

References

- Alcock, N. W. (1990). *Bonding and Structure*. Chichester, England: Ellis Horwood.
- Atwood, D. A., Atwood, V. O., Cowley, A. H., Atwood, J. L. & Román, E. (1992). *Inorg Chem.* **31**, 3871–3872.
- Ball, R. G., Lee, K. M., Marshall, A. G. & Trotter, J. (1980). *Inorg. Chem.* **19**, 1463–1469.
- Cosier, J. & Glazer, A. M. (1986). *J. Appl. Cryst.* **19**, 105–107.
- Cotton, F. A. & Czuchajowska, J. (1990). *Polyhedron*, **9**, 2533–2566.
- Goedkin, V. L., Pluth, J. J., Peng, S.-M. & Bursten, B. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8014–8021.
- Sheldrick, G. M. (1991). *SHELXTL-Plus*. Release 4.1. Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Sheldrick, G. M. (1994). *J. Appl. Cryst.* In preparation.
- Weiss, M. C., Bursten, B., Peng, S.-M. & Goedkin, V. L. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8021–8031.

Acta Cryst. (1994). **C50**, 1074–1076

Hexakis(difluorphenylphosphan)- wolfram(0) hydrat, W(PF₂Ph)₆·H₂O

W. CRUMP, TH. KRUCK, B. SIEGERS UND K.-F. TEBBE

*Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln,
Greinstraße 6, 50939 Köln, Deutschland*

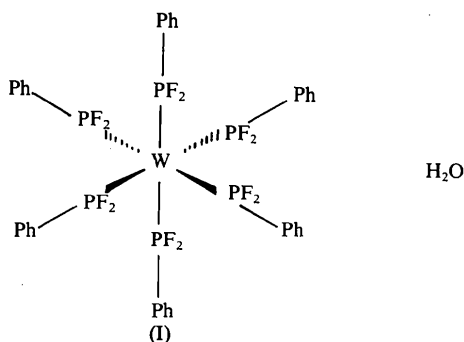
(Eingegangen am 30. August 1993; angenommen am 17. November 1993)

Abstract

The structure of a neutral complex of zero-valent tungsten, hexakis[difluoro(phenyl)phosphine]tungsten monohydrate, [W(PF₂Ph)₆].H₂O, is described. In comparison with the known structure of the analogous complex [W(PF₂^tBu)₆] the title complex has a rather small W—P distance, indicating a stronger π-acceptor property of the PF₂Ph ligand.

Kommentar

Die Kristallstruktur enthält isolierte neutrale Komplexe W(PF₂Ph)₆ (I) (Fig. 1). Das zentrale Wolframatom besetzt eine Lage der Punktsymmetrie 32 und ist ver-



zerrt oktaedrisch von den Liganden PF₂Ph umgeben. Die Phenylgruppen sind dabei mit ihren Ebenen parallel zur dreizähligen Achse ausgerichtet. Die Verzerrung von der idealen Oktaedersymmetrie, die in stärkerem Maße im W(PF₂^tBu)₆ (Krampe, Kruck & Tebbe, 1989) beobachtet wird, kann im W(PF₂Ph)₆ auf die Wechselwirkung der sperrigen Phenylgruppen und die damit verbundene Aufweitung der entsprechenden Winkel $\varphi(\text{P—W—P}) = 93,21(9)^\circ$ zurückgeführt werden. Gleichzeitig wird eine mit $\varphi(\text{P—W—P}) = 84,0(15)^\circ$ verbundene Stauchung des Oktaeders WP₆ in Richtung der dreizähligen Achse beobachtet. Diese führt zu einer ringförmigen Anordnung der Phosphor- und Fluoratome um das Wolframatom. Die Fluoratome benachbarter PF₂Ph-Gruppen nähern sich dabei bis auf einen Abstand von 2,812 Å. Zusammen mit den Phenylringen oberhalb und unterhalb der PF-Ringebene ergibt sich eine vollständige Abschirmung des Zentralatoms.

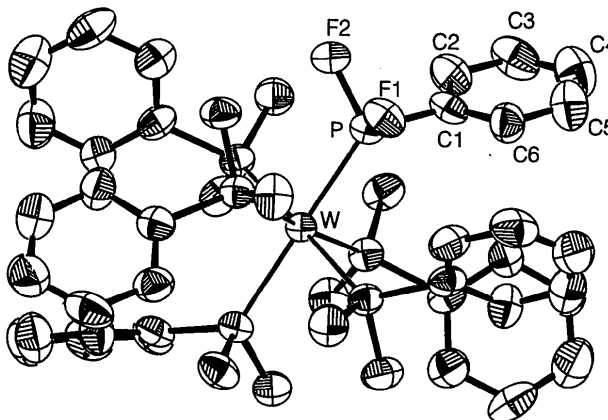


Fig. 1. W(PF₂Ph)₆. Komplex mit der Atombenennung und den thermischen Ellipsoiden (diese umschreiben den Ort mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den Mittelpunkt des Atoms bei $T = 298 \text{ K}$).

Ein bemerkenswerter Aspekt in der Struktur des W(PF₂Ph)₆ ist der relativ kurze Bindungsabstand $d(\text{W—P}) = 2,375(2) \text{ \AA}$. Die Bindungsverkürzung wird im Vergleich mit den Daten der bisher bekannten homogenen Phosphankomplexe W(PMe₃)₆ mit $d(\text{W—P}) = 2,455(5) \text{ \AA}$ (Rabinovich & Parkin, 1990), W(dmpe)₃ mit $d(\text{W—P}) = 2,414(6) \text{ \AA}$ (Cloke, Fyne, Gibson, Green, Ledoux, Perutz, Dix, Gourdon & Prout, 1984) und W(PF₂^tBu)₆ mit $d(\text{W—P}) = 2,417(6) \text{ \AA}$ (Krampe *et al.*, 1989) deutlich. Dem Liganden PF₂Ph kann folglich in dieser Reihe die höchste π-Akzeptortendenz zugesprochen werden. Die Bindungsgeometrie um die Phosphoratome folgt dem bereits im W(PF₂^tBu)₆ beobachteten Trend mit einer deutlichen Verzerrung der Tetraedergeometrie [$\varphi(\text{F—P—F}) = 95,6(3)$, $\varphi(\text{W—P—F}) = 116,1(3)$, $115,7(2)$ und $\varphi(\text{W—P—C}) = 126,8(3)^\circ$]. Die übrigen geometrischen Parameter der Phosphanliganden entsprechen der Erwartung.

In der Kristallstruktur (Fig. 2) ordnen sich die Moleküle $W(PF_2Ph)_6$ entsprechend einer hexagonal dichten Kugelpackung. Diese führt zur Ausbildung kanalartiger Hohlräume entlang [001]. Die Größe der Kanäle und ihre Besetzung mit den Sauerstoffatomen der eingelagerten Wassermoleküle geht aus dem Bild hervor. Die beobachtete trigonale Anordnung (die Kantenlänge des Dreiecks beträgt 2,70 Å) läßt nur eine Teilbesetzung des Sauerstoffs auf drei alternative Lagen zu. Die Sauerstoffatome sind dabei jeweils auf zwei Fluoratome benachbarter $W(PF_2Ph)_6$ -Komplexe gerichtet. Der Kontaktabstand $d(O \cdots F) = 3,64$ Å liegt um ungefähr 1 Å über der Summe der van der Waals-Radien. Auf eine Stabilisierung der Struktur durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen gibt es daher keine eindeutigen Hinweise.

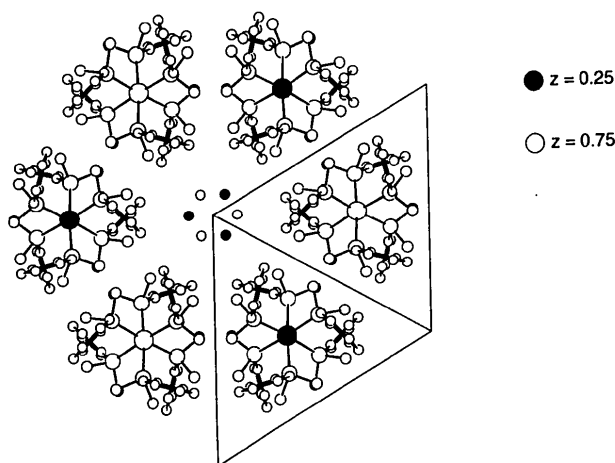


Fig. 2. $W(PF_2Ph)_6 \cdot H_2O$. Kristallstruktur in der Projektion entlang [001].

Experimentelles

Die Darstellung der neuen Verbindung $W(PF_2Ph)_6$ und die Züchtung von Einkristallen gelingt nach der im folgenden beschriebenen Vorschrift (Siegers, 1993). In einem inertisierten Schlenkrohr mit Rückflußkühler werden 1,23 g (3,49 mmol) $W(CO)_6$ in 10 ml Pentan gelöst und mit 10 ml (56,10 mmol) PF_2Ph versetzt. Die Lösung wird 60 h mit einer Quecksilberhochdrucklampe Q600 (Fa. Quarzlampengesellschaft Hanau) bestrahlt, wobei ein mäßiger Rückfluß erhalten bleibt. Nach vollständigem CO/PF_2Ph -Austausch werden Lösemittel und überschüssiger Ligand im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit Pentan ausgerührt. Zur Reinigung von $W(PF_2Ph)_6$ wird der Komplex in Methylenchlorid gelöst, durch Zugabe von Pentan ausgefällt und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das so erhaltene weiße luftstabile Produkt wird bis zur Sättigung in Methylenchlorid gelöst. Beim langsamen Abdampfen des Lösemittels entstehen farblose stäbchen- bzw. plättchenförmige Einkristalle, die nach mehrstündiger Lagerung an der freien Luft Trübungen der Oberfläche aufweisen.

Kristalldaten

$[W(C_6H_5F_2P)_6] \cdot H_2O$
 $M_r = 1078,32$
 Trigonal
 $P31c$
 $a = 13,258$ (3) Å
 $c = 14,680$ (7) Å
 $V = 2234$ (2) Å³
 $Z = 2$
 $D_x = 1,60$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ Strahlung

$\lambda = 0,71069$ Å
 Gitterparameter aus 24 Reflexen
 $\theta = 10-14^\circ$
 $\mu = 3,036$ mm⁻¹
 $T = 293$ K
 Platte
 $0,275 \times 0,175 \times 0,075$ mm
 Farblos

Datensammlung

Enraf-Nonius CAD-4
 Diffraktometer
 ω/θ Abtastung
 Absorptionskorrektur:
 empirisch
 $T_{min} = 0,793$, $T_{max} = 0,993$
 2254 gemessene Reflexe
 978 unabhängige Reflexe
 895 beobachtete Reflexe
 $[F > 4,0\sigma(F)]$

$R_{int} = 0,046$
 $\theta_{max} = 22,48^\circ$
 $h = 0 \rightarrow 12$
 $k = 0 \rightarrow 12$
 $l = -15 \rightarrow 15$
 3 Kontrollreflexe
 Häufigkeit: 120 min
 Intensitätsschwankung:
 -0,7%

Verfeinerung

Verfeinerung auf F
 $R = 0,039$
 $wR = 0,059$
 $S = 4,52$
 895 Reflexe
 88 Parameter
 Nur H-Atom Temperaturfaktoren verfeinert
 $w = 1,8585/[\sigma^2(F) + 0,0001(F^2)]$
 $(\Delta/\sigma)_{max} = 0,004$

$\Delta\rho_{max} = 0,78$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{min} = -0,44$ e Å⁻³
 Extinktionskorrektur:
 Zachariasen-Typ
 (SHELX76; Sheldrick, 1976)
 Extinktionskoeffizient:
 0,00003 (22)
 Atomformfaktoren aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Bd. IV, Tabelle 2.2.B)

Tabelle 1. *Fractionelle Atomkoordinaten und isotrope Äquivalente der Verschiebungsfaktoren (Å²)*

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

Besetzungsfaktor	x	y	z	$U_{\text{äq}}$	
W	1,000	1/3	2/3	1/4	0,0348 (4)
P	1,000	0,1796 (2)	0,5201 (2)	0,1620 (2)	0,0435 (13)
F1	1,000	0,0752 (5)	0,5413 (5)	0,1390 (4)	0,058 (3)
F2	1,000	0,1019 (5)	0,3984 (5)	0,2119 (4)	0,061 (2)
C1	1,000	0,1917 (9)	0,4674 (9)	0,0518 (8)	0,049 (5)
C2	1,000	0,2235 (10)	0,3809 (10)	0,0495 (8)	0,062 (6)
C3	1,000	0,2331 (10)	0,3392 (11)	-0,0378 (9)	0,076 (7)
C4	1,000	0,2100 (12)	0,3808 (14)	-0,1187 (9)	0,087 (9)
C5	1,000	0,1795 (12)	0,4658 (13)	-0,1107 (9)	0,081 (8)
C6	1,000	0,1687 (11)	0,5095 (10)	-0,0267 (7)	0,060 (6)
O1	0,333	0,053 (2)	-x	1/4	0,138 (17)

Tabelle 2. *Geometrische Parameter (Å, °)*

W—P	2,375 (2)	C4—C5	1,38 (3)
P—F1	1,581 (8)	C2—C3	1,43 (2)
P—F2	1,593 (6)	C5—C6	1,40 (2)
P—C1	1,801 (12)	C3—C4	1,41 (2)
C1—C2	1,41 (2)	C6—C1	1,38 (1)
P—W—P ⁱ	93,21 (9)	F2—P—C1	99,1 (4)
P—W—P ⁱⁱ	93,21 (9)	P—C1—C6	120,9 (11)

P—W—P ⁱⁱⁱ	176,03 (16)	P—C1—C2	117,3 (9)
P—W—P ^{iv}	89,7 (15)	C1—C2—C3	117,3 (12)
P—W—P ^v	84,0 (15)	C4—C3—C2	121,8 (16)
W—P—F1	116,1 (3)	C5—C4—C3	117,3 (14)
W—P—F2	115,7 (2)	C4—C5—C6	123,1 (14)
W—P—C1	126,8 (3)	C1—C6—C5	118,6 (15)
F1—P—F2	95,6 (3)	C6—C1—C2	121,8 (12)
F1—P—C1	97,6 (5)		

Symmetriebezeichnungen: (i) $1 - y, 1 + x - y, z$; (ii) $-x + y, 1 - x, z$; (iii) $1 - y, 1 - x, \frac{1}{2} - z$; (iv) $-x + y, y, \frac{1}{2} - z$; (v) $x, 1 + x - y, \frac{1}{2} - z$.

Zur Sammlung der Reflexintensitäten wurde ein plättchenförmiger Kristall mit Silikonfett in einer Glaskapillare angeheftet. Einer möglichen Zersetzung des Kristalls wurde durch Nachstopfen weiterer kristalliner Substanz entgegengewirkt. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte durch Direkte Methoden in der aufgrund der Auslöschungsbedingung hkl mit $l = 2n + 1$ wahrscheinlichen Raumgruppe $P\bar{3}1c$. Es konnten ein Wolfram- und ein Phosphoratom aus der E Map und die Fluor- und Kohlenstoffatome eines PF₂Ph Liganden der anschließenden Differenzfouriersynthese entnommen werden. Die Verfeinerung des Strukturmodells erfolgte mit anisotropen Temperaturkoeffizienten für alle Nichtwasserstoffatome. Die H-Lagen wurden mit idealisierter Geometrie fixiert und mit einem gemeinsam verfeinerten isotropen Temperaturfaktor versehen.

In den kanalartigen Hohlräumen um die c -Achse bleibt auf einer Lage der Punktsymmetrie 2 eine maximale Restelektronendichte von $1,3 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ übrig. Einige unabhängige experimentelle Befunde deuten hier auf den Einbau von Solvensmolekülen hin. Neben der erwähnten Trübung der Kristalloberfläche während der Lagerung wurden unterschiedliche Debye-Scherrer-Aufnahmen des pulverförmigen Ausgangsprodukts und der umkristallisierten Substanz beobachtet. Einen noch deutlicheren Hinweis lieferte eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung, bei der die Einkristalle unter dem Einfluß von Vakuum und Elektronenstrahl förmlich zersprangen. In der anschließend durchgeführten Röntgenfluoreszenzanalyse konnte im Gegensatz zum Pulver Sauerstoff nachgewiesen werden. Hinweise auf den Einbau von Methylenechlorid wurden weder massenspektrometrisch noch mittels Röntgenfluoreszenzanalyse erhalten. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Restelektronendichte in den weiteren Verfeinerungen als Sauerstofflage eines fehlgeordneten H₂O-Moleküls behandelt. Die geometrische Anordnung und die niedrige Elektronendichte führen zu einem Fehlordnungsmodell, bei dem ein Sauerstoffatom auf die drei alternativen Lagen $x, -x, \frac{1}{4}$; $x, 2x, \frac{1}{4}$; $-2x, -x, \frac{1}{4}$ verteilt ist. Berücksichtigt man die Zähligkeit der Punktlage des Sauerstoffs, so resultiert für den untersuchten Kristall insgesamt die Zusammensetzung W(PF₂Ph)₆.H₂O.

Datensammlung: *CAD-4 Software* (Enraf-Nonius, 1989). Gitterverfeinerung: *CAD-4 Software* (Enraf-Nonius, 1989). Datenreduktion: *MolEN* (Fair, 1990). Lösung der Struktur mit Programm: *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). Verfeinerung der Struktur mit Programm: *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Zeichenprogramme: *SCHAKAL88* (Keller, 1988); *ORTEP* (Davenport, Hall & Dreissig, 1990). Programme zur Berechnung der geometrischen Daten und zur Erstellung der Tabellen: *ORFFE4* (Busing, Martin, Levy, Brown, Johnson & Thiessen, 1977); *KRISTALL-ST* (Tebbe, 1992).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesminister für Forschung und Technologie für die Förderung dieser Arbeit.

Die Liste der Strukturfaktoren, anisotropen Verschiebungsfaktoren, H-Atom Koordinaten und vollständigen geometrischen Daten sind bei der IUCr (Aktenzeichen: SE1039) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Literatur

- Busing, W. R., Martin, K. O., Levy, H. A., Brown, G. M., Johnson, C. K. & Thiessen, W. E. (1976). *ORFFE4*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.
- Cloke, F. G. N., Fyne, P. J., Gibson, V. C., Green, M. L. H., Ledoux, M. J., Perutz, R. N., Dix, A., Gourdon, A. & Prout, K. (1984). *J. Organomet. Chem.* **277**, 61–73.
- Crump, W. & Gilles, T. (1992). *SDF-CIF. Ein Programm zur Erstellung des CIF aus internen Archiv-Files*. Univ. Köln, Deutschland.
- Davenport, G., Hall, S. R. & Dreissig, W. (1990). *ORTEP: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot. Xtal 3,0 Reference Manual*, herausgegeben von S. R. Hall & J. M. Stewart. Univ. Western Australia, Australien, und Maryland, VStA.
- Enraf-Nonius (1989). *CAD-4 Software. Version 5.0*. Enraf-Nonius, Delft, Niederlande.
- Fair, C. K. (1990). *MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf-Nonius, Delft, Niederlande.
- Keller, E. (1988). *SCHAKAL88. Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models*. Univ. Freiburg, Deutschland.
- Krampe, W., Kruck, Th. & Tebbe, K.-F. (1989). *Chem. Ber.* **122**, 1477–1480.
- Rabinovich, D. & Parkin, G. (1990). *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5381–5383.
- Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. Cambridge, England.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. Göttingen, Deutschland.
- Siegers, B. (1993). Dissertation, Universität zu Köln, Deutschland.
- Tebbe, K.-F. (1992). *KRISTALL-ST. Ein Programmsystem zur Erstellung von Eingabefiles, Tabellen und Pulverdiagrammen*. Univ. Köln, Deutschland.

Acta Cryst. (1994). **C50**, 1076–1079

Sodium Galactarate and Potassium Galactarate

TOORU TAGA, TATSUO SHIMADA AND NORIO MIMURA

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-01, Japan

(Received 25 October 1993; accepted 26 January 1994)

Abstract

In both title crystals, $2\text{Na}^+ \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8^{2-}$ and $2\text{K}^+ \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8^{2-}$, the galactarate ion is centrosymmetrical and has a fully extended molecular conformation. The Na ion is coordinated to six O atoms to form a distorted bipyramidal octahedron, with Na...O distances in the range 2.260 (2)–