

Refinement

Refinement on F $R = 0.0555$ $wR = 0.0478$ $S = 0.62$

1665 reflections

221 parameters

Only coordinates of H atoms refined

 $w = 1/\sigma^2(F)$ $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.33$ $\Delta\rho_{\max} = 0.18 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{\min} = -0.17 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ Atomic scattering factors
from Cromer & Mann
(1968)Table 1. Fractional atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

$$U_{eq} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij}a_i^*a_j^*a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	U_{eq}
O1	0.30252 (11)	0.1314 (3)	0.43349 (18)	0.0695 (8)
N1	0.33334 (11)	0.5126 (4)	0.55298 (19)	0.0448 (7)
N2	0.18186 (10)	0.5417 (3)	0.33521 (15)	0.0383 (7)
C1	0.38595 (12)	0.6454 (4)	0.6193 (2)	0.0440 (9)
C2	0.28109 (13)	0.5892 (5)	0.4823 (2)	0.0385 (8)
C3	0.23989 (12)	0.4619 (4)	0.40900 (19)	0.0351 (8)
C4	0.11669 (12)	0.5560 (4)	0.3914 (2)	0.0409 (8)
C5	0.17865 (16)	0.3890 (5)	0.2327 (2)	0.0510 (10)
C6	0.21343 (17)	0.1794 (5)	0.2721 (3)	0.0575 (11)
C7	0.25757 (14)	0.2448 (5)	0.3818 (2)	0.0462 (9)
C11	0.43035 (17)	0.7569 (7)	0.5357 (3)	0.0662 (13)
C12	0.35274 (19)	0.8132 (6)	0.6923 (3)	0.0617 (11)
C13	0.42781 (19)	0.4880 (6)	0.6989 (3)	0.0670 (14)
C41	0.06300 (16)	0.6632 (6)	0.3055 (3)	0.0571 (11)
C42	0.12800 (18)	0.7038 (6)	0.4984 (3)	0.0605 (11)
C43	0.09049 (17)	0.3363 (5)	0.4311 (3)	0.0592 (11)

Table 2. Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$)

O1—C7	1.234 (3)	C1—C13	1.519 (4)
N1—C1	1.473 (3)	C2—C3	1.360 (4)
N1—C2	1.334 (3)	C3—C7	1.421 (4)
N2—C3	1.442 (3)	C4—C41	1.525 (4)
N2—C4	1.488 (3)	C4—C42	1.527 (4)
N2—C5	1.501 (3)	C4—C43	1.530 (4)
C1—C11	1.517 (4)	C5—C6	1.508 (4)
C1—C12	1.514 (4)	C6—C7	1.515 (4)
C1—N1—C2	125.6 (2)	C2—C3—C7	122.2 (2)
C3—N2—C4	115.56 (17)	N2—C4—C41	108.5 (2)
C3—N2—C5	102.76 (19)	N2—C4—C42	108.4 (2)
C4—N2—C5	113.57 (19)	N2—C4—C43	113.8 (2)
N1—C1—C11	109.9 (2)	C41—C4—C42	107.6 (2)
N1—C1—C12	110.2 (2)	C41—C4—C43	110.0 (2)
N1—C1—C13	105.8 (2)	C42—C4—C43	108.3 (2)
C11—C1—C12	110.1 (3)	N2—C5—C6	108.3 (2)
C11—C1—C13	110.9 (2)	C5—C6—C7	103.4 (2)
C12—C1—C13	109.8 (2)	O1—C7—C3	127.2 (2)
N1—C2—C3	123.6 (3)	O1—C7—C6	125.4 (3)
N2—C3—C2	124.1 (2)	C3—C7—C6	107.4 (2)
N2—C3—C7	112.8 (2)		

Positional parameters of the H atoms were refined with four common isotropic thermal parameters. Data collection: locally modified *CAD-4 Software* (Enraf-Nonius, 1989). Cell refinement: *SET4* (de Boer & Duisenberg, 1984). Data reduction: *HELENA* (Spek, 1993). Program(s) used to solve structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 1986). Program(s) used to refine structure: *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Molecular graphics: *PLATON* (Spek, 1990). Software used to prepare material for publication: *PLATON*.

X-ray data were collected by A. J. M. Duisenberg. The investigations were supported in part (EW and ALS) by the Netherlands Foundation for Chemical Research

(SON) with financial aid from the Netherlands Organization of Scientific Research (NWO)

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters, H-atom coordinates and complete geometry have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 71668 (26 pp.). Copies may be obtained through The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF reference: AB1111]

References

- Boer, J. L. de & Duisenberg, A. J. M. (1984). *Acta Cryst.* **A40**, C-410.
 Cremer, D. & Pople, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
 Cromer, D. T. & Mann, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 Duax, W. L., Weeks, C. M. & Rohrer, D. C. (1976). *Topics in Stereochemistry*, Vol. 9, edited by N. L. Allenger & E. L. Eliel, pp. 271–383. New York: John Wiley.
 Enraf-Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
 Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. of Cambridge, England.
 Sheldrick, G. M. (1986). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. of Göttingen, Germany.
 Spek, A. L. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, C-34.
 Spek, A. L. (1993). *HELENA. Program for Data Reduction*. Laboratorium voor Kristal- en Structuurchemie. Univ. of Utrecht, The Netherlands.
 Vos, A. M. de, Kroon, J., Brouwer, A. C. & Bos, H. J. T. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 161–164.
 Wissing, E., Kleijn, H., Boersma, J. & Van Koten, G. (1993). *Recl Trav. Chim. Pays-Bas.* **112**, 618–626.

Acta Cryst. (1994). **C50**, 411–413

2,6-Difluorophenylxenon(II)-tetrafluoroborat

THEO GILLES, ROBERT GNANN, DIETER NAUMANN
UND KARL-FRIEDRICH TEBBE

*Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln,
Greinstraße 6, D-50939 Köln, Germany*

(Eingegangen am 23. Februar 1993; angenommen am 17. September 1993)

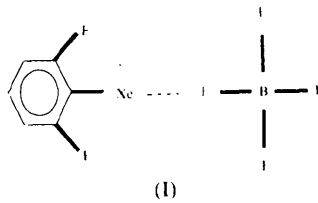
Abstract

The crystal structure of the compound 2,6-difluorophenylxenon(II) tetrafluoroborate is described. The Xe atom is bonded to a C atom and weakly coordinated by one F atom of the tetrafluoroborate anion.

Kommentar

Seit kurzem kennt man Verbindungen mit Xenon-Kohlenstoff Bindungen (Naumann, Butler, Gnann & Tyrre, 1993 und dort genannte Literatur), von denen eine bereits durch

eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnte (Frohn, Jakobs & Henkel, 1989). Die hier vorgestellte Verbindung (Naumann *et al.*, 1993) wird aus dem Kation $C_6H_3F_2Xe^+$ und dem Anion BF_4^- aufgebaut, die



aber über einen kurzen interionischen Abstand $d(Xe \cdots F) = 2,793 (10) \text{ \AA}$ (die Summe der van der Waals-Radien beträgt ungefähr $3,5 \text{ \AA}$) bei Bindungswinkeln $\varphi(C-Xe \cdots F) = 167,8 (4)^\circ$ und $\varphi(Xe \cdots F-B) = 119,0 (7)^\circ$ zu einem schwach gebundenen Ionenpaar verknüpft werden (Werte für das BF_4^- -Ion mit der höheren Besetzungszahl, diejenigen für die andere Lage unterscheiden sich nur wenig). Der nächste interionische Abstand $d(Xe \cdots F) = 3,145 (14) \text{ \AA}$ ist merklich länger und ähnlich groß wie die Abstände [$3,096 (4)$ und $3,115 (4) \text{ \AA}$] zu den beiden Fluoratomen im Phenylring. Der Bindungsabstand $d(C-Xe) = 2,090 (6) \text{ \AA}$ entspricht demjenigen in der Vergleichsstruktur (Frohn *et al.*, 1989), in welcher das sonst gleichartig gebundene Xenonatom statt durch das Anion von dem Stickstoffatom eines als Solvens eingelagerten Acetonitrilmoleküls H_3CCN koordiniert wird. Die übrigen Abstände innerhalb des Kations und des fehlgeordnet vorliegenden Anions erscheinen normal. Die Anordnung der Ladungsschwerpunkte der Ionen (Xe für das Kation, B für das Anion als Annahmen) läßt sich aus der Wurtzitstruktur herleiten. Wegen des bereits erwähnten kurzen interionischen Abstands $d(Xe \cdots F)$ bleibt das Netz aber nur senkrecht zu $[010]$ sechsamaschig, während dieses in den Richtungen senkrecht dazu im Wechsel vier- und achtmassig wird. Die Difluorophenylringe füllen die Hohlräume des Raumnetzes aus.

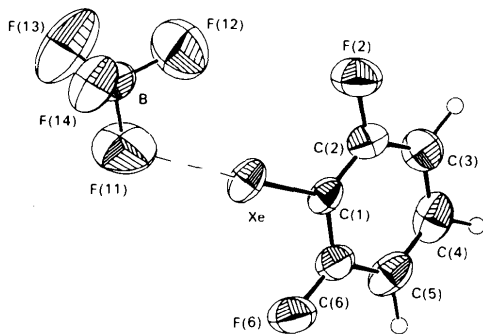


Fig. 1. Baugruppen mit thermischen Ellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit) und dem Bezeichnungsschema für die Atome. Nur das stärker besetzte Tetrafluorborat-Anion ist berücksichtigt. Die Wasserstoffatome sind als kleine Kreise mit willkürlichen Radien gezeichnet.

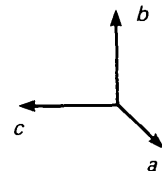
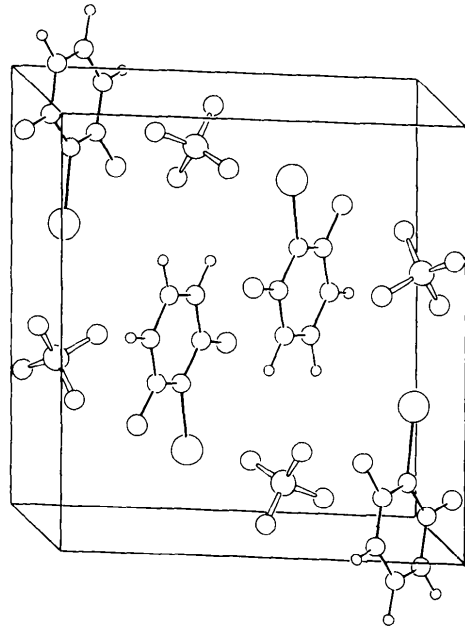


Fig. 2. Kristallstruktur.

Experimentelles

Die Darstellung und die chemischen Eigenschaften der neuen Verbindung 2,6-Difluorphenylxenon(II)-tetrafluorborat sind kürzlich beschrieben worden (Naumann, Butler, Gnann & Tyrre, 1993). Diese kristallisiert beim Abkühlen einer bei *ca.* 333 K gesättigten Lösung in Acetonitril in Form von farblosen Polyedern, die bei 403 K schmelzen.

Kristalldaten

$C_6H_3F_2Xe^+ \cdot BF_4^-$

$M_r = 331,18$

Monoklin

$P2_1/n$

$a = 7,520 (2) \text{ \AA}$

$b = 11,857 (4) \text{ \AA}$

$c = 10,925 (2) \text{ \AA}$

$\beta = 108,83 (2)^\circ$

$V = 922,0 (5) \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

$D_x = 2,386 \text{ Mg m}^{-3}$

Datensammlung

Enraf-Nonius CAD-4
Diffraktometer

Mo $K\alpha$ Strahlung

$\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$

Gitterparameter aus 24 Reflexen

$\theta = 7,89-13,84^\circ$

$\mu = 3,785 \text{ mm}^{-1}$

$T = 293 \text{ K}$

Polyeder

$0,40 \times 0,35 \times 0,30 \text{ mm}$

Farblos

$R_{int} = 0,0168$

$\theta_{max} = 25^\circ$

ω/θ Abtastung
 Absorptionskorrektur:
 empirisch
 $T_{\min} = 0,954$, $T_{\max} = 1,0$
 1809 gemessene Reflexe
 1500 unabhängige Reflexe
 1304 beobachtete Reflexe
 $[F > 4,0\sigma(F)]$

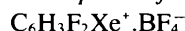
$h = 0 \rightarrow 8$
 $k = 0 \rightarrow 14$
 $l = -12 \rightarrow 12$
 3 Kontrollreflexe
 Häufigkeit: 120 min
 Intensitätsschwankung:
 -4,6%

Verfeinerung

Verfeinerung auf F
 $R = 0,0369$
 $wR = 0,0351$
 $S = 3,9635$
 1304 Reflexe
 179 Parameter
 Nur H-Atom Temperaturfak-
 toren verfeinert
 $w = 1,8238/[\sigma^2(F)$
 $+ 0,000030F^2]$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,0005$

$\Delta\rho_{\max} = 0,6728 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0,7096 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 Extinktionskorrektur:
 Zachariassen-Typ
 (SHELX76; Sheldrick,
 1976)
 Extinktionskoeffizient:
 0,00218 (12)
 Atomformfaktoren aus *Inter-*
national Tables for X-ray
Crystallography (1974,
 Bd. IV, Tabelle 2.2.B)

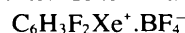
Tabelle 1. *Fractionelle Atomkoordinaten und isotrope Äquivalente der Temperaturfaktoren (Å^2) für*



$$U_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Xe	0,77648 (7)	0,33526 (4)	0,10140 (5)	0,0594 (2)
C1	0,8841 (9)	0,1713 (5)	0,1300 (6)	0,046 (2)
C2	1,0582 (10)	0,1534 (6)	0,2134 (6)	0,054 (3)
C3	1,1295 (10)	0,0465 (6)	0,2378 (7)	0,063 (3)
C4	1,0169 (12)	-0,0412 (6)	0,1773 (8)	0,067 (4)
C5	0,8401 (12)	-0,0257 (6)	0,0908 (7)	0,065 (4)
C6	0,7719 (10)	0,0842 (6)	0,0671 (7)	0,056 (3)
F2	1,1602 (6)	0,2420 (3)	0,2737 (4)	0,082 (2)
F6	0,6033 (6)	0,1053 (3)	-0,0163 (5)	0,083 (2)
B	0,7949 (9)	0,6417 (5)	0,0844 (6)	0,066 (4)
F111	0,6765 (15)	0,5578 (8)	0,0266 (12)	0,123 (6)
F121	0,9120 (13)	0,5982 (10)	0,1989 (9)	0,137 (6)
F131	0,8924 (17)	0,6801 (9)	0,0149 (11)	0,151 (9)
F141	0,6945 (13)	0,7250 (6)	0,1174 (9)	0,085 (5)
F112	0,6733 (20)	0,5613 (11)	0,0916 (16)	0,084 (9)
F122	0,8588 (28)	0,7016 (14)	0,1900 (12)	0,149 (14)
F132	0,9386 (18)	0,5904 (14)	0,0561 (21)	0,131 (11)
F142	0,7072 (26)	0,7090 (13)	-0,0193 (16)	0,179 (14)

Tabelle 2. *Geometrische Parameter ($\text{Å}, ^\circ$) für*



Xe—C1	2,090 (6)	C6—C1	1,370 (9)
Xe...F2	3,096 (4)	C2—F2	1,342 (8)
Xe...F6	3,115 (4)	C6—F6	1,325 (7)
C1—C2	1,349 (9)	B—F111	1,348 (11)
C2—C3	1,368 (10)	B—F121	1,377 (11)
C3—C4	1,369 (10)	B—F131	1,296 (16)
C4—C5	1,372 (11)	B—F141	1,361 (11)
C5—C6	1,394 (10)	Xe...F111	2,793 (10)
C1—Xe...F111	167,8 (4)	B—F111...Xe	119,0 (7)

Das Phasenproblem läßt sich mit direkten Methoden (SHELXS-86; Sheldrick, 1985) lösen, die Schweratomlage ermitteln ($R = 0,279$) und die Struktur mit Fouriermethoden ergänzen ($R = 0,162/0,057$ isotrop/anisotrop). Restdichten, große Temperaturkoeffizienten der Fluoratome und eine Verfälschung der Geometrie des Anions deuten auf Fehlordnung des Tetrafluoroboratanions hin. Aus diesem Grund wurde versucht, das Anion durch ein Fehlordnungsmodell aus zwei unabhängigen

geometrisch festgelegten Tetraedern von Fluor-Atomen zu beschreiben, deren gesamte Besetzungszahl sich zu eins ergibt. Das Bor-Atom wurde dabei anisotrop und die fehlgeordneten Fluor-Atome zunächst isotrop verfeinert ($R = 0,053$). Eine anisotrope Verfeinerung der acht fehlgeordneten Fluor-Lagen führte schließlich zu $R = 0,0369$ ($wR = 0,0351$). Die Lagen der drei Wasserstoffe wurden geometrisch berechnet und mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturkoeffizienten verfeinert.

Datensammlung: *CAD-4 Software* (Enraf-Nonius, 1989). Gitterverfeinerung: *CAD-4 Software*. Datenreduktion: *PRO-CESS*, *PRELSTD*, *DECAY*, *PSICALC* (MolEN, Fair, 1990). Lösung der Struktur mit Programm: *SHELXS86*. Verfeinerung der Struktur mit Programm: *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Zeichenprogramm: *ORTEPII* (Johnson, 1976; Davenport, Hall & Dreissig, 1990), *SCHAKAL88* (Keller, 1988). Programme zur Berechnung der geometrischen Daten und zur Erstellung der Tabellen: *ORFFE4* (Busing *et al.*, 1977), *PARST* (Nardelli, 1983), *KRISTALL-ST* (Tebbe, 1992).

Der Meßkristall wurde von Herrn Dipl.-Chem. H.-J. Schwenke ausgesucht. Bei der Datensammlung und -reduktion hat uns Herr Dipl.-Chem. W. Crump unterstützt (Crump, 1992). Der Fonds der Chemischen Industrie hat diese Arbeit durch Sachmittel gefördert. Wir danken den Genannten für die Hilfen.

Die Listen der Strukturfaktoren, anisotropen Temperaturfaktoren und vollständigen geometrischen Daten sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 71646: 15 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF Aktenzeichen: SE1035]

Literatur

- Busing, W. R., Martin, K. O., Levy, H. A., Brown, G. M., Johnson, C. K. & Thiessen, W. E. (1977). *ORFFE4*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.
- Crump, W. (1992). *SDF-CIF. Ein Programm zur Erstellung des CIF-Files aus internen Archiv-Files*. Univ. Köln, Deutschland. Unveröffentlicht.
- Davenport, G., Hall, S. & Dreissig, W. (1990). *ORTEPII. Xtal3.0 Reference Manual*, herausgegeben von S. R. Hall & J. M. Stewart. Univ. Western Australia, Australia, und Maryland, VStA.
- Enraf-Nonius (1989). *CAD-4 Software. Version 5.0*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- Fair, C. K. (1990). *MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- Frohn, H.-J., Jakobs, S. & Henkel, G. (1989). *Angew. Chem.* **101**, 1534-1536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28**, 1506.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Bericht ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.
- Keller, E. (1988). *SCHAKAL88. Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models*. Univ. Freiburg, Germany.
- Nardelli, M. (1983). *Comput. Chem.* **7**, 95-98.
- Naumann, D., Butler, H., Gnann, R. & Tyrre, W. (1993). *Inorg. Chem.* **32**, 861-863.
- Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Programm zur Kristallstrukturbestimmung*. Univ. Cambridge, England.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Ein Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*. Univ. Göttingen, Germany.
- Tebbe, K.-F. (1992). *KRISTALL-ST. Ein Programmsystem zur Erstellung von Eingabefiles, Tabellen und Pulverdiagrammen*. Univ. Köln, Germany. Unveröffentlicht.