

Table 1. Fractional positional and thermal parameters, with *e.s.d.*'s in parentheses
$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j \cdot$$

	x	y	z	$U_{eq} (\times 10^3)$
Cl(1)	0.31055 (8)	0.07025 (2)	-0.44825 (8)	3.45 (1)
Ni(1)	0.00000 (0)	0.00000 (0)	0.00000 (0)	2.16 (1)
N(1)	0.1290 (3)	-0.06040 (7)	0.2110 (3)	2.59 (4)
N(2)	0.1424 (3)	-0.04934 (7)	-0.1857 (3)	2.55 (4)
C(1)	0.1868 (3)	-0.12054 (8)	0.1105 (3)	2.53 (5)
C(2)	0.2939 (3)	-0.10046 (9)	-0.0718 (3)	2.57 (5)
C(3)	0.3281 (3)	-0.1570 (1)	-0.2110 (4)	3.30 (6)
C(4)	0.1115 (4)	-0.19701 (9)	-0.2761 (4)	3.40 (6)
C(5)	0.0153 (4)	-0.21815 (9)	-0.0881 (4)	3.62 (6)
C(6)	-0.0309 (3)	-0.1602 (1)	0.0400 (3)	3.11 (6)

Table 2. Bond lengths (Å) and bond angles (°), with *e.s.d.*'s in parentheses

Ni(1)—N(1)	1.910 (2)	C(1)—C(6)	1.523 (3)
Ni(1)—N(2)	1.914 (2)	C(2)—C(3)	1.529 (3)
N(1)—C(1)	1.488 (2)	C(3)—C(4)	1.518 (3)
N(2)—C(2)	1.492 (2)	C(4)—C(5)	1.522 (3)
C(1)—C(2)	1.518 (2)	C(5)—C(6)	1.527 (3)
N(1)—Ni(1)—N(2)	86.6 (1)	N(2)—C(2)—C(3)	113.1 (2)
Ni(1)—N(1)—C(1)	109.3 (1)	C(1)—C(2)—C(3)	112.4 (2)
Ni(1)—N(2)—C(2)	111.4 (1)	C(2)—C(3)—C(4)	112.6 (1)
N(1)—C(1)—C(2)	106.5 (1)	C(3)—C(4)—C(5)	111.5 (2)
N(1)—C(1)—C(6)	109.6 (2)	C(4)—C(5)—C(6)	110.6 (2)
C(2)—C(1)—C(6)	112.0 (2)	C(1)—C(6)—C(5)	111.2 (2)
N(2)—C(2)—C(1)	106.5 (1)		

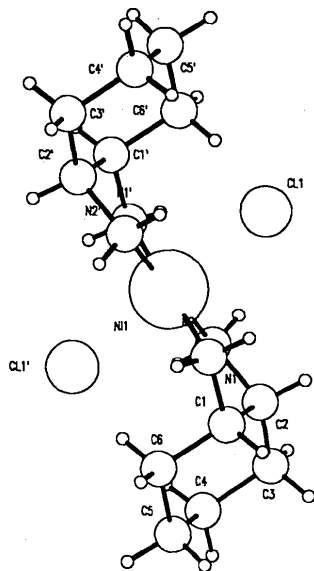


Fig. 1. PLUTO (Motherwell &amp; Clegg, 1976) drawing showing the coordination of the central Ni atom and the atomic numbering.

Cl(1)···H(1) and Cl(1)···H(4), and the other two intermolecular. The analogous bromide compound, cited above, shows only two, one intramolecular and one intermolecular, contacts in the same range of distances.

## References

- GARCÍA-GRANDA, S., DÍAZ, M. R. & GÓMEZ-BELTRÁN, F. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 993–995.
- GRANT, D. F. & GABE, E. J. (1978). *J. Appl. Cryst.* **11**, 114–120.
- LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 580–584.
- MOTHERWELL, W. D. S. & CLEGG, W. (1978). *PLUTO*. Program for plotting molecular and crystal structures. Univ. of Cambridge, England.
- NARDELLI, M. (1983). *Comput. Chem.* **7**, 95–98.
- NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- SHELDRICK, G. M. (1985). *SHELXS86*. In *Crystallographic Computing 3*, edited by G. M. ShelDRICK, C. KRUGER & R. GODDARD, pp. 175–189.
- WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.

*Acta Cryst.* (1991). **C47**, 182–184

## Natrium-Bis-(15-Krone-5)-Tetrachlorooxoniat-Acetonitril

VON KARIN RUHLANDT-SENGE UND ULRICH MÜLLER

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg, Deutschland

(Eingegangen am 28. Februar 1990; angenommen am 30. Mai 1990)

**Abstract.**  $\text{Na}(\text{O}_5\text{C}_{10}\text{H}_{20})_2[\text{NbOCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})]$ ,  $M_r = 755.3$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 9.053$  (2),  $b = 12.046$  (1),  $c = 31.383$  (2) Å,  $\beta = 92.25$  (2)°,  $V = 3419.6$  (6) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.47$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 6.48$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1560$ ,  $T = 292$  K,  $R = 0.076$  for 4640 unique observed reflexions. The compound consists of  $[\text{NbOCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})]^-$  ions having the acetonitrile ligand in a *trans* position to the rather short Nb=O bond [1.682 (7) Å], and of

$\text{Na}^+$  ions that are coordinated to two crown ether molecules, one is linked *via* five O atoms, the other only through two, thus resulting in a seven-coordinate  $\text{Na}^+$  ion. The latter crown ether exhibits large thermal motion and is possibly somewhat disordered.

**Experimentelles.** Im Rahmen von Untersuchungen der Reaktionen von Metallhalogeniden mit Poly-

Tabelle 1. Atomkoodination und Parameter für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor ( $\text{\AA}^2$ ) (Hamilton, 1959)

Me steht für das C Atom der Methylgruppe im Acetonitrilmolekül.

	x	y	z	$U_{\text{aq}}/U_{\text{iso}}$
Nb	0,5335 (1)	0,7600 (1)	0,11003 (4)	0,0493 (5)
Cl(1)	0,7961 (3)	0,7806 (3)	0,1186 (1)	0,069 (2)
Cl(2)	0,2743 (3)	0,7720 (3)	0,1206 (1)	0,078 (2)
Cl(3)	0,5215 (4)	0,9375 (3)	0,0763 (1)	0,078 (2)
Cl(4)	0,5454 (4)	0,6110 (3)	0,1616 (1)	0,072 (2)
O	0,5299 (8)	0,6809 (6)	0,0659 (2)	0,057 (4)
N	0,553 (1)	0,874 (1)	0,1779 (4)	0,066 (6)
C	0,587 (2)	0,920 (1)	0,2098 (5)	0,075 (8)
Me	0,635 (2)	0,972 (1)	0,2493 (4)	0,116 (8)
Na	0,0099 (5)	0,2615 (5)	0,0820 (1)	0,057 (2)
O(1)	-0,034 (2)	0,1459 (9)	0,0176 (3)	0,109 (6)
O(2)	-0,213 (1)	0,332 (1)	0,0378 (4)	0,117 (7)
O(3)	0,222 (1)	0,3814 (9)	0,1120 (4)	0,098 (6)
O(4)	0,223 (1)	0,273 (1)	0,0341 (4)	0,118 (7)
O(5)	-0,057 (1)	0,456 (1)	0,0960 (4)	0,122 (7)
O(6)	0,111 (1)	0,1087 (9)	0,1229 (3)	0,086 (6)
O(7)	-0,175 (1)	0,176 (1)	0,1248 (3)	0,090 (5)
O(8)	-0,309 (1)	0,231 (1)	0,2075 (5)	0,146 (7)
O(9)	-0,071 (2)	0,164 (2)	0,2677 (4)	0,17 (1)
O(10)	-0,178 (2)	0,102 (2)	0,2170 (8)	0,18 (1)
C(1)	-0,187 (3)	0,163 (2)	0,0010 (8)	0,16 (1)
C(2)	-0,231 (3)	0,273 (2)	-0,0010 (7)	0,15 (1)
C(3)	-0,215 (3)	0,445 (2)	0,0359 (8)	0,13 (1)
C(4)	-0,178 (3)	0,495 (2)	0,0731 (9)	0,18 (2)
C(5)	0,048 (2)	0,532 (1)	0,1101 (7)	0,12 (1)
C(6)	0,159 (2)	0,469 (1)	0,1356 (5)	0,11 (1)
C(7)	0,319 (2)	0,414 (2)	0,0813 (7)	0,11 (1)
C(8)	0,359 (2)	0,307 (2)	0,0571 (6)	0,12 (1)
C(9)	0,229 (2)	0,172 (2)	0,0126 (6)	0,12 (1)
C(10)	0,074 (3)	0,152 (2)	-0,0153 (5)	0,15 (1)
C(11)	-0,004 (2)	0,032 (1)	0,1278 (5)	0,096 (9)
C(12)	-0,125 (2)	0,082 (1)	0,1504 (5)	0,084 (8)
C(13)	-0,313 (2)	0,219 (2)	0,1333 (5)	0,11 (1)
C(14)	-0,295 (2)	0,304 (2)	0,1688 (8)	0,18 (1)
C(15)	-0,269 (3)	0,278 (2)	0,250 (1)	0,18 (2)
C(16)	-0,097 (5)	0,276 (3)	0,260 (1)	0,27 (3)
C(17)	0,102 (3)	0,138 (3)	0,2753 (8)	0,18 (2)
C(18)	0,180 (4)	0,191 (3)	0,234 (2)	0,29 (4)
C(19)	0,277 (2)	0,155 (2)	0,1805 (8)	0,14 (1)
C(20)	0,247 (2)	0,086 (2)	0,1461 (6)	0,10 (1)

sulfiden haben wir 1,06 g  $\text{NbCl}_5$  (3,9 mmol) in 20 ml trockenem MeCN suspendiert. Dazu wurde eine Suspension von 0,682 g  $\text{Na}_2\text{S}_4$  (3,9 mmol) in 20 ml MeCN getropft; sie enthielt 1,55 g 15-Krone-5 [ $\text{O}_5(\text{CH}_2)_{10}$ , 7,8 mmol]. Nach Rühren über Nacht wurde eine geringe Menge eines Rückstandes abfiltriert. Aus dem eingengten Filtrat kristallisierte eine geringe Menge der Titelverbindung bei 278 K. Sie wurde abfiltriert und im Argonstrom getrocknet. Chem. Analyse: C 34,14 (ber. 34,99), H 5,58 (5,74), N 1,80 (1,85), Cl 19,34 (18,78)%. Der an die Niobatome gebundene Sauerstoff stammt vermutlich aus Wasserspuren, die mit dem Kronenether eingeschleppt wurden.

Kristall  $0,0025 \times 0,51 \times 0,62$  mm. Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD-4. Gitterparameter aus 25 Reflexen  $8 < \theta < 16^\circ$ .  $\omega$ -scan,  $\Delta\omega = 1,4^\circ + 0,35 \tan\theta$ , Meßbereich  $\sin\theta/\lambda < 0,50 \text{\AA}^{-1}$ ,  $0 \leq h \leq 9$ ,  $0 \leq k \leq 12$ ,  $-30 \leq l \leq 30$ . Intensitätsschwankungen der Kontrollreflexe 118 und 302  $< 2\%$ . Transmissionsfaktoren bei Absorptionskorrektur 0,78 bis 0,98. 5909 gemessene Reflexe, davon 4640 unabhängig,  $R_{\text{int}} = 0,014$ . 612 Reflexe mit  $F < 2\sigma(F)$

Tabelle 2. Bindungsabstände ( $\text{\AA}$ ) und -winkel ( $^\circ$ )

Auf die Wiedergabe der relativ ungenauen Winkel innerhalb des zweiten Kronenethers wurde verzichtet.

Nb—Cl(1)	2,394 (3)	Nb—Cl(2)	2,387 (3)
Nb—Cl(3)	2,387 (4)	Nb—Cl(4)	2,416 (4)
Nb—O	1,681 (7)	Nb—N	2,54 (1)
N—C	1,18 (2)	C—Me	1,44 (2)
Na—O(1)	2,47 (1)	Na—O(2)	2,55 (1)
Na—O(3)	2,50 (1)	Na—O(4)	2,47 (1)
Na—O(5)	2,55 (1)	Na—O(6)	2,42 (1)
Na—O(7)	2,41 (1)	O(1)—C(10)	1,46 (3)
O(1)—C(1)	1,47 (3)	O(2)—C(3)	1,36 (3)
O(2)—C(2)	1,41 (3)	O(3)—C(5)	1,37 (2)
O(3)—C(4)	1,37 (3)	O(4)—C(7)	1,38 (2)
O(4)—C(6)	1,42 (2)	O(5)—C(9)	1,39 (2)
O(5)—C(8)	1,46 (2)	O(6)—C(20)	1,43 (2)
O(6)—C(11)	1,41 (2)	O(7)—C(13)	1,38 (2)
O(7)—C(12)	1,44 (2)	O(8)—C(15)	1,48 (3)
O(8)—C(14)	1,51 (3)	O(9)—C(17)	1,60 (4)
O(9)—C(16)	1,39 (4)	O(10)—C(19)	1,62 (3)
O(10)—C(18)	1,20 (5)	C(3)—C(4)	1,34 (4)
C(1)—C(2)	1,38 (4)	C(7)—C(8)	1,55 (3)
C(5)—C(6)	1,47 (3)	C(11)—C(12)	1,46 (2)
C(9)—C(10)	1,63 (3)	C(15)—C(16)	1,58 (5)
C(13)—C(14)	1,52 (3)	C(19)—C(20)	1,39 (3)
C(17)—C(18)	1,62 (6)	Cl(1)—Nb—Cl(3)	89,1 (1)
Cl(1)—Nb—Cl(2)	162,8 (1)	Cl(2)—Nb—Cl(3)	88,8 (1)
Cl(1)—Nb—Cl(4)	89,1 (1)	Cl(3)—Nb—Cl(4)	164,3 (1)
Cl(2)—Nb—Cl(4)	88,3 (1)	Cl(2)—Nb—O	99,3 (3)
Cl(1)—Nb—O	97,9 (3)	Cl(4)—Nb—O	97,5 (3)
Cl(3)—Nb—O	98,2 (3)	Cl(2)—Nb—N	83,5 (3)
Cl(1)—Nb—N	79,2 (3)	Cl(4)—Nb—N	80,8 (3)
Cl(3)—Nb—N	83,6 (3)	N—C—Me	177 (2)
O—Nb—N	176,6 (4)	O(1)—Na—O(3)	130,5 (5)
Nb—N—C	168 (1)	O(1)—Na—O(5)	69,1 (5)
O(1)—Na—O(2)	69,2 (5)	O(1)—Na—O(7)	96,9 (4)
Cl(1)—Na—O(4)	135,6 (5)	O(2)—Na—O(4)	125,5 (5)
O(1)—Na—O(6)	92,9 (4)	O(2)—Na—O(6)	145,3 (5)
O(2)—Na—O(3)	65,6 (5)	O(3)—Na—O(4)	65,4 (4)
O(2)—Na—O(5)	105,6 (4)	O(3)—Na—O(6)	136,3 (4)
O(3)—Na—O(7)	83,9 (4)	O(4)—Na—O(5)	66,6 (4)
O(3)—Na—O(5)	104,9 (5)	O(4)—Na—O(7)	124,4 (4)
O(3)—Na—O(7)	97,3 (5)	O(5)—Na—O(7)	157,8 (5)
O(4)—Na—O(6)	88,2 (4)	Na—O(1)—C(10)	117 (1)
O(5)—Na—O(6)	94,3 (4)	Na—O(2)—C(3)	111 (1)
O(6)—Na—O(7)	68,5 (4)	Na—O(5)—C(8)	112 (1)
Na—O(1)—C(1)	109 (1)	Na—O(3)—C(5)	121 (1)
Na—O(2)—C(2)	111 (1)	Na—O(4)—C(7)	113 (1)
Na—O(5)—C(9)	107 (1)	C(2)—O(2)—C(3)	118 (2)
Na—O(3)—C(4)	115 (1)	C(5)—O(4)—C(7)	115 (1)
Na—O(4)—C(6)	108 (1)	O(2)—C(2)—C(1)	115 (2)
C(1)—O(1)—C(10)	113 (1)	O(3)—C(4)—C(3)	118 (2)
C(4)—O(3)—C(5)	118 (2)	O(4)—C(6)—C(5)	112 (1)
C(9)—O(5)—C(8)	116 (1)	O(5)—C(8)—C(7)	106 (1)
O(1)—C(1)—C(2)	115 (2)	O(1)—C(10)—C(9)	102 (1)
O(2)—C(3)—C(4)	114 (2)		
O(3)—C(5)—C(6)	107 (1)		
O(4)—C(7)—C(8)	106 (1)		
O(5)—C(9)—C(10)	110 (2)		

als unbeobachtet gewertet. Strukturaufklärung durch Patterson-Synthese. Verfeinerung durch Minimieren von  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ ,  $w = 1/\sigma^2(F)$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 1$ . Die Kronenethermoleküle zeigen große thermische Schwingung, der Ring mit den Atomen C(11) bis C(20) ist möglicherweise etwas fehlgeordnet; seine Verfeinerung machte Schwierigkeiten und dementsprechend konnte kein besserer R-Wert erzielt werden. Diese Erscheinung kommt bei Kronenetherverbindungen häufig vor und hat meistens R-Werte zur Folge, die kaum unter 10% zu bekommen sind. H-Atome nicht berücksichtigt. Abschließende Differenz-Fourier-Synthese:  $-0,5 < \Delta\rho < 0,7 \text{ e \AA}^{-3}$ .

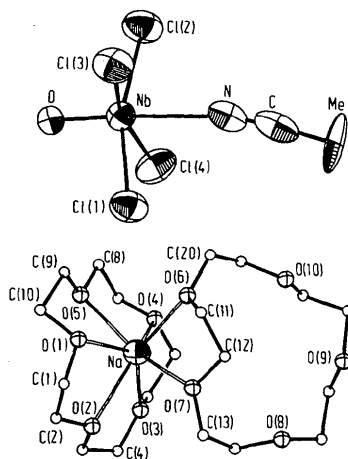


Fig. 1. Anion und Kation im Na(15-Krone-5)<sub>2</sub>[NbOCl<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CN)], Anion mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

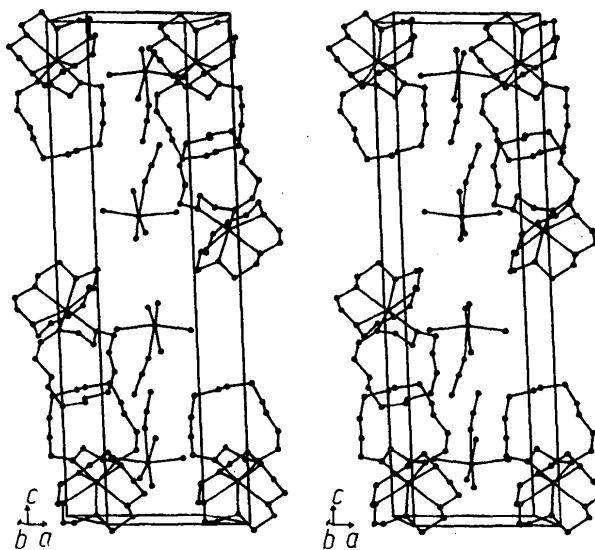


Fig. 2. Stereoansicht der Elementarzelle.

Keine Extinktionskorrektur.  $R = 0,076$ ,  $wR = 0,047$ . Atomformfaktoren: Cromer & Mann (1968).  $f'$ ,  $f''$ : Cromer & Liberman (1970). Rechenprogramme: Sheldrick (1976, 1986), Johnson (1965). Die Atomparameter sind in Tabelle 1, die Bindungsabstände und -winkel in Tabelle 2 aufgeführt.\* Fig. 1 zeigt Kation und Anion, Fig. 2 die Kristallpackung.

**Verwandte Literatur.** PMePh<sub>3</sub>[NbOCl<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]: Hiller, Strähle, Prinz & Dehnicke (1984). PPh<sub>4</sub>[NbOCl<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)]: Klingelhöfer & Müller (1984).

\* Die H-Atomkoordinaten, die Parameter für den anisotropen Temperaturfaktor und die Liste der beobachteten und berechneten Strukturparameter sind beim British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 53193: 15 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für gewährte Unterstützung.

#### Literatur

- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.  
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.  
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.  
 HILLER, W., STRÄHLE, J., PRINZ, H. & DEHNICKE, K. (1984). *Z. Naturforsch. Teil B*, **39**, 107–110.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Bericht ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.  
 KLINGELHÖFER, P. & MÜLLER, U. (1984). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **516**, 85–92.  
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76, Program for Crystal Structure Determination*. Univ. Cambridge, England.  
 SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELXS6, Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. Göttingen, Deutschland.

*Acta Cryst.* (1991). **C47**, 184–186

## Hexacarbonylbis(pentamethylcyclopentadienyl)ditungsten(*W*–*W*), [W<sub>2</sub>{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]

BY ARNOLD L. RHEINGOLD\* AND JAMES R. HARPER

Department of Chemistry, University of Delaware, Newark, DE 19716, USA

(Received 27 March 1990; accepted 1 June 1990)

**Abstract.** C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>W<sub>2</sub>,  $M_r = 806.19$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 9.411(3)$ ,  $b = 9.119(3)$ ,  $c = 15.608(5)$  Å,

$\beta = 97.20(2)^\circ$ ,  $V = 1328.9(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\frac{1}{2}$  independent molecule per asymmetric unit,  $D_x = 2.015$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu = 91.8$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 764$ ,  $T = 294$  K,  $R_F = 2.43\%$  for

\* To whom correspondence should be addressed.