pyramidalem Anion entsprechen, diejenigen für 'AsPh<sub>4</sub>[ReOCl<sub>4</sub>]' hingegen zu den Hydraten passen. Auch die Atomkoordinaten von 'AsPh<sub>4</sub>[ReOCl<sub>4</sub>]' stimmen sehr gut mit denjenigen der Hydrate überein. Da Lis & Jeżowska-Trzebiatowska ihre Verbindungen aus wässriger Lösung erhalten haben, ist es wahrscheinlich, dass sie ein Hydrat AsPh<sub>4</sub>[ReOCl<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)] untersucht haben. Eine Fourier-Synthese und eine Verfeinerung mit Hilfe der von Lis & Jeżowska-Trzebiatowska publizierten Strukturdaten bestätigt diese Vermutung.

**Durchgeführte Rechnungen**

Die Atomparameter sowie 1080 Strukturdaten aus der von Lis & Jeżowska-Trzebiatowska (1977) publizierten Liste von 1278 Werten (Weglassung der 144 unbeobachteten und einiger Reflexe mit hohen Indices und geringer Intensität) dienen zur Berechnung einer Fourier-Synthese und einer Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (Rechenprogramm *SHELX76* von Sheldrick, 1976). Zur Vereinfachung wurden die Atome der Phenylgruppen als starre Einheit behandelt, für die C-Atome wurden nur isotrope Temperaturfaktoren berechnet. Die Fourier-Synthese zeigte auf der vierzähligen Drehachse ausser dem Re-Atom und dem O-Atom des [ReOCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ions ein weiteres Maximum in  $z = 0,11$  von gleicher Höhe wie dasjenige des O-Atoms. Die Verfeinerung ohne Berücksichtigung dieses Maximums führte zu einem Übereinstimmungsindex  $R = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$  von 5,7%. Mit Berücksichtigung des Maximums als zweites O-Atom wurde ein Wert von  $R = 4,4\%$  erreicht. Da sich die erhaltenen Atomparameter nur unwesentlich von den Daten von Lis & Jeżowska-Trzebiatowska unterscheiden, verzichten wir auf deren Wiedergabe.\* Parameter für das O-Atom des H<sub>2</sub>O-Moleküls:  $x = \frac{1}{4}$ ,  $y = \frac{1}{4}$ ,  $z = -0,122$  (2);  $B_{11} = B_{22} = 7,6$  (6),  $B_{33} = 1,7$  (5) Å<sup>2</sup>,  $B_{12} = B_{23} = B_{13} = 0$ .

**Diskussion**

Wie aufgrund der Gitterkonstanten vermutet, ist die von Lis & Jeżowska-Trzebiatowska (1977) untersuchte Verbindung nicht AsPh<sub>4</sub>[ReOCl<sub>4</sub>] sondern das Hydrat AsPh<sub>4</sub>[ReOCl<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)]. Die beiden O-Atome befinden sich in *trans*-Stellung zueinander auf einer vierzähligen Drehachse. Um der Vierzähligkeit gerecht zu werden, muss das Wassermolekül im statistischen Mittel zwei verschiedene Positionen einnehmen, die um 90° gegeneinander verdreht sind. Es wurde kein Versuch unternommen, die Lage dieser H-Atome aufzufinden. Die Bindungsabstände und -winkel stimmen mit

\* Die Tabelle der Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren ist bei der British Library Lending Division hinterlegt (Supplementary Publication No. SUP 39086: 2 pp.). Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Kristalldaten verschiedener Verbindungen EPh<sub>4</sub>[MZCl<sub>4</sub>] (*E* = P, As; *Z* = O, N; *M* = Metall)

	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Literatur
EPh <sub>4</sub> [MZCl <sub>4</sub> ]	12,6 bis 13,0	7,7 bis 7,9	(1), (2)
EPh <sub>4</sub> [MOCl <sub>4</sub> (OH <sub>2</sub> )]	13,090 (7) bzw. 13,09 (1)	7,440 (5) bzw. 7,34 (1)	(3), (4)
PPh <sub>4</sub> [ReOCl <sub>4</sub> ]	12,702 (3)	7,707 (1)	(5)
'AsPh <sub>4</sub> [ReOCl <sub>4</sub> ]	13,117 (6)	7,358 (4)	(5)

Literatur: (1) Müller (1980); (2) Müller, Schweda & Strähle (1983); (3) Garner, Hill, Mabbs, McFadden & McPhail (1977); (4) Klingelhöfer & Müller (1984); (5) Lis & Jeżowska-Trzebiatowska (1977).

den Angaben von Lis & Jeżowska-Trzebiatowska überein [nur der Abstand Re=O ist mit 1,65 (2) statt 1,63 (2) Å etwas grösser, die Abweichung ist jedoch nicht signifikant]. Das Wassermolekül ist relativ locker gebunden, der Abstand Re—O beträgt 2,35 (1) Å; dieser Abstand liegt an der oberen Grenze der Werte, die bisher für [ReOX<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)]<sup>-</sup>-Komplexe gefunden wurden (2,19 bis 2,32 Å; Lis, 1979), er ist aber immer noch deutlich kürzer als im PPh<sub>4</sub>[NbOCl<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)] [2,49 (1) Å; Klingelhöfer & Müller, 1984].

Während das Arsoniumsalz AsPh<sub>4</sub>[ReOCl<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)] als Hydrat kristallisiert, ist das Phosphoniumsalz PPh<sub>4</sub>[ReOCl<sub>4</sub>] offenbar kein Hydrat; dies ergibt sich aus dem Vergleich der Gitterkonstanten (Tabelle 1). Ob der Unterschied ursächlich mit den nur wenig verschiedenen Kationen zusammenhängt oder ob bei der Kristallisation der beiden Verbindungen etwas unterschiedliche Bedingungen herrschten, lässt sich aus den Angaben von Lis & Jeżowska-Trzebiatowska nicht rekonstruieren.

Ich danke dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### Literatur

- GARNER, C. D., HILL, L. H., MABBS, F. E., MCFADDEN, D. C. & MCPHAIL, A. T. (1977). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 1202–1207.
- KLINGELHÖFER, P. & MÜLLER, U. (1984). *Z. Anorg. Allg. Chem.* Im Druck.
- LIS, T. (1979). *Acta Cryst.* B35, 3041–3044; dort weitere Literatur.
- LIS, T. & JEŻOWSKA-TRZEBIATOWSKA, B. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1248–1250.
- MÜLLER, U. (1980). *Acta Cryst.* B36, 1075–1081; dort weitere Literatur.
- MÜLLER, U., SCHWEDA, E. & STRÄHLE, J. (1983). *Z. Naturforsch. Teil B*, 38, 1299–1300.
- SHELDRIK, G. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination.* Univ. Cambridge, England.

### Corrections and Additions

*Acta Cryst.* (1984). C40, 572

**Structure of quínidine, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: erratum.** By S. KASHINO and M. HAISA, *Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, Tsushima, Okayama 700, Japan*

(Received 13 November 1983; accepted 21 November 1983)

An error in the *Experimental* section of the paper by Kashino & Haisa [*Acta Cryst.* (1983), C39, 310–312] is corrected. The range of observation for *h* should read –13 to 12.

*Acta Cryst.* (1984). C40, 572

**Structure of (±)-methyl 7,7-ethylenedioxy-cis-4a,5,6,7,8,8a-hexahydro-4a-coumarincarboxylate, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, and the configuration of the 1,3-dioxolane ring: erratum.** By CLARA BRINK SHOEMAKER, DAVID P. SHOEMAKER, SARAH L. BARKOWSKI, RICHARD J. FRENCH and M. RAHIM KAZEROUNI, *Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis, Oregon 97331, USA*

(Received 10 January 1984)

A printer's error is corrected. In Table 2 of Shoemaker, Shoemaker, Barkowski, French & Rahim Kazerouni [*Acta Cryst.* (1983), C39, 1676–1679] *P*(mod 367) should read *P*(mod 36°).

0108-2701/84/030572-01\$01.50

© 1984 International Union of Crystallography