

Fig. 2. Projection of the $\text{La}_3(\text{SiO}_4)\text{Cl}_5$ structure along the b axis (atoms striped and joined by full lines at $y = \frac{1}{4}$, atoms joined by dashed lines at $y = -\frac{1}{4}$).

The $\text{La}(1)$, $\text{La}(2)$ and $\text{La}(3)$ ions have similar Cl_3O_3 environments: three Cl atoms at the apices of a nearly equilateral triangle in the 'mirror', a Cl_4O_2 trigonal prism with triangular faces symmetrical with respect to the 'mirror' and one O atom [O(4)] more distant than the two other O atoms.

In planes $y = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ we can characterize triangular La_3Cl_6 groups formed by three LaCl_3 groups sharing apices. Each La_3Cl_6 triangle shares two apices with two other similar triangles to constitute $(\text{La}_3\text{Cl}_5)_n$ chains parallel to a . The apex of the La_3Cl_6 triangle not shared in this chain is occupied by Cl(5). Pseudo-

hexagonal holes appear between two consecutive chains in the mirror in which triangular bases of SiO_4 tetrahedra are located (Fig. 2).

The Cl(1), Cl(2), Cl(3), and Cl(4) anions have a cationic tetrahedral environment (La_4Cl). This halogen coordination can be found in halogenoaluminosilicates of sodalite $\text{Na}_4(\text{AlSiO}_4)_3\text{X}$ (Löns & Schulz, 1967). The Cl(5) anion has a fivefold pyramidal coordination (La_5Cl) with greater Cl—La distances, resulting in a greater value of the thermal parameter (Table 1).

Because of the low value of the b parameter, consecutive SiO_4 tetrahedra along $[010]$ keep the same orientation. So it can be assumed that orientational disorder occurs between such 'SiO₄ rows' parallel to b . In planes $y \approx \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ distances between tetrahedra shown in Fig. 1 are great so the two possible orientations for a tetrahedron lead to a weak variation of lattice energy, making possible the existence of some disorder. Orientational disorders of oxygen tetrahedra have been observed, for instance for SO_4 in Na_2SO_4 (Eysel, Höfer, Keester & Hahn, 1985).

The similarity of the powder patterns indicates that $\text{Ln}_3(\text{SiO}_4)\text{Cl}_5$ compounds with $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ are isostructural.

References

- EYSEL, W., HÖFER, H. H., KEESTER, K. L. & HAHN, T. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 5–11.
 GRAVEREAU, P., ES-SAKHI, B. & FOUASSIER, C. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1884–1887.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 LÖNS, J. & SCHULZ, H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 434–436.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 1679–1683

Dimerer Cadmium(II)-komplex mit Dihydrizidthiophosphorsäurephenylester als zweizähnigem *S,N*-Chelatligand

VON UDO ENGELHARDT UND CHRISTINE RENZ-KREIKEBOHM

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstrasse 34–36, D-1000 Berlin 33, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 24. November 1988; angenommen am 27. Februar 1989)

Abstract. Di- μ -chloro-bis{chloro[*O*-phenyl bis(*N,N'*-dimethylhydrazido)thiophosphate-*S,N*]cadmium(II)}, $[\text{Cd}_2\text{Cl}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{OPS})_2]$, $M_r = 915.28$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 12.497(5)$, $b = 7.968(6)$, $c = 18.144(11)$ Å, $\beta = 91.44(4)^\circ$, $V = 1806(3)$ Å³, $Z = 2$,

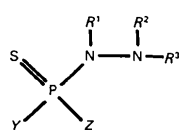
$D_x = 1.683$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 17.04$ mm⁻¹, $F(000) = 912$, $T = 293$ K, $R = 0.043$ for 2582 unique contributing reflections. The title compound crystallizes from a solution of *O*-phenyl bis(*N,N'*-dimethylhydrazido)thiophosphate (dhtp)

0108-2701/89/111679-05\$03.00

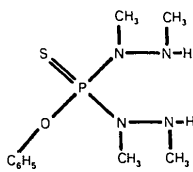
© 1989 International Union of Crystallography

and CdCl₂·H₂O in ethanol. The inorganic bidentate ligands coordinate through S and one of the terminal hydrazido N atoms. The Cd^{II} atoms are at the centers of distorted tetragonal pyramids. Two basal Cl atoms form bridges to the other Cd atom, both subunits of the dimeric complex being connected *via* a center of symmetry. The other two Cl atoms are in apical positions. Bond distances: Cd—S 2.673 (1), Cd—N 2.380 (6), Cd—Cl(terminal) 2.416 (2), Cd—Cl(bridging) 2.559 (2) and 2.644 (2) Å.

Einleitung. Hydrazidothiophosphorsäurederivate (1) können durch freie Elektronenpaare am S und N als mehrzählige Chelatliganden fungieren. Die Umsetzungen mit Halogeniden zweifach positiver Übergangsmetalle ergaben Komplexe von unterschiedlichen Metall-Ligand-Verhältnissen (Ainscough, Peterson & Sabourin, 1970; Ainscough, Peterson, Thé & Wilson, 1969; Engelhardt & Scherer, 1976; Engelhardt, Friedrich & Kirner, 1981; Dagnac & Casteran-Baumassy, 1980). Die Röntgenstrukturaufklärung von Nickel-Komplexen mit Monohydrazidothiophosphorsäureestern zeigte, daß der Ligand nur über das endständige Stickstoffatom gebunden wird (Casteran-Baumassy, Dagnac & Gleizes, 1979; Engelhardt, Friedrich & Stromburg, 1982). Analytische Zusammensetzung und Molekülspektren von uns dargestellter entsprechender Cadmium(II)-Komplexe deuteten dagegen auf eine Koordination sowohl über terminale Stickstoffatome von Hydrazidogruppen als auch über den Schwefel hin. Da für den Titelkomplex mit dem Liganden (2) geeignete Einkristalle erhalten werden konnten, haben wir die Struktur untersucht, um die Koordinationsverhältnisse zu klären.



(1)

Y = O⁻, OMe, OEt, OPh, PhZ = Y, NRNR₂R¹, R², R³ = H, Me

(2) dhtp

Experimentelles. Der Komplex der analytischen Zusammensetzung [Cd(dhtp)Cl₂] entsteht bei der Reaktion von dhtp (2) (Engelhardt, Merrem & Bauer, 1979) mit CdCl₂·H₂O in wasserfreiem Ethanol bei 351 K. Nach zweistündigem Kochen und anschließendem langsamen Abkühlen kann vom kristallinen Produkt abdekantiert werden. Nach Trocknen im Hochvakuum und Aufnehmen mit abs. Ethanol in der Wärme bilden sich beim Abkühlen Plättchen aus, die oberhalb von 447 K unter Zersetzung zu schmelzen beginnen.

Tabelle 1. *Relative Atomkoordinaten* ($\times 10^4$) und *Mittelwerte der thermischen Parameter* $U_{\text{äq}}$ ($\text{Å}^2 \times 10^3$, nach Hamilton, 1959) mit *Standardabweichungen*

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Cd	3901 (03)	282 (06)	9260 (03)	57,0 (03)
Cl(1)	4189 (1)	-1316 (2)	8151 (1)	80,9 (1)
Cl(2)	4165 (1)	-1476 (2)	10431 (1)	67,1 (1)
S	1763 (1)	251 (2)	9269 (1)	53,9 (1)
P	1730 (1)	2591 (2)	9596 (1)	49,3 (1)
N(1)	1948 (4)	2973 (6)	10478 (3)	59,5 (3)
N(2)	3071 (5)	2616 (8)	10621 (3)	75,2 (4)
N(3)	2541 (4)	3799 (5)	9128 (3)	52,8 (3)
N(4)	3543 (5)	3118 (7)	8924 (3)	64,1 (4)
C(1)	1204 (8)	2408 (11)	11038 (4)	86,8 (6)
C(2)	3541 (11)	3855 (15)	1116 (7)	112,0 (9)
C(3)	2517 (8)	5646 (9)	9268 (6)	80,0 (6)
C(4)	3747 (11)	3471 (16)	8151 (6)	110,0 (9)
O	584 (3)	3437 (5)	9500 (2)	57,8 (2)
C(11)	-73 (5)	3297 (7)	8856 (3)	55,6 (4)
C(12)	231 (6)	4005 (9)	8208 (4)	66,2 (4)
C(13)	-480 (7)	3953 (11)	7615 (4)	80,0 (5)
C(14)	-1454 (7)	3231 (11)	7671 (5)	79,5 (5)
C(15)	-1744 (6)	2542 (10)	8321 (5)	83,2 (6)
C(16)	-1047 (6)	2555 (9)	8923 (5)	69,8 (5)

Ungefähre Gitterparameter und Raumgruppe aus Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen, automatisches Stoe-Vierkreis-Diffraktometer, genaue Gitterparameter aus 36 Reflexen ($15 \leq \theta \leq 17^\circ$, Kleinste-Quadrate-Verfeinerung), Meßbereich $-14 \leq h \leq 14$, $0 \leq k \leq 9$, $0 \leq l \leq 21$, $(\sin \theta / \lambda)_{\text{max}} 0,5617 \text{ Å}^{-1}$, zwei Standardreflexe alle 90 min (400, 006), Intensitätsabnahme während der gesamten Meßzeit 10,3%, lineare Korrektur, Kristallabmessungen $0,125 \times 0,30 \times 0,80 \text{ mm}$ (Volumen $0,03 \text{ mm}^3$), Beschreibung der Kristallform durch sechs Flächen, Absorptionskorrektur (Programm *ABSOLD*; Burnham, Busing, Levy & Gnagflow, 1981), Transmissionsfaktoren (F^2) $0,807 \leq A \leq 0,950$ (für Reflexe $\bar{1}90$ bzw. 002), 3297 Reflexe gemessen, davon 3185 kristallographisch unabhängig, 708 Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$ 'unbeobachtet', 105 davon mit $|F_o| > |F_c|$ wurden bei der Verfeinerung unter Minimalisierung von $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ einbezogen.

Die Atomlagen von Cd, S, P, Cl(1) wurden durch Patterson-Synthese gefunden (Auswertung mit Hilfe des Programmes *IMPAS*; Luger & Fuchs, 1983). Die restlichen Atomlagen konnten nach isotroper Verfeinerung durch Differenz-Fourier-Synthese ermittelt werden (H-Atomlagen berechnet und anschließend mitverfeinert). Die Verfeinerung aller 249 Parameter (anisotrope Temperaturfaktoren, H-Atome isotrop), Gewichtung mit $w = K/(A + DF_o + EF_o^2)$, $K = 10$ für 'beobachtete' und $K = 2,2$ für 'unbeobachtete' Reflexe, $A = 53,019$, $D = 1,4916$, $E = 0,0136$, ergab: $R = 0,043$ und $wR = 0,039$, $S = 1,07$, $R_I = \sum |I| < I > / \sum I = 0,011$ für äquivalente Reflexe, maximales Δ/σ im letzten Verfeinerungszyklus 0,012, Restelektronendichte: Maxima $< 0,6$, Minima $> -0,4 \text{ e Å}^{-3}$. Atomformfaktoren für die neutralen Atome (Cromer & Mann, 1968), für H-Atome

Tabelle 2. Relevante Bindungsabstände (Å), Bindungswinkel (°) und Interplanarwinkel (°)

Cd—Cl(1)	2,416 (2)	Cd—S	2,673 (1)
Cd—Cl(2)	2,559 (2)	Cd—N(4)	2,380 (6)
Cd—Cl(2')	2,644 (2)		
Hydrazidogruppen			
Koordiniert über N(4)			
P—N(3)	1,649 (5)	Frei	
N(3)—N(4)	1,422 (7)	P—N(1)	1,645 (5)
N(3)—C(3)	1,494 (9)	N(1)—N(2)	1,450 (8)
N(4)—C(4)	1,459 (12)	N(1)—C(1)	1,465 (10)
N(4)—H(4)	0,83 (7)	N(2)—C(2)	1,449 (14)
		N(2)—H(2)	0,96 (7)
P—S	1,957 (2)	P—O	1,588 (4)
O—C(11)	1,415 (7)	C(11)—C(12)	1,366 (9)
C(12)—C(13)	1,378 (10)	C(13)—C(14)	1,353 (12)
C(14)—C(15)	1,357 (13)	C(15)—C(16)	1,380 (12)
C(16)—C(11)	1,362 (9)		
Cl(1)—Cd—Cl(2)	112,6 (1)	S—Cd—N(4)	80,2 (1)
Cl(1)—Cd—S	99,8 (1)	S—Cd—Cl(2)	95,6 (1)
Cl(1)—Cd—N(4)	108,5 (2)	Cl(2')—Cd—Cl(2)	85,6 (1)
Cl(1)—Cd—Cl(2')	102,2 (1)	Cl(2')—Cd—N(4)	83,0 (1)
(Seiten) Mittelwert	105,8 (5,1)	(Basis) Mittelwert	86,1 (5,8)
Cd—N(4)—C(4)	113,2 (6)	Cd—Cl(2)—Cd ⁱ	94,4 (1)
Cd—N(4)—N(3)	117,2 (4)	Cd—S—P	91,2 (1)
Cd—N(4)—H(4)	102 (5)	Cl(2')—Cd—S	155,6 (1)
N(4)—Cd—Cl(2)	138,8 (2)		
P—N(3)—N(4)	117,9 (4)	P—N(1)—N(2)	105,9 (4)
P—N(3)—C(3)	118,2 (5)	P—N(1)—C(1)	121,7 (5)
N(4)—N(3)—C(3)	116,2 (6)	N(2)—N(1)—C(1)	116,4 (5)
Winkelsumme um N(3)	352,3 (5)	Winkelsumme um N(1)	344,0 (5)
N(3)—N(4)—C(4)	110,7 (7)	N(1)—N(2)—C(2)	110,6 (7)
N(3)—N(4)—H(4)	106 (5)	N(1)—N(2)—H(2)	102 (4)
C(4)—N(4)—H(4)	107 (5)	C(2)—N(2)—H(2)	105 (4)
Winkelsumme um N(4)	323,7 (41)	Winkelsumme um N(2)	317,6 (33)
S—P—N(1)	117,8 (2)	N(1)—P—O	98,9 (2)
S—P—N(3)	112,5 (2)	N(3)—P—O	105,1 (2)
S—P—O	113,4 (2)	N(1)—P—N(3)	107,7 (3)
P—O—C(11)	124,1 (4)	C(13)—C(14)—C(15)	119,9 (8)
C(12)—C(11)—C(16)	121,6 (6)	C(14)—C(15)—C(16)	120,5 (7)
C(11)—C(12)—C(13)	118,2 (7)	C(15)—C(16)—C(11)	118,7 (7)
C(12)—C(13)—C(14)	121,1 (7)		
Cd—S—P—O	164,8 (2)		
Cd—S—P—N(1)	-80,4 (2)		
Cd—S—P—N(3)	45,7 (2)		
P—N(3)—N(4)—Cd	1,5 (6)		
C(3)—N(3)—N(4)—Cd	150,5 (5)		
P—N(3)—N(4)—C(4)	133,2 (6)		
P—N(3)—N(4)—H(4)	-112 (5)		
C(3)—N(3)—N(4)—C(4)	-77,8 (8)		
C(3)—N(3)—N(4)—H(4)	37 (5)		
P—N(1)—N(2)—C(2)	139,8 (7)		
P—N(1)—N(2)—H(2)	-109 (4)		
C(1)—N(1)—N(2)—C(2)	-81,6 (8)		
C(1)—N(1)—N(2)—H(2)	29 (5)		

(i) $-x + 1, -y, -z + 2$.

(Stewart, Davidson & Simpson, 1965), f' und f'' für P, S, Cl und Cd (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962), Programmsystem XRAY76 (Stewart, Machin, Dickinson, Ammon, Heck & Flack, 1976).

Diskussion. Tabelle 1 enthält die Lageparameter der Atome der asymmetrischen Einheit (ohne H-Atome), Tabelle 2 relevante Bindungsabstände und -winkel sowie ausgewählte Interplanarwinkel (Torsionswinkel).^{*} Die asymmetrische Einheit wird von der Hälfte des dimeren Komplexmoleküls gebildet (Fig. 1). Die beiden Metallzentren sind über zwei Chlorbrücken verbunden. Die Cadmium-atome sind verzerrt tetragonal-pyramidal koordiniert. Das terminale N(2) der zweiten Dimethylhydrazidogruppe nähert sich der Basis der Pyramide, bleibt aber mit einem Cd—N Abstand von 3,280 (6) Å außerhalb des Bereiches einer echten koordinativen Bindungswechselwirkung. Die mittlere Abweichung der Winkel von denen einer idealisierten tetragonalen Pyramide AXB_4 (vier Basiswinkel $B-X-B$: $\bar{\alpha} = 86,1^\circ$, vier Seitenwinkel $A-X-B$: $\bar{\alpha} = 105,8^\circ$) berechnet nach $D_\alpha = [\sum_{i=1}^n (\alpha_i - \bar{\alpha})^2 / n]^{1/2}$ ergibt $D_\alpha = 5,4^\circ$. Die Winkelverzerrung erfolgt in Richtung auf eine trigonale Bipyramide. Für diesen Polyeder

^{*} Die Liste der Lageparameter und der isotropen Temperaturfaktoren der H-Atome, der Bindungsabstände und -winkel unter Beteiligung von H-Atomen, der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren, und der beobachteten und berechneten Strukturparameter sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52042: 22 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

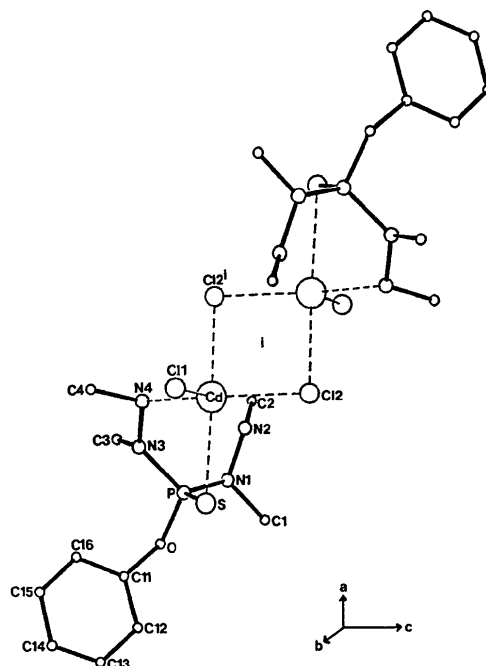


Fig. 1. Das dimere Komplexmolekül mit Nummerierungsschema für die asymmetrische Einheit. H-Atome sind weggelassen. $i =$ Symmetriezentrum in $\frac{1}{2}, 0, 1$. ORTEP-Zeichnung (Johnson, 1976).

Tabelle 3. Bindungslängen (Å) in vergleichbaren Cadmiumkomplexverbindungen

Komplezzusammensetzung*		Cd—Cl	Cd—N	Cd—S	Lit.
[Cd(dmso)(m)Cl ₂] _n	oktaedr.	1 2,6106 (5) bis 2,6530 (6)	2,357 (2)	—	(1)
[Cd(mp)Cl ₂ H ₂ O] ₂	oktaedr.	2 2,60 ^{ab} 2,63 ^{ab} 2,49 ^{ac}	2,32 ^c	2,79 ^c	(2)
[Cd(taa)Cl ₂] ₂	oktaedr.	1 2,57 (2) bis 2,89 (2)	—	2,55 (1)	(3)
[(tba)Cd ₂ Cl ₄] _n	trigon.- bipyram.	4 2,503 (2) ^b 2,570 (2) 2,428 (2) ^c	—	2,532 (2)	(4)
	oktaedr.	2,588 (2) bis 2,691 (1)	—	2,608 (2)	
[CdCl ₂ (μ-S(CH ₂) ₂ - NH(CH ₂) ₂) _n	tetraedr.	1 2,455 (1) 2,507 (1)	—	2,511 (1) ^b 2,516 (1) ^b	(5)
[[Cd(datp)Cl ₂ H ₂ O] _n	oktaedr.	2 2,589 (4) ^b 2,681 (5) ^b 2,525 (4) ^c	2,446 (12)	2,758 (4) ^b 2,958 (5) ^b	(6)
	tetraedr.	2 —	2,313 (8)	2,488 (4)	(7)
[Cd(tch) ₂ Cl ₂]	oktaedr.	2 2,73 (1)	2,34 (3)	2,59 (1)	(8)
[Cd(H ₂ daps)Cl ₂]- CHCl ₃ , CH ₃ OH	pentagon.- bipyram.	5 2,565 (7) 2,611 (7)	2,40 (2) 2,42 (2)	—	(9)
	tetragon.- pyramidal	2 2,416 (2) ^c 2,559 (2) ^b 2,644 (2) ^b	2,380 (6)	2,673 (1)	(10)

Abkürzungen für Liganden: dmsO: Dimethylsulfoxid, m: 9-Methyladenin, mp: 6-Mercaptopurin, taa: Thioacetamid, tba: Tetrabutyl-3,6-dioxoacandithioamid, datp: 4,6-Diamino-1,2-dihydro-2-thiopyrimidin, tch: Thiocarbonylhydrazid, daps: 2,6-Diacetylpyridin-bis(salicylhydrazon).

Literatur: (1) Griffith, Charles & Amma (1982); (2) Griffith & Amma (1979); (3) Rolies & de Ranter (1978); (4) Sauter & Dobler (1982); (5) Casals, Gonzales-Duarte, Sola, Font-Bardia, Solans & Solans (1987); (6) Bigoli, Loporati & Pellinghelli (1976); (7) Bigoli, Braibanti, Manotti Lanfredi, Tiripicchio & Tiripicchio Camellini (1971); (8) Pelizzi, Pelizzi & Vitali (1987); (9) Romero-Molina, Gutierrez-Valero, Lopez-Garzon, Salas-Peregrin, Arriortua & Zuñiga (1987); (10) diese Arbeit.

* Koordinationsphäre um Cadmium und Ligandenzähigkeit. x: ± 0,003, y: ± 0,006, b: verbrückt, t: endständig.

ergibt sich jedoch eine deutlich größere mittlere Winkelabweichung $D_{\alpha'} = 9,7^{\circ}$ von den Idealwinkeln (120 bzw. 90°). Eine noch größere Abweichung $D_{\alpha'} = 13,8^{\circ}$ ergäbe sich für eine Interpretation als Oktaederkomplex unter Hinzurechnung des großen Cd—N(2) Abstandes. Dhtp (2) fungiert als zweizähliger Ligand unter Ausbildung eines fünfgliedrigen Chelatringes. Eine ausreichende Annäherung der zweiten *N,N'*-Dimethylhydrazidogruppe über N(2) an das Cadmium unter Ausbildung eines oktaedrischen Komplexes bleibt offensichtlich aus Gründen der Ligandengeometrie auf halbem Wege stecken. Der mit $91,1(1)^{\circ}$ fast rechte Cd—S—P Winkel erscheint relativ klein. Auffällig ist auch der mit $105,9(4)^{\circ}$ vergleichsweise kleine P—N(1)—N(2) Winkel. Der N(1)—N(2) Bindungsabstand in der nicht komplex gebundenen Hydrazidogruppe ist mit $1,450(8)$ Å deutlich länger als in der gebundenen

hydrazidogruppe, der mit $1,422(7)$ Å mehr im Bereich des üblichen für *N,N'*-Dimethylhydrazidophosphorsäurederivate liegt (Engelhardt & Viertel, 1982, und die dort zitierte Literatur). Erstaunlicherweise unterscheiden sich die Torsionswinkel um die N—N Bindungen in den beiden Hydrazidogruppen nicht wesentlich (Tabelle 2). Für einen Vergleich der Bindungslängen in den koordinativen Bindungen zum Cd sind in Tabelle 3 einige neuere Ergebnisse aus der Literatur zusammengestellt. Während die Cd—N und Cd—Cl Abstände ähnlich sind, bildet der anorganische Ligand dhtp im Cadmiumkomplex relativ lange Cd—S Bindungen aus. Cd^{II} zeigt in vergleichbaren Komplexen mit S- sowie S,*N*-Liganden offensichtlich sehr unterschiedliche Koordinationssphären: tetraedrisch, trigonal bipyramidal, tetragonal pyramidal (diese Arbeit), oktaedrisch und pentagonal bipyramidal.

Wir danken Herrn Kollegen Fuchs für seine freundliche Hilfe bei den Intensitätsmessungen und beim Umgang mit dem Programm IMPAS. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- AINSCOUGH, E. W., PETERSON, L. K. & SABOURIN, D. E. (1970). *Can. J. Chem.* **48**, 401–404.
- AINSCOUGH, E. W., PETERSON, L. K., THÉ, K. I. & WILSON, G. L. (1969). *Can. J. Chem.* **47**, 3405–3408.
- BIGOLI, F., BRAIBANTI, A., MANOTTI LANFREDI, A. M., TIRIPICCHIO, A. & TIRIPICCHIO CAMELLINI, M. (1971). *Inorg. Chim. Acta*, **S**, 392–396.
- BIGOLI, F., LEPORATI, E. & PELLINGHELLI, M. A. (1976). *Cryst. Struct. Commun.* **5**, 597–600.
- BURNHAM, C. W., BUSING, W. R., LEVY, H. A. & GNAGFLOW, W. (1981). *ABSOLD*. Modifiziert für die Benutzung am Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin durch W. Dreissig, Version 7/8/81.
- CASALS, I., GONZALEZ-DUARTE, P., SOLA, J., FONT-BARDIA, M., SOLANS, J. & SOLANS, X. (1987). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **10**, 2391–2395.
- CASTERAN-BAUMASSY, J., DAGNAC, P. & GLEIZES, A. (1979). *J. Chem. Res. (S)*, **S**, 164–165.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DAGNAC, P. & CASTERAN-BAUMASSY, J. (1980). *J. Mol. Struct.* **62**, 157–164.
- ENGELHARDT, U., FRIEDRICH, B. & KIRNER, I. (1981). *Z. Naturforsch. Teil B*, **36**, 791–796.
- ENGELHARDT, U., FRIEDRICH, B. & STROMBURG, B. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 753–758.
- ENGELHARDT, U., MERREM, H.-J. & BAUER, H. (1979). *Chem. Ber.* **112**, 1482–1485.
- ENGELHARDT, U. & SCHERER, G. (1976). *Z. Naturforsch. Teil B*, **31**, 1553–1561.
- ENGELHARDT, U. & VIERTTEL, H. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 3049–3052.
- GRIFFITH, E. A. H. & AMMA, E. L. (1979). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **S**, 1013–1014.

- GRIFFITH, E. A. H., CHARLES, N. G. & AMMA, E. L. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 942–944.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Bd. III. S. 214. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Bericht ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.
- LUGER, P. & FUCHS, J. (1983). *IMPAS. Intermolecular Patterson Vector Search*. Version September 1983. Freie universität Berlin, Berlin, Bundesrepublik Deutschland.
- PELIZZI, C., PELIZZI, G. & VITALI, F. (1987). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1**, S. 177–181.
- ROLIES, M. M. & DE RANTER, C. J. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3216–3218.
- ROMERO-MOLINA, M. A., GUTIERREZ-VALERO, M. D., LOPEZ-GARZON, R., SALAS-PEREGRIN, J. M., ARRIORTUA, M. I. & ZUÑIGA, F. J. (1987). *Inorg. Chim. Acta*, **136**, 87–92.
- SAUTER, H. & DOBLER, M. (1982). *Helv. Chim. Acta*, **65**(4), 1297–1303.
- STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C., AMMON, H. L., HECK, H. & FLACK, H. (1976). *XRAY System* – Version März 1976. Tech. Ber. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland, VStA.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 1683–1686

Structure of an Acetylcarbonylcyclopentadienyliron Complex with a Phosphine Ligand. I. $(\eta\text{-MeC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})(\text{COMe})(\text{PPh}_2\text{Et})$

BY HONG YE LIU, MD. MATIUR RAHMAN, LIP LIN KOH,* KLAAS ERIKS,† WARREN P. GIERING AND ALFRED PROCK

Metcalf Center for Science and Engineering, Department of Chemistry, Boston University, Boston, MA 02215, USA

(Received 14 November 1989; accepted 17 February 1989)

Abstract. The structure of acetyl(carbonyl)(ethyl-diphenylphosphine)(η -methylcyclopentadienyl)iron, $[(\eta\text{-MeC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})(\text{COMe})(\text{PPh}_2\text{Et})]$, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_7)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})(\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{P})(\text{CO})]$, is reported. $M_r = 420.25$, orthorhombic, $Pna2_1$, $a = 16.094$ (5), $b = 12.515$ (5), $c = 10.459$ (4) Å, $V = 2106.6$ (13) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.33$, $D_x = 1.325$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 8.07$ cm⁻¹, $F(000) = 880$, $T = 293$ K, $R(F) = 0.061$, $wR = 0.047$ for 1840 reflections with $F > 3\sigma(F)$. The structure shows that the geometry around Fe is pseudooctahedral. There is no ring slippage of the methylcyclopentadienyl ring. The Fe—P bond distance is 2.200 (2) Å, supporting the assumption that ethyldiphenylphosphine is a pure σ -donor ligand. The torsion angle O2—C2—Fe—(CO) (C2 = acetyl carbon) is 43° (*anti*), substantially different from the theoretically calculated value of 0°.

Introduction. The separation of σ and π effects in the bonding of phosphorus ligands to transition metals has been the subject of a considerable number of inorganic and organometallic studies involving IR, ¹³C NMR, UV, electrochemistry and X-rays (Rahman, Liu, Prock & Giering, 1987). We have recently proposed a model of transition metal—

phosphorus bonding in complexes containing various phosphine ligands, based on correlation between their redox properties and their carbonyl stretching frequencies (Rahman, Liu, Eriks, Prock & Giering, 1989). According to this model the patterns of correlation show that complexes with metal—phosphorus single bonds and complexes with metal—phosphorus multiple bonds form distinct groups. A crucial test of this model is the length of the metal—phosphorus bond. The present structure is the first of a systematic study of complexes of types $[(\eta\text{-MeC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})(\text{COMe})L]$ and $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{COMe})L]$ ($L =$ phosphorus ligand) in which the Fe—P bond distance is of particular interest.

Experimental. The complex was prepared by refluxing $[(\eta\text{-MeC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}]$ and excess ligand, PPh_2Et , in acetonitrile solution under nitrogen (Green & Westlake, 1971). Dark orange crystals of the title compound were obtained by slow crystallization from the acetonitrile solution. Their density was determined by flotation in mixtures of benzene and carbon tetrachloride. A parallelepiped-shaped crystal was mounted on a glass fiber with epoxy cement and placed on a Syntex $P2_1$ automated diffractometer, equipped with an Mo tube and Nb filter. Lattice parameters were calculated from 15 reflections in a 2θ range of 10.5–25.7°. Details for data collection are given in Table 1. Intensities were

* Present address: Department of Chemistry, National University of Singapore, Singapore 0511.

† To whom correspondence should be addressed.