

|                        |           |                       |           |
|------------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| O1...O2                | 2.939 (8) | O1...O2 <sup>iv</sup> | 2.937 (8) |
| O1...O2 <sup>iii</sup> | 2.818 (6) | O1...N1 <sup>i</sup>  | 2.930 (8) |

Symmetry codes: (i)  $z, x, y$ ; (ii)  $y, z, x$ ; (iii)  $z - 1, x, 1 + y$ ; (iv)  $-y, 1 - z, 1 - x$ .

The site occupation factors for O atoms were calculated using the value of the observed water content and the proportions derived from comparison of the electron-density peaks in the difference map [ $K(O1) = 0.66, K(O2) = 0.84$ ]. The contribution of the Cl<sup>-</sup> anion to the electron densities was assumed to be in the same proportions [ $K(Cl1) = 0.07, K(Cl2) = 0.09$ ]. The H atoms from the bpy rings were placed in calculated positions assuming a riding model with  $U(H) = 1.2U$  of the parent atom. No attempt was made to localize the H atoms of water molecules owing to partial occupancy and high displacement parameters.

Data collection, cell refinement and data reduction: KM-4 software. Program(s) used to solve structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 1990). Program(s) used to refine structure: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993). Geometric analysis: *PARST* (Nardelli, 1983); *SHELXL93*. Molecular graphics: *ORTEP* (Johnson, 1965); *MOLDRAW* (Ugliendo, Borzani & Viterbo, 1988). Software used to prepare material for publication: *SHELXL93*.

We thank Dr Bálintová of the Institute of Geotechnics of the Slovak Academy of Sciences for the metal analyses.

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters and H-atom coordinates have been deposited with the IUCr (Reference: KA1082). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

## References

- Černák, J., Gérard, F. & Chomič, J. (1993). *Acta Cryst.* C49, 1294–1296.
- Chomič, J., Černák, J. & Bálintová, M. (1994). *Chem. Pap.* In preparation.
- Chomič, J., Černák, J., Potočňák, I., Zvereva, I. A. & Saveljeva, N. V. (1993). *Chem. Pap.* 47, 175–178.
- Dalgaard, G. A. P., Hazell, A. C. & Hazell, R. G. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2721–2724.
- Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Kapfenstein, C., Ouali, A., Guerin, M., Černák, J. & Chomič, J. (1988). *Inorg. Chim. Acta*, 147, 189–197.
- Meske, W. & Babel, D. (1988). *Z. Naturforsch. Teil B*, 43, 1167–1173.
- Mori, H., Hirabayashi, I. & Tanaka, S. (1991). *Synth. Met.* 41, 2255–2258.
- Nardelli, M. (1983). *Comput. Chem.* 7, 95–98.
- Park, K. M., Kuroda, R. & Iwamoto, T. (1993). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32, 884–886.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* A46, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Univ. of Göttingen, Germany.
- Ugliendo, P., Borzani, G. & Viterbo, D. (1988). *J. Appl. Cryst.* 21, 75.
- Wada, A., Katayama, C. & Tanaka, J. (1976). *Acta Cryst.* B32, 3194–3199.
- Wada, A., Sakabe, N. & Tanaka, J. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1121–1127.
- Zabel, M., Kühnel, S. & Range, K.-J. (1989). *Acta Cryst.* C45, 1619–1621.

*Acta Cryst.* (1994). C50, 1566–1569

## Hexakis(*N*-methylimidazol)-nickel(II)-bis(triiodid), [Ni(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>†

KARL-FRIEDRICH TEBBE UND SHIDA NAFEPOUR

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

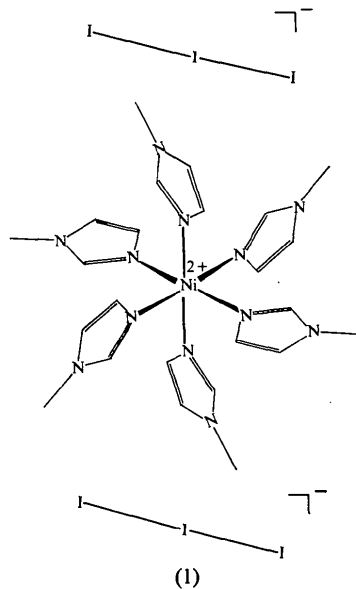
(Eingegangen am 22. September 1993; angenommen am 24. Januar 1994)

### Abstract

The structure of the title compound consists of octahedrally coordinated centrosymmetric cations [Ni(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> and slightly asymmetric triiodide anions I<sub>3</sub><sup>-</sup>.

### Kommentar

Komplexe Kationen sind zur Fällung von Polyiodidionen geeignet (Tebbe, 1977, und die dort zitierte Literatur). Hohe Koordinationszahlen und große Liganden sollten auch die Stabilisierung iodreicherer Polyiodidionen in Festkörpern ermöglichen. Mit diesem Ziel haben wir das Hexa(*N*-methylimidazol)-nickel(II)-Ion [Ni(NMIZ)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> ausgewählt und hiermit zunächst ein bisher unbekanntes Triiodid [Ni(NMIZ)<sub>6</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (1), gewonnen.



Dieses kristallisiert salzartig im Formeltyp AB<sub>2</sub>. Das koordinativ abgesättigte Zentralion Ni<sup>2+</sup> besetzt eine Lage der Symmetrie  $\bar{1}$  und hat insgesamt eine für Kom-

† Untersuchungen an Polyhalogeniden, 15. Teil 14: Tebbe & Kavosian (1994).

plexe des zweiwertigen Nickels charakteristische geringfügig verzerrte oktaedrische Umgebung durch die nicht methylierten Stickstoffatome der sechs Liganden. Vergleichsstrukturen mit dem hier untersuchten komplexen Kation sind allerdings unbekannt (CSD-Recherche; Allen, Kennard & Taylor, 1983). Die Bindungslängen  $d(\text{Ni}-\text{N11}) = 2,129(9)$ ,  $d(\text{Ni}-\text{N21}) = 2,122(11)$  und  $d(\text{Ni}-\text{N31}) = 2,134(11)$  Å bleiben im üblichen Bereich und sind auch im Rahmen der erreichten Genauigkeit nahezu gleich. Die Bindungswinkel  $\varphi(\text{N21}-\text{Ni}-\text{N11}) = 89,8(4)$ ,  $\varphi(\text{N21}-\text{Ni}-\text{N31}) = 88,9(4)$  und  $\varphi(\text{N11}-\text{Ni}-\text{N31}) = 90,7(4)^\circ$  weichen kaum von dem Erwartungswert  $90^\circ$  ab. Die Geometrie der Liganden konnte nur weniger genau ermittelt werden. Die Mittelwerte  $d(\text{N1}-\text{C2}) = 1,326(5)$ ,  $d(\text{C2}-\text{N3}) = 1,36(2)$ ,  $d(\text{N3}-\text{C4}) = 1,36(2)$ ,  $d(\text{C4}-\text{C5}) = 1,36(2)$ ,  $d(\text{C5}-\text{N1}) = 1,36(1)$  und  $d(\text{N3}-\text{C6}) = 1,470(1)$  Å, und  $\varphi(\text{C5}-\text{N1}-\text{C2}) = 106,1(14)$ ,  $\varphi(\text{N1}-\text{C2}-\text{N3}) = 109,7(8)$ ,  $\varphi(\text{C2}-\text{N3}-\text{C4}) = 108,4(7)$ ,  $\varphi(\text{N3}-\text{C4}-\text{C5}) = 105,4(12)$ ,  $\varphi(\text{C4}-\text{C5}-\text{N1}) = 111(2)$ ,  $\varphi(\text{C2}-\text{N3}-\text{C6}) = 125,0(5)$  und  $\varphi(\text{C4}-\text{N3}-\text{C6}) = 126,7(4)^\circ$  entsprechen aber den Standardgrößen (Allen, Kennard, Watson, Brammer, Orpen & Taylor, 1987) und den in Vergleichsstrukturen des Kupfers wie  $[\text{Cu}(\text{NMIz})_4](\text{CuCl}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Clegg, Nicholson, Collison & Garner, 1988),  $[\text{Cu}(\text{NMIz})_4]\text{ClO}_4$  (Clegg, Acott & Garner, 1984) und  $[\text{CuCl}(\text{NMIz})(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})]$  (Norman, Rose & Stenkamp, 1990) und des Nickels selbst wie  $[\text{Ni}(\text{NMIz})_6]\text{I}_2\text{S}_8$

(Dev, Ramli, Rauchfuss & Wilson, 1991) beobachteten Werten. Die Liganden bleiben jeweils eben und bilden untereinander die in der Nähe von  $90^\circ$  liegenden Diederwinkel  $\tau(\text{Ring 1/Ring 2}) = 94,6(4)$ ,  $\tau(\text{Ring 1/Ring 3}) = 101,2(5)$  und  $\tau(\text{Ring 2/Ring 3}) = 94,0(6)^\circ$ .

Die Anionen  $\text{I}_3^-$  sind mit  $d(\text{I1}-\text{I3}) = 2,924(2)$ ,  $d(\text{I2}-\text{I3}) = 2,898(2)$  und  $\varphi(\text{I1}-\text{I2}-\text{I3}) = 177,39(6)^\circ$  geringfügig verzerrt und verbogen. Die Gesamtlänge  $d(\text{I1} \cdots \text{I3}) = 5,822(3)$  Å bleibt noch an der unteren Grenze des für Triiodidionen üblichen Bereichs (Tebbe & Lindenthal, 1993).

Die Kristallstruktur (Fig. 1) hat topologische Bezüge zur Fluoritstruktur, wobei aber die Abweichung des Kations  $[\text{Ni}(\text{NMIz})_6]^{2+}$  und insbesondere des Anions  $\text{I}_3^-$  von der Kugelform zu erheblichen Verzerrungen und zu einem starken Symmetrieabbau der gesamten Struktur führen. Jedes Kation ist würfelförmig von zwei näheren und sechs weiter entfernten Anionen und jedes Anion stark verzerrt tetraedrisch von vier Kationen jeweils mit  $d(\text{Ni} \cdots \text{I2}) = 6,334, 8,342, 8,626$  und  $8,881$  Å umgeben. Eine gleichwertige Beschreibung geht von einer innen-zentriert tetragonalen Anordnung der großen Kationen aus, deren Lücken durch die sich längs  $[100]$  aufreihenden Anionen gefüllt werden. Dabei verteilen sich die Kationen um  $x = 0, \frac{1}{2}$  und die Anionen um  $x = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ , ohne daß wegen der starken Durchdringung der kationischen und anionischen Bereiche eine für Polyiodide häufig beobachtete ausgeprägte Schichtstruktur vorläge. Bemerkenswerte Kontakte zwischen den Anionen oder zu den Kationen liegen aber nicht vor. Diese beginnen bei  $d(\text{I} \cdots \text{I}) = 4,705$ ,  $d(\text{I} \cdots \text{H}) = 2,97$  und  $d(\text{H} \cdots \text{H}) = 2,18$  Å.

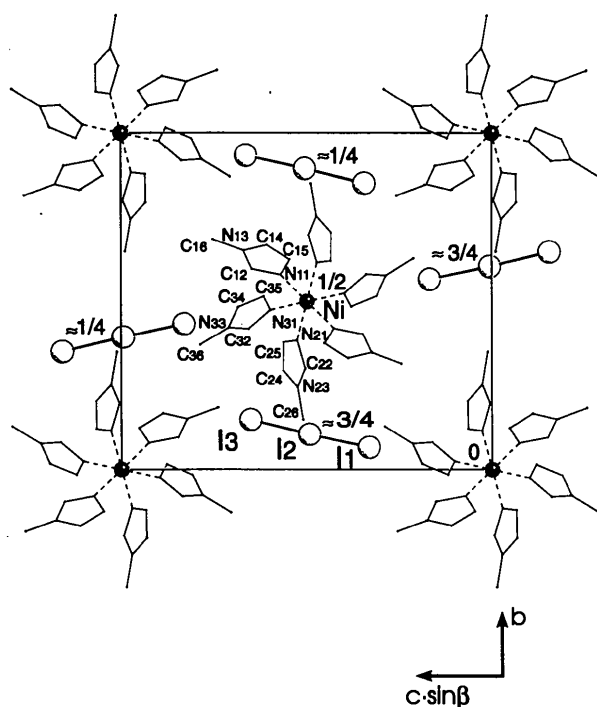


Fig. 1. Projektion der Kristallstruktur nach  $[100]$  mit dem Bezeichnungsschema für die Atome und der Angabe der Höhe der zentralen Atome über der Zeichenebene.

## Experimentelles

Die bisher nicht beschriebene Verbindung  $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_6](\text{I}_3)_2$  läßt sich durch Zusammengießen stöchiometrischer Mengen von 0,3 g (7,13 mmol) Nickeliodid-Hexahydrat, 0,35 g (4,26 mmol) *N*-Methylimidazol und 0,36 g (2,8 mmol) Iod in einer Mischung aus 60 ml Chloroform und Aceton (Volumenverhältnis 2:1) darstellen. Beim Eindunsten der Lösung fallen nach ungefähr zwei Tagen rotbraune Säulen aus. Anschließend erhält man durch Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel gut ausgebildete, plättchenförmige Einkristalle. Die Substanz ist luftstabil und schmilzt bei 433 K unter Iodabgabe. Sie ist nahezu unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkoholen und chlorierten Kohlenwasserstoffen, aber leicht und unzersetzt löslich in Aceton. Durch analytische Charakterisierung läßt sich die Zusammensetzung  $[\text{Ni}(\text{NMIz})_6](\text{I}_3)_2$  bestätigen [I argentometrisch nach Reduktion mit Zink, Ni durch Atomabsorptionsspektroskopie, C, H, N durch Verbrennungsanalyse, theoretische Werte/Meßwerte: 58,002/57,2(4) I, 4,471/4,01(4) Ni, 2,764/2,87(8) H, 12,804/12,87(4) N und 21,959/22,1(1)% C].

## Verbindung

### Kristalldaten

$[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_6](\text{I}_3)_2$   
 $M_r = 1312,75$

Mo  $K\alpha$  Strahlung  
 $\lambda = 0,71069$  Å

## Monoklin

 $P2_1/n$  $a = 8,083 (2) \text{ \AA}$  $b = 15,010 (7) \text{ \AA}$  $c = 16,833 (5) \text{ \AA}$  $\beta = 97,14 (2)^\circ$  $V = 2026,4 (12) \text{ \AA}^3$  $Z = 2$  $D_x = 2,151 \text{ Mg m}^{-3}$ 

Gitterparameter aus 24

Reflexen

 $\theta = 5,07\text{--}14,77^\circ$  $\mu = 5,0361 \text{ mm}^{-1}$  $T = 294 \text{ K}$ 

Platte

 $0,17 \times 0,12 \times 0,07 \text{ mm}$ 

Rotbraun

## Datensammlung

Enraf-Nonius CAD-4

Diffraktometer

 $\omega/\theta$  Abtastung

Absorptionskorrektur:

keine

3235 gemessene Reflexe

2321 unabhängige Reflexe

1570 beobachtete Reflexe

 $[F > 4,0\sigma(F)]$  $R_{\text{int}} = 0,020$  $\theta_{\text{max}} = 22,5^\circ$  $h = -8 \rightarrow 1$  $k = 0 \rightarrow 16$  $l = -18 \rightarrow 18$ 

3 Kontrollreflexe

Häufigkeit: 120 min

Intensitätsschwankung:

 $-2,1\%$ 

## Verfeinerung

Verfeinerung auf  $F$  $R = 0,0480$  $wR = 0,0475$  $S = 1,655$ 

1570 Reflexe

253 Parameter

Berechnete H-Lagen

mit gemeinsamen

isotropen Auslenkungs-

Parameter

 $w = 2,0798/[\sigma^2(F)$  $+ 0,0006F^2]$  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,0005$  $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,796 \text{ e \AA}^{-3}$  $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,787 \text{ e \AA}^{-3}$ 

Atomformfaktoren aus

International Tables for

X-ray Crystallography

(1974, Bd. IV, Tabelle

2.2B)

Hilfe eines 'CAD-4'-Diffraktometers ermittelt. Die Zellbesetzung  $Z = 2$  läßt sich über Volumeninkremente (Biltz, 1934) abschätzen. Aus der Patterson-Synthese konnten die Lagen der schweren Atome I1, I2, I3 und Ni entnommen und in wenigen Schritten verfeinert werden. Mit Fouriermethoden wurde das Strukturmodell schrittweise durch die drei unabhängigen Liganden *N*-Methylimidazol vervollständigt. Die isotrope Verfeinerung konvergiert bei  $R = 0,080$ , das anisotrope Schweratommodell (I, Ni) bei  $R = 0,057$  und die anisotrope Verfeinerung mit sämtlichen Atomen schließlich bei  $R = 0,047$ . Dabei wurden die Wasserstofflagen am Imidazolring mit idealer Geometrie berechnet und mit einem gemeinsamen Temperaturkoeffizienten  $U(H) = 0,033 (7)$  in der Verfeinerung berücksichtigt. Für die ebenfalls berechneten Wasserstofflagen an der Methylgruppe wurden zwei Konformationen zugelassen. Datensammlung: CAD-4 Software. Gitterverfeinerung: CAD-4 Software. Datenreduktion: *SDP-Plus* (Frenz, 1978). Lösung der Struktur mit *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). Verfeinerung der Struktur mit *SHELXL76* (Sheldrick, 1976). Zeichenprogramm: *SCHAKAL88* (Keller, 1988). Programme zur Erstellung der Tabellen: *ORFFE4* (Busing, Martin, Levy, Brown, Johnson & Thiessen, 1977), *PARST* (Nardelli, 1983) und *KRISTALL-ST* (Tebbe, 1992).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Die Listen der Strukturparameter, anisotropen Verschiebungsparameter, H-Atom-Koordinaten und vollständigen geometrischen Daten sind bei der IUCr (Aktenzeichen: SE1042) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Verschiebungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )

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

|     | x          | y            | z           | $U_{\text{äq}}$ |
|-----|------------|--------------|-------------|-----------------|
| I1  | 0,1498 (2) | 0,93384 (8)  | 0,66730 (7) | 0,0763 (5)      |
| I2  | 0,2271 (1) | 0,89518 (7)  | 0,50567 (7) | 0,0575 (4)      |
| I3  | 0,2908 (2) | 0,85133 (9)  | 0,34462 (8) | 0,0928 (6)      |
| Ni  | 0          | 0            | 0           | 0,035 (1)       |
| N11 | 0,180 (1)  | 0,0246 (7)   | 0,1012 (6)  | 0,039 (3)       |
| C12 | 0,166 (2)  | 0,0809 (9)   | 0,1606 (8)  | 0,047 (4)       |
| N13 | 0,304 (1)  | 0,0774 (7)   | 0,2147 (5)  | 0,047 (3)       |
| C14 | 0,409 (2)  | 0,0167 (11)  | 0,1888 (9)  | 0,062 (4)       |
| C15 | 0,330 (2)  | -0,0154 (10) | 0,1195 (9)  | 0,052 (4)       |
| C16 | 0,331 (2)  | 0,1286 (9)   | 0,2896 (7)  | 0,075 (4)       |
| N21 | -0,132 (1) | 0,1159 (7)   | 0,0272 (6)  | 0,036 (3)       |
| C22 | -0,104 (2) | 0,1984 (9)   | 0,0049 (8)  | 0,043 (4)       |
| N23 | -0,226 (1) | 0,2543 (6)   | 0,0261 (6)  | 0,041 (3)       |
| C24 | -0,334 (2) | 0,2046 (9)   | 0,0659 (8)  | 0,047 (4)       |
| C25 | -0,273 (2) | 0,1212 (9)   | 0,0649 (7)  | 0,040 (4)       |
| C26 | -0,233 (2) | 0,3508 (6)   | 0,0112 (8)  | 0,060 (4)       |
| N31 | 0,139 (1)  | 0,0796 (7)   | -0,0735 (6) | 0,037 (3)       |
| C32 | 0,101 (2)  | 0,0968 (9)   | -0,1513 (8) | 0,047 (4)       |
| N33 | 0,219 (2)  | 0,1515 (7)   | -0,1745 (6) | 0,050 (3)       |
| C34 | 0,334 (2)  | 0,1682 (9)   | -0,1111 (9) | 0,053 (4)       |
| C35 | 0,282 (2)  | 0,1244 (9)   | -0,0470 (8) | 0,044 (3)       |
| C36 | 0,220 (2)  | 0,1852 (9)   | -0,2564 (6) | 0,077 (4)       |

Durch den Vergleich des beobachteten mit dem nach Abschluß der Strukturbestimmung berechneten Pulverdiagramm (Yvon, Jeitschko & Parthé, 1977) wird die Identität der Substanz gesichert. Von einem mit Kanadabalsam im Markröhrchen festgekitteten Einkristall wurden die Metrik und Raumgruppe mit

## Literatur

- Allen, F. H., Kennard, O. & Taylor, R. (1983). *Acc. Chem. Res.* **16**, 146–153.
- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, S1–S19.
- Biltz, W. (1934). *Raumchemie der festen Stoffe*. Verlag von Leopold Voss, Leipzig.
- 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.
- Clegg, W., Acott, S. R. & Garner, C. D. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 768–769.
- Clegg, W., Nicholson, J. R., Collison, D. & Garner, C. D. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 453–461.
- Dev, S., Ramli, E., Rauchfuss, Th. B. & Wilson, S. R. (1991). *Inorg. Chem.* **30**, 2514–2519.
- Frenz, B. A. (1978). *Enraf-Nonius SDP-Plus Structure Determination Package*. Version 1,1B. Enraf-Nonius, Delft, die Niederlande.
- Keller, E. (1988). *SCHAKAL88. Fortran Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*. Univ. Freiburg, Deutschland.
- Nardelli, M. (1983). *Comput. Chem.* **7**, 95–98.
- Norman, R. E., Rose, N. J. & Stenkamp, R. E. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 1–6.
- Sheldrick, G. M. (1976). *SHELXL76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. Cambridge, England.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. Göttingen, Deutschland.
- Tebbe, K.-F. (1977). *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, herausgegeben von A. L. Rheingold, S. 551–606. Amsterdam: Elsevier.

Tebbe, K.-F. (1992). *KRISTALL-ST. Ein Programmsystem zur Erstellung von Eingabefiles, Tabellen und Pulverdiagrammen*. Univ. Köln, Deutschland.

Tebbe, K.-F. & Kavosian, A. (1994). *Acta Cryst.* **C50**. Eingereicht.  
Tebbe, K.-F. & Lindenthal, W. (1993). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 1483–1487.

Yvon, K., Jeitschko, W. & Parthé, E. (1977). *J. Appl. Cryst.* **10**, 73–74.

*Acta Cryst.* (1994). **C50**, 1569–1572

## Di- $\mu$ -chloro-bis[*cis,cis*- $\eta^4$ -1,5-cyclooctadiene]rhodium(I): a Redetermination

DIRK J. A. DE RIDDER†

University of Amsterdam, Laboratorium voor  
Kristallografie, Nieuwe Achtergracht 166,  
1018 WV Amsterdam, The Netherlands

PIETER IMHOFF‡

University of Amsterdam, Laboratorium voor  
Anorganische Chemie, Nieuwe Achtergracht 166,  
1018 WV Amsterdam, The Netherlands

(Received 28 October 1993; accepted 2 February 1994)

### Abstract

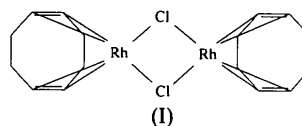
The structure of  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$  has been redetermined. The precision of this structure determination compared with other published data shows an improvement such that averaged bond distance and angle e.s.d.'s are smaller by a factor of two. The bond distances in the *cis,cis*-1,5-cyclooctadiene ring are compared to those of analogous compounds in the Cambridge Structural Database. The title compound has no molecular symmetry; the *cis,cis*-1,5-cyclooctadiene rings each have a boat conformation showing  $C_{2v}$  symmetry.

### Comment

The crystal structure of the title compound (I) was reported for the first time by Ibers & Snyder (1962) who used the equi-inclination Weissenberg technique leading to  $R = 0.10$  for 779 reflections. It was impossible for these authors to distinguish, on the basis of length, the single bonds from the double bonds in the *cis,cis*-1,5-cyclooctadiene rings (abbreviated hereafter as cc-cod).

† Present address: European Commission, Joint Research Centre, Institute for Transuranium Elements, Postfach 2340, D-76125 Karlsruhe, Germany.

‡ Present address: Akzo Chemicals bv, Nieuwendammerkade 1-3, 1022 AB Amsterdam, The Netherlands.



Since the reported crystal structure was apparently disordered, Boeyens, Denner, Orchard, Rencken & Rose (1986) reinvestigated the  $\text{RhCl}$  complex based on X-ray diffraction data recorded with a counter-tube detector. These authors observed a regular alternation of short and long bonds around the cc-cod rings, which they suggested could be the result of oxidation of the ligand producing cyclooctatetraene (cot) on the one hand and the occurrence of disorder on the other. The former explanation was refuted by decomposing the complex followed by gas-chromatographic comparison with authentic samples of both cc-cod and cot. The latter was supported by high values of the anisotropic displacement parameters associated with all of the  $\text{C}(sp^3)$  atoms compared with the other atoms.

During the course of preparation of a series of new rhodium(I)-iminophosphorane complexes  $[\text{RhL}_2\text{Cl}(\text{R}_3\text{P}=\text{NR}')]_n$  with  $\text{L}_2 = (\text{CO})_2$  or cod (Imhoff, Elsevier & Stam, 1990), a crystal of a sample supposed to contain  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}(\text{Et}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3)]_n$  was investigated by X-ray diffraction and found to contain molecules of the title compound. Since the single bonds which are next-nearest neighbours of the double bonds in the cc-cod ring are significantly longer in the present crystal structure than those found by Boeyens *et al.* (1986), it is of interest to report these results.

The present crystal data are of better quality: mean e.s.d.'s of C-atom distances and angles are 0.01 Å and 0.6° here, compared with 0.02 Å and 1.1° in the earlier study. The  $R$  value is almost 10% lower than obtained by Boeyens *et al.* (1986) who report  $R = 0.042$  for 2176 reflections and 200 variable parameters (the number of parameters refined by Boeyens *et al.* ought to be 253 since these authors refined their structure by a procedure similar to ours, the only difference being an isotropic extinction coefficient in our calculations).

The range of bond lengths of the different bond types in the cc-cod rings is smaller than reported by Boeyens *et al.* (1986): 1.388 (9)–1.401 (8) Å for the double bonds (henceforth D22), 1.50 (1)–1.52 (1) Å for the single bonds adjacent to the  $\text{C}=\text{C}$  double bonds (henceforth S23) and 1.45 (1)–1.50 (1) Å for the single bonds adjacent to two single bonds (henceforth S33), compared to 1.38–1.40, 1.50–1.56 and 1.37–1.43 Å, respectively, reported by Boeyens *et al.* Since the double bond is significantly longer and the single bond between the two other single bonds is significantly shorter than the commonly reported values of 1.317 and 1.524 Å, respectively (Allen *et al.*, 1987), a search of the Cambridge Structural Database (Version 5.04, 1 October 1992, 102 525 entries) (Allen *et al.*, 1991) was per-