

were positioned geometrically (C—H 0.95 Å) and included as riding atoms in the structure-factor calculations. Examination of the structure with *PLATON* (Spek, 1992) showed that there were no solvent-accessible voids in the crystal lattice. Data collection: *CAD-4 Software* (Enraf-Nonius, 1989). Cell refinement: *CAD-4 Software*. Data reduction: *NRCVAX DATRD2* (Gabe, Le Page, Charland, Lee & White, 1989). Program(s) used to solve structure: *NRCVAX* Patterson map. Program(s) used to refine structure: *NRCVAX LSTSQ*. Molecular graphics: *NRCVAX*; *ORTEPII* (Johnson, 1976). Software used to prepare material for publication: *NRCVAX TABLES* and *WP6.0*.

Continuing support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (ECA and GF) is gratefully acknowledged. VKJ thanks NSERC for an International Foreign Scientist Award.

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 71736 (20 pp.). Copies may be obtained through The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF reference: AB1152]

## References

- Alyea, E. C., Ferguson, G. & Somogyvari, A. (1983). *Organometallics*, **2**, 668–674.
- Beachley, O. T. Jr, Royster, T. L., Youngs, W. J., Zarat, E. A. & Terrier-Youngs, C. A. (1989). *Organometallics*, **8**, 1679–1688.
- Braga, D. & Grepioni, F. (1990). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 3143–3146.
- Bürgi, H.-B., Raselli, A., Braga, D. & Grepioni, F. (1992). *Acta Cryst.* **B48**, 428–437.
- Davis, R. & Kane-Maguire, L. A. P. (1982). *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, edited by G. Wilkinson, F. G. A. Stone & E. W. Abel, pp. 1210–1223. Oxford: Pergamon.
- Enraf-Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- Fischer, E. O., Ofele, K., Essler, H., Frohlich, W., Mortensen, J. & Semmlinger, W. (1958). *Chem. Ber.* **91**, 2763–2772.
- Gabe, E. J., Le Page, Y., Charland, J.-P., Lee, F. L. & White, P. S. (1989). *J. Appl. Cryst.* **22**, 384–387.
- Helm, D. van der, Loghry, R. A., Hanlon, D. J. & Hagen, A. P. (1979). *Cryst. Struct. Commun.* **8**, 899–903.
- Hossain, M. B. & van der Helm, D. (1978). *Inorg. Chem.* **17**, 2893–2900.
- Iverson, D. J., Junter, G., Blount, J. F., Damewood, J. R. & Mislow, K. (1981). *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6073–6083.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Technical Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Kerschner, J. L., Torres, E. M., Fanwick, P. E., Rothwell, I. P. & Huffman, J. C. (1989). *Organometallics*, **8**, 1424–1431.
- Kirillova, N. I., Gusev, A. I., Frenkel, A. S., Afanasova O. B. & Magomedov, G. K.-I. (1989). *Metalloorg. Khim.* **2**, 1156.
- Koshland, D. E., Myers, S. E. & Chesick, J. P. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2013–2019.
- Spek, A. L. (1992). *PLATON. Molecular Geometry Program*. Univ. of Utrecht, The Netherlands.
- Wagner, G. W. & Hanson, B. E. (1987). *Inorg. Chem.* **26**, 2019–2022.

*Acta Cryst.* (1994). **C50**, 493–496

## [Me<sub>3</sub>PhN]<sub>2</sub>[WCl<sub>6</sub>] und [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[W<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(μ-N)(μ-Cl<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)], ein μ-N-Nitrido-wolfram mit Dichlorophosphatbrücke

ULRICH MÜLLER

Fachbereich Biologie/Chemie der Universität,  
D-34109 Kassel, Deutschland

IRINA SENS, RENÉ WOLLERT UND KURT DEHNICKE

Fachbereich Chemie der Universität,  
D-35032 Marburg, Deutschland

(Eingegangen am 2. August 1993; angenommen am 5. Oktober 1993)

## Abstract

Trimethylphenylammonium hexachlorotungstate(IV), [C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N]<sub>2</sub>[WCl<sub>6</sub>], consists of octahedral anions that alternate with the cations in layers parallel to (100). In bis(tetraphenylphosphonium) μ-dichlorophosphinato-O:O'-μ-nitrido-bis[trichloro(oxo)tungstate], [C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>P]<sub>2</sub>[W<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(μ-N)(μ-Cl<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)], the anion contains two W atoms linked symmetrically by an N atom, forming a slightly bent W=N=W group with short bonds; in addition, the W atoms are bridged by a dichlorophosphate group, resulting in a six-membered ring.

## Kommentar

Bei der Reaktion des Wolfram(VI)imidokomplexes [Cl<sub>4</sub>-WNC(Cl)=C(H)CN]<sub>2</sub> (Wollert, 1992) mit Trimethylphenylammonium-chlorid in Acetonitril haben wir das Hexachlorowolfram(IV) [Me<sub>3</sub>PhN]<sub>2</sub>[WCl<sub>6</sub>] (I) erhalten. Aus dem gleichen Imidokomplex entstand mit Tetraphenylphosphonium-chlorid im Beisein von POCl<sub>3</sub> und Spuren von Wasser das Ion [W<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(μ-N)(μ-Cl<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup>.

Im IR-Spektrum zeigt das WCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Ion die beiden Absorptionsbanden der Rasse *F*<sub>1u</sub>, die für ein oktaedrisches Ion zu erwarten sind, und zwar bei 285 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>) und 158 cm<sup>-1</sup> (δ). Entsprechend der höheren negativen Ionenladung liegen diese Werte unter denen von WCl<sub>6</sub> (ν<sub>as</sub> 367 cm<sup>-1</sup>) und WCl<sub>6</sub><sup>-</sup> (332 cm<sup>-1</sup>). Im Kristall finden wir WCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Ionen, die kaum nennenswert von der Oktaedersymmetrie abweichen. Die W—Cl-Bindungen sind im Mittel 2,375(1) Å lang (Tabelle 2), so wie bei anderen WCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Salzen (Roesky, Mainz, Noltemeyer & Sheldrick, 1988); sie sind damit länger als im WCl<sub>6</sub><sup>-</sup>-Ion (2,25–2,33 Å; Eichler & Seifert 1977; El-Kholi & Müller, 1989; Uhl, Hey, Becker, Weller & Dehnicke, 1983). Kationen und Anionen wechseln sich schichtweise in Richtung [100] ab (Fig. 1).

Im Anion von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[W<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(μ-N)(μ-Cl<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)] (II) (Fig. 2) sind die beiden W-Atome über das N-Atom in einer nicht ganz linearen Anordnung miteinander verbunden (W—N—W 166,2°). Durch die Atome N und P verläuft eine kristallographische zweizählige Drehachse, so daß die beiden W—N-Bindungsabstände gleich lang sind. Darüberhinaus ist die Punktsymmetrie *mm*2 in sehr guter Näherung erfüllt. Die Länge der W—N-Bindungen von 1,88 Å ist vergleichbar zu derjenigen im [Cl<sub>5</sub>W=N=WCl<sub>5</sub>]<sup>-</sup>-Ion (Godemeyer, Berg, Groß, Müller & Dehnicke, 1985) und läßt eine Deutung mit Doppelbindungen W=N=W zu. Für diese Interpretation sprechen auch die W—Cl-Bindungsängen der *trans*-ständigen Chloratome Cl(3), die durch den *trans*-Einfluß der W=N-Bindungen länger als die übrigen W—Cl-Bindungen sind (Tabelle 4). Die Abweichung der W=N=W-Gruppe von der Linearität ist sicherlich durch die Dichlorophosphatgruppe bedingt, die als chelatartige Klammer die W-Atome zusätzlich verknüpft; Spannungen im Chelating äußern sich auch im relativ großen Bindungswinkel O—P—O von 121,5°.

Im Kristall sind die Kationen zu (PPh<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub>-Paaren um je ein Inversionszentrum angeordnet, wobei sich drei Phenylgruppen des einen Ions drei Phenylgruppen des zweiten Ions auf Lücke gegenüberstehen (Fig. 3). Dies ist

eine Anordnung, die in Tetraphenylphosphonium-Salzen häufig angetroffen wird, wenn zwei PPh<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen auf ein Anion kommen (Müller, Klingelhöfer, Eicher & Bohrer, 1984; Conradi, Bohrer, Weber & Müller, 1986).

Zusammenfassende Literatur über Nitridokomplexe: Dehnicke & Strähle (1992). Zusammenfassende Literatur über Dichlorophosphate: Dehnicke & Shihada (1976).

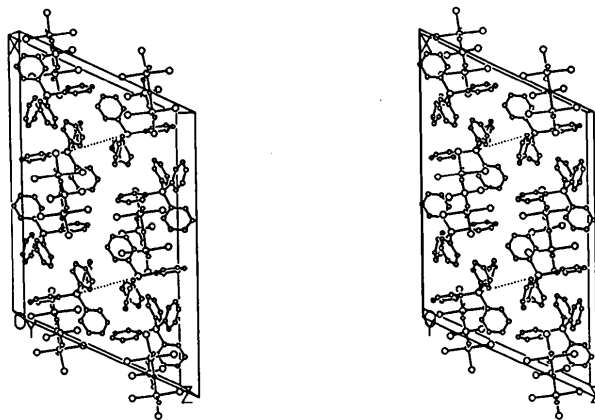


Fig. 3. Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von Verbindung (II). Punktiert: Verbindungslinie zwischen den P-Atomen in den (PPh<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub>-Paaren.

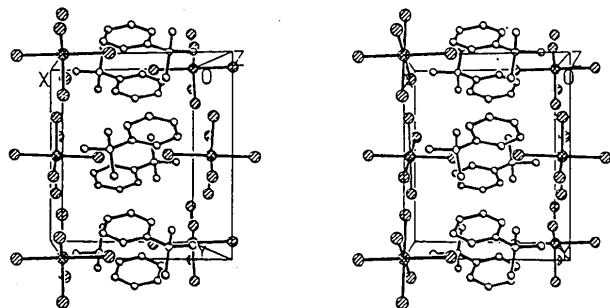


Fig. 1. Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von Verbindung (I).

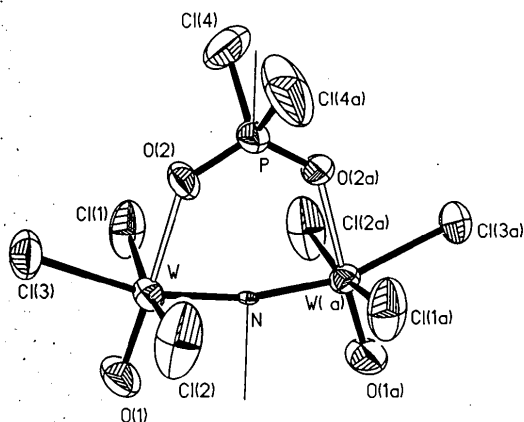


Fig. 2. Das [W<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(μ-N)(μ-Cl<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup>-Ion mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Durch die Atome P und N verläuft eine zweizählige Drehachse.

## Experimentelles

Zu einer Lösung von 1,34 g (3,15 mmol) [Cl<sub>4</sub>W(NCCI=CHC—N)]<sub>2</sub> (Wollert, 1992) in 20 ml Acetonitril wurde eine Lösung von 0,54 g [Me<sub>3</sub>PhN]Cl (3,14 mmol) in 15 ml Acetonitril getropft. Nach 12 h wurde die rotbraune Lösung i. Vak. auf ca 10 ml eingengt. Beim Stehen bei 278 K kristallisierten rotbraune, rautenförmige Kristalle von [Me<sub>3</sub>PhN]<sub>2</sub>[WCl<sub>6</sub>], die abgefrittet und i. Vak. getrocknet wurden. Ausbeute 1,32 g.

3,45 g (8,09 mmol) [Cl<sub>4</sub>W(NCCI=CHCN)]<sub>2</sub> wurden in 25 ml Dichlormethan suspendiert. Dazu wurden eine Lösung von 3,03 g PPh<sub>4</sub>Cl in 15 ml Dichlormethan getropft sowie zwei Tropfen POCl<sub>3</sub> zugesetzt. Nach dreitägigem Rühren wurde die Lösung auf 20 ml eingengt und auf 278 K gekühlt. Es entstanden 5,11 g grüne Kristalle von PPh<sub>4</sub>[Cl<sub>5</sub>W=N—CCl=CHCN], die abgefrittet wurden; nach weiteren 3 d bei 278 K kristallisierte grünes [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[W<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(μ-N)(μ-Cl<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)] in geringer Menge. Bei der Bildung des Dichlorophosphats muß eingeschleppte Feuchtigkeit beteiligt gewesen sein. Versuche, die Synthese im präparativen Maßstab zu wiederholen, schlugen fehl.

## Verbindung (I)

### Kristalldaten

[C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N]<sub>2</sub>[WCl<sub>6</sub>]

*M<sub>r</sub>* = 669,00

Monoklin

*P*2<sub>1</sub>/*c*

*a* = 8,632 (2) Å

*b* = 10,265 (2) Å

*c* = 14,128 (3) Å

β = 104,9 (1)°

*D<sub>x</sub>* = 1,84 Mg m<sup>-3</sup>

Mo Kα Strahlung

λ = 0,7107 Å

Gitterparameter aus 21 Reflexen

θ = 9–18°

μ = 5,44 mm<sup>-1</sup>

*T* = 293 K

Rautenförmig

$V = 1209,8 (4) \text{ \AA}^3$   
 $Z = 2$

**Datensammlung**

Enraf-Nonius CAD-4

Diffraktometer

 $\omega$ -Abtastung

Absorptionskorrektur:

empirisch nach  $\psi$ -scans $T_{\min} = 0,579$ ,  $T_{\max} = 1,0$ 

2881 gemessene Reflexe

2120 unabhängige Reflexe

1590 beobachtete Reflexe

 $[F > 3\sigma(F)]$ **Verfeinerung**Verfeinerung auf  $F$  $R = 0,025$  $wR = 0,019$  $S = 2,13$ 

1590 Reflexe

113 Parameter

 $w = 1/\sigma^2(F_o)$ 

$0,364 \times 0,299 \times 0,103 \text{ mm}$   
 Rotbraun

 $R_{\text{int}} = 0,016$  $\theta_{\max} = 25^\circ$  $h = 0 \rightarrow 10$  $k = -2 \rightarrow 12$  $l = -16 \rightarrow 16$ 

3 Kontrollreflexe

Häufigkeit: 90 min

Intensitätsschwankung:

keine

 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,002$  $\Delta\rho_{\max} = 1,8 \text{ e \AA}^{-3}$  $\Delta\rho_{\min} = -1,1 \text{ e \AA}^{-3}$ 

Extinktionskorrektur: keine

Atomformfaktoren aus

Cromer &amp; Mann (1968)

Monoklin

 $C2/c$  $a = 27,369 (7) \text{ \AA}$  $b = 11,349 (2) \text{ \AA}$  $c = 18,451 (4) \text{ \AA}$  $\beta = 115,36 (4)^\circ$  $V = 5178,8 (4) \text{ \AA}^3$  $Z = 4$ **Datensammlung**

Enraf-Nonius CAD-4

Diffraktometer

 $\omega/\theta$ -Abtastung

Absorptionskorrektur:

empirisch nach  $\psi$ -scans $T_{\min} = 0,575$ ,  $T_{\max} = 1,0$ 

4698 gemessene Reflexe

4558 unabhängige Reflexe

3454 beobachtete Reflexe

 $[F > 3\sigma(F)]$ **Verfeinerung**Verfeinerung auf  $F$  $R = 0,041$  $wR = 0,030$  $S = 1,5$ 

3454 Reflexe

184 Parameter

 $w = 1/\sigma^2(F_o)$ 

Gitterparameter aus 25 Reflexen

 $\theta = 7-16^\circ$  $\mu = 4,990 \text{ mm}^{-1}$  $T = 293 \text{ K}$ 

dünne Nadel

 $0,425 \times 0,180 \times 0,043 \text{ mm}$ 

Grün

 $R_{\text{int}} = 0,020$  $\theta_{\max} = 25^\circ$  $h = -30 \rightarrow 28$  $k = 0 \rightarrow 13$  $l = 0 \rightarrow 21$ 

3 Kontrollreflexe

Häufigkeit: 90 min

Intensitätsschwankung:

keine

 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,23$  $\Delta\rho_{\max} = 1,24 \text{ e \AA}^{-3}$  $\Delta\rho_{\min} = -0,97 \text{ e \AA}^{-3}$ 

Extinktionskorrektur: keine

Atomformfaktoren aus

Cromer &amp; Mann (1968)

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope Äquivalente der thermischen Verschiebungsfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) für Verbindung (I)

$$U_{\text{äq}} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
W	0	0	0	0,0354 (1)
Cl(1)	0,2821 (1)	0,0070 (2)	0,02822 (1)	0,0546 (4)
Cl(2)	-0,0291 (2)	0,1077 (1)	-0,15314 (1)	0,0525 (5)
Cl(3)	0,0037 (2)	0,2056 (1)	0,07792 (1)	0,0555 (5)
N	0,6900 (5)	0,0343 (4)	0,29516 (3)	0,043 (2)
C(1)	0,5639 (6)	0,0789 (5)	0,34424 (3)	0,036 (2)
C(2)	0,6045 (7)	0,1506 (6)	0,42849 (4)	0,059 (2)
C(3)	0,4830 (9)	0,1938 (6)	0,46907 (4)	0,067 (3)
C(4)	0,3275 (8)	0,1665 (6)	0,42724 (4)	0,057 (2)
C(5)	0,2878 (7)	0,0965 (7)	0,34227 (4)	0,065 (2)
C(6)	0,4067 (6)	0,0518 (6)	0,29971 (4)	0,054 (2)
C(7)	0,6610 (7)	-0,1025 (6)	0,25779 (5)	0,076 (3)
C(8)	0,8549 (6)	0,0358 (6)	0,36430 (4)	0,063 (2)
C(9)	0,6899 (8)	0,1241 (7)	0,21226 (4)	0,074 (3)

Tabelle 2. Geometrische Parameter ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) für Verbindung (I)

W—Cl(1)	2,365 (1)	C(1)—C(2)	1,366 (7)
W—Cl(2)	2,385 (1)	C(1)—C(6)	1,369 (8)
W—Cl(3)	2,376 (2)	C(2)—C(3)	1,391 (10)
N—C(1)	1,505 (7)	C(3)—C(4)	1,350 (10)
N—C(7)	1,498 (8)	C(4)—C(5)	1,365 (9)
N—C(8)	1,505 (7)	C(5)—C(6)	1,393 (8)
N—C(9)	1,490 (8)		
Cl(1)—W—Cl(2)	90,14 (5)	C(1)—N—C(9)	108,6 (4)
Cl(1)—W—Cl(3)	90,24 (6)	C(7)—N—C(8)	106,4 (4)
Cl(2)—W—Cl(3)	89,66 (5)	C(7)—N—C(9)	109,7 (5)
C(1)—N—C(7)	111,9 (4)	C(8)—N—C(9)	108,3 (4)
C(1)—N—C(8)	111,9 (4)		

**Verbindung (II)****Kristalldaten**

$[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}]_2[\text{W}_2\text{Cl}_6\text{O}_2(\text{N})\text{-(Cl}_2\text{PO}_2)]$

 $M_r = 1439,1$  $D_x = 1,85 \text{ Mg m}^{-3}$ Mo  $K\alpha$  Strahlung $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ 

Tabelle 3. Atomkoordinaten und isotrope Äquivalente der thermischen Verschiebungsfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) für Verbindung (II)

$$U_{\text{äq}} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
W	0,06356 (1)	0,12444 (3)	0,23558 (2)	0,0344 (1)
Cl(1)	0,11239 (8)	0,1580 (3)	0,3738 (1)	0,077 (1)
Cl(2)	0,0118 (1)	0,1375 (3)	0,0972 (1)	0,097 (1)
Cl(3)	0,13661 (8)	0,2072 (2)	0,2165 (1)	0,060 (1)
Cl(4)	0,0377 (1)	0,4861 (3)	0,3409 (2)	0,124 (2)
P(1)	0	0,3766 (3)	1/4	0,055 (1)
O(1)	0,0820 (2)	-0,0170 (5)	0,2355 (3)	0,072 (3)
O(2)	0,0411 (2)	0,3135 (4)	0,2341 (3)	0,059 (2)
N	0	0,1045 (5)	1/4	0,010 (2)
P(2)	0,17016 (7)	0,3113 (2)	0,8261 (1)	0,0304 (6)
C(11)	0,1286 (3)	0,2867 (6)	0,8778 (3)	0,030 (2)
C(12)	0,1477 (3)	0,3163 (7)	0,9577 (4)	0,044 (2)
C(13)	0,1167 (3)	0,2855 (7)	0,9998 (4)	0,054 (2)
C(14)	0,0704 (3)	0,2242 (8)	0,9614 (5)	0,063 (2)
C(15)	0,0511 (3)	0,1963 (8)	0,8817 (5)	0,064 (2)
C(16)	0,0802 (3)	0,2285 (7)	0,8388 (4)	0,046 (2)
C(21)	0,2099 (3)	0,1817 (6)	0,8358 (3)	0,030 (2)
C(22)	0,2426 (3)	0,1746 (6)	0,7940 (4)	0,041 (2)
C(23)	0,2738 (3)	0,0754 (7)	0,8039 (4)	0,048 (2)
C(24)	0,2723 (3)	-0,0162 (7)	0,8510 (4)	0,049 (2)
C(25)	0,2388 (3)	-0,0111 (7)	0,8886 (4)	0,049 (2)
C(26)	0,2074 (3)	0,0865 (6)	0,8820 (4)	0,034 (2)
C(31)	0,1293 (3)	0,3352 (6)	0,7204 (4)	0,035 (2)
C(32)	0,1187 (3)	0,2426 (7)	0,6672 (4)	0,049 (2)
C(33)	0,0866 (3)	0,2606 (8)	0,5862 (5)	0,062 (2)
C(34)	0,0666 (3)	0,3684 (8)	0,5601 (5)	0,066 (2)
C(35)	0,0758 (3)	0,4640 (7)	0,6106 (5)	0,059 (2)
C(36)	0,1069 (3)	0,4475 (7)	0,6924 (4)	0,047 (2)
C(41)	0,2147 (3)	0,4355 (6)	0,8691 (4)	0,033 (2)
C(42)	0,1928 (3)	0,5427 (7)	0,8782 (4)	0,043 (2)
C(43)	0,2264 (3)	0,6403 (7)	0,9066 (4)	0,050 (2)
C(44)	0,2801 (3)	0,6295 (8)	0,9281 (4)	0,052 (2)

C(45)	0,3023 (3)	0,5248 (7)	0,9225 (4)	0,054 (2)
C(46)	0,2697 (3)	0,4260 (7)	0,8924 (4)	0,046 (2)

*Acta Cryst.* (1994). **C50**, 496–498

Tabelle 4. Geometrische Parameter (Å, °) für Verbindung (II)

W—Cl(1)	2,348 (2)	P(1)—Cl(4)	1,985 (4)
W—Cl(2)	2,334 (2)	P(1)—O(2)	1,465 (6)
W—Cl(3)	2,367 (3)	P(2)—C(11)	1,793 (8)
W—O(1)	1,683 (5)	P(2)—C(21)	1,791 (7)
W—O(2)	2,229 (5)	P(2)—C(31)	1,804 (7)
W—N	1,883 (1)	P(2)—C(41)	1,810 (7)
Cl(1)—W—Cl(2)	166,9 (1)	O(2)—W—N	81,4 (2)
Cl(1)—W—Cl(3)	88,4 (1)	Cl(4)—P(1)—O(2)	108,0 (2)
Cl(1)—W—O(1)	97,2 (2)	Cl(4)—P(1)—Cl(4')	102,5 (2)
Cl(1)—W—O(2)	83,3 (2)	Cl(4)—P(1)—O(2')	107,6 (2)
Cl(1)—W—N	89,8 (1)	O(2)—P(1)—O(2')	121,5 (4)
Cl(2)—W—Cl(3)	88,2 (1)	W(1)—O(2)—P(1')	134,4 (4)
Cl(2)—W—O(1)	95,8 (2)	W—N—W <sup>i</sup>	166,2 (3)
Cl(2)—W—O(2)	83,7 (2)	C(11)—P(2)—C(21)	108,4 (3)
Cl(2)—W—N	89,9 (1)	C(11)—P(2)—C(31)	110,9 (3)
Cl(3)—W—O(1)	96,0 (2)	C(11)—P(2)—C(41)	110,5 (3)
Cl(3)—W—O(2)	82,1 (2)	C(21)—P(2)—C(31)	107,5 (3)
Cl(3)—W—N	163,5 (2)	C(21)—P(2)—C(41)	109,3 (3)
O(1)—W—O(2)	178,1 (3)	C(31)—P(2)—C(41)	110,3 (3)
O(1)—W—N	100,4 (3)		

Symmetriebezeichnung: (i)  $-x, y, \frac{1}{2} - z$ .

Geometrisch berechnete Positionen angenommen, je ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor für die Methyl- bzw. Phenyl-H-Atome. Datensammlung: CAD-4 Meßsoftware. Gitterverfeinerung: CAD-4 Meßsoftware. Datenreduktion: XCAD-4 (Harms, 1987). Lösung der Struktur mit Programm: SHELXTL-Plus (Sheldrick, 1989). Verfeinerung der Struktur mit Programm: SHELXTL-Plus.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für gewährte Unterstützung.

Die Liste der Strukturkoordinaten, anisotropen Verschiebungsfaktoren, H-Atomkoordinaten und vollständigen geometrischen Daten sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 71708: 22 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF Aktenzeichen: SE1037]

## Literatur

- Conradi, E., Bohrer, R., Weber, R. & Müller, U. (1987). *Z. Kristallogr.* **181**, 187–198.
- Cromer, D. T. & Mann, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–325.
- Dehnicke, K. & Shihada, A. (1976). *Struct. Bonding (Berlin)*, **28**, 51–82.
- Dehnicke, K. & Strähle, J. (1992). *Angew. Chem.* **104**, 978–1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 955–978.
- Eichler, W. & Seifert, H.-J. (1977). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **431**, 123–133.
- El-Kholi, A. & Müller, U. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 1727–1730.
- Godemeyer, T., Berg, A., Groß, H.-D., Müller, U. & Dehnicke, K. (1985). *Z. Naturforsch. Teil B*, **40**, 999–1004.
- Harms, K. (1987). *XCAD-4. Programme zur Datenreduktion von CAD-4-Meßdaten*. Univ. Marburg, Deutschland.
- Müller, U., Klingelhöfer, P., Eicher, J. & Bohrer, R. (1984). *Z. Kristallogr.* **168**, 121–131.
- Roesky, H. W., Mainz, B., Noltemeyer, M. & Sheldrick, G. M. (1988). *Z. Naturforsch. Teil B*, **43**, 941–944.
- Sheldrick, G. M. (1989). *SHELXTL-Plus. Release 4.0. Programme zur Kristallstrukturbestimmung*. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, VStA.
- Uhl, G., Hey, E., Becker, G., Weller, F. & Dehnicke, K. (1983). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **497**, 213–223.
- Wollert, R. (1992). Dissertation. Univ. Marburg, Germany.

## Cd(2,2'-bipyridine-*N,N'*)Ni(CN)<sub>4</sub>, a Highly Bent Close Two-Dimensional Network of [Cd-{(NC)Ni<sub>1/4</sub>}<sub>4</sub>]<sub>n</sub>

MASATO HASHIMOTO† AND TOSCHITAKE IWAMOTO

*Department of Chemistry, College of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Komaba, Meguro, Tokyo 153, Japan*

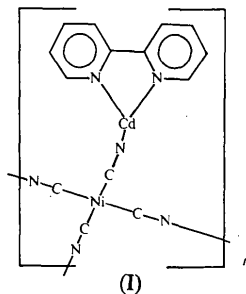
(Received 1 July 1993; accepted 11 October 1993)

### Abstract

The crystal structure of poly[(2,2'-bipyridine-*N,N'*)cadmium(II) tetra-μ-cyanonickelate(II)], [Cd(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)]-[Ni(CN)<sub>4</sub>], has been determined. The tetracyanonickelate(II) ion, Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, bridges four Cd<sup>2+</sup> ions to form an infinite two-dimensional folded network stacking along the *b* axis. The 2,2'-bipyridine ligands chelate to the Cd atoms alternately above and below the folded network. The distortion about the octahedrally coordinated Cd atom is so large, as a result of the unusual coordination behaviour of the Ni(CN)<sub>4</sub> in the network formation, that one of the Cd—N—C angles is markedly bent [143.1(3)°].

### Comment

The authors have investigated the multi-dimensional cyano-complex formation and inclusion phenomena of the title complex (I). In one series of these studies, the Cd<sup>2+</sup>-Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> or Cd<sup>2+</sup>-Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>-amine (or diamine) systems have shown a wide range of complexation patterns involving two- or three-dimensional networks, and a wide variety in the shape or environment of the cavity where mainly aromatic organic compounds are accommodated.



Structural patterns typical of square-planar tetracyanonickelate(II) have been studied with respect to their ability to form multi-dimensional networks, or frameworks,

† Present address: Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo, Tokyo 113, Japan.