

anomalous-dispersion corrections were applied (Cromer & Liberman, 1970). With 106 parameters, 84 distance restraints and 944 observed data, $R = 0.052$, $R_w = 0.062$, $w = 1/\sigma^2(F)$, $S = 2.37$, and $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.06$. For all 1811 data, $R = 0.107$. Max. and min. height in final difference Fourier map 3.3 and $-4.8 e \text{ \AA}^{-3}$.

Discussion. Atomic coordinates are given in Table 1 with the numbering scheme indicated in Fig. 1.

While the disorder limits the accuracy, the results are adequate to describe the overall geometry. The uranium atom is at a mean distance of 1.91 Å from the centers of the two parallel [8]annulene rings, the same within 0.01 Å as comparable distances found in uranocene (Zalkin & Raymond, 1969; Avdeef *et al.*, 1972), octamethyluranocene (Hodgson *et al.*, 1971), octaphenyluranocene (Templeton *et al.*, 1976), dicyclobutenouranocene (Zalkin *et al.*, 1979), and dicyclopentenouranocene (Zalkin *et al.*, 1982). The eight-membered rings of the ligands in the sandwich are about 6° from an eclipsed conformation. The mean U—C bond length is 2.65 (7) Å.

According to HMO π -electron population calculations for the benzo[8]annulene dianion, charge delocalization into the benzene ring shifts the electrostatic minimum 0.4 Å from the center of the [8]annulene ring (Paquette, Ewing, Traynor & Gardik, 1977). For a wholly ionic model of the bonding we would expect some shift of the uranium atom in the same direction. In fact, the uranium atom is found 0.04 Å from the center of gravity of its 16 nearest carbon neighbors, but in a direction away from the benzene rings. Thus there is no evidence for a shift toward the displaced charge. The precision of this displacement is estimated as about 0.03 Å, but is somewhat uncertain because of the disorder.

In some of the substituted uranocenes mentioned above the substituents were found to be bent in towards the metal by several degrees. In the present structure the benzene rings are clearly not bent in severely, but the coplanarity with the [8]annulene rings is established only within a limit of about 5° because of the disorder.

This work was supported by the Director, Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division of the Department of Energy under Contract No. DE-AC03-76SF00098.

References

- AVDEEF, A., RAYMOND, K. N., HODGSON, K. O. & ZALKIN, A. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 1083–1088.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
 HODGSON, K. O., DEMPF, D. & RAYMOND, K. N. (1971). *Chem. Commun.* **24**, 1592–1593.
 HODGSON, K. O. & RAYMOND, K. N. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 458–466.
 JOHNSON, C. K. (1965). Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 PAQUETTE, L. A., EWING, G. D., TRAYNOR, S. & GARDIK, J. M. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6115–6117.
 ROBERTSON, J. M., SHEARER, H. M. M., SIM, G. A. & WATSON, D. G. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1–8.
 STREITWIESER, A. JR, KLUTTZ, R. Q., SMITH, K. A. & LUKE, W. D. (1983). *Organometallics*, **2**, 1873–1877.
 TEMPLETON, L. K. & TEMPLETON, D. H. (1973). Am. Crystallogr. Assoc. Summer Meet. Abstr. E10.
 TEMPLETON, L. K., TEMPLETON, D. H. & WALKER, R. (1976). *Inorg. Chem.* **15**, 3000–3003.
 WASER, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1091–1094.
 ZALKIN, A. & RAYMOND, K. N. (1969). *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5667–5668.
 ZALKIN, A., TEMPLETON, D. H., BERRYHILL, S. R. & LUKE, W. D. (1979). *Inorg. Chem.* **18**, 2287–2289.
 ZALKIN, A., TEMPLETON, D. H., LUKE, W. D. & STREITWIESER, A. JR (1982). *Organometallics*, **1**, 618–622.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 329–332

Tetraphenylphosphonium-octachlorodiarsenat, $(\text{PPh}_4)_2[\text{As}_2\text{Cl}_8]$

VON ABDULALAH T. MOHAMMED UND ULRICH MÜLLER

Fachbereich Chemie der Universität, D-3550 Marburg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 18. Mai 1984; angenommen am 17. Oktober 1984)

Abstract. $M_r = 1112.26$, triclinic, $P\bar{1}$, $Z = 1$, $a = 10.575$ (8), $b = 10.803$ (6), $c = 12.38$ (2) Å, $\alpha = 102.15$ (8), $\beta = 113.24$ (8), $\gamma = 92.36$ (6)°, $V = 1258$ (4) Å³, $D_x = 1.47$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 18.5$ cm⁻¹, $T = 293$ K, $F(000) = 560$, $R = 0.060$ for 1466 observed independent reflexions. Crystals were obtained from AsCl_3 and PPh_4Cl as well

as from $\text{As}_2\text{S}_5 + \text{PPh}_4\text{Cl} + \text{HCl}$ in H_2CCl_2 solution. The centrosymmetric $\text{As}_2\text{Cl}_8^{2-}$ ion consists of two square pyramids sharing a basal edge. The As—Cl bond lengths show a marked *trans* effect. The cations are grouped to form $(\text{PPh}_4^+)_2$ pairs, eight of which surround an anion. Infrared and Raman spectral data are reported.

0108-2701/85/030329-04\$01.50

© 1985 International Union of Crystallography

Einleitung. Die Reaktion von Sulfiden mit Chlorwasserstoff und einem ionischen Chlorid, das in inerten Lösungsmitteln löslich ist, eignet sich zur Synthese von Thiochlorokomplexen (Müller & Mohammed, 1984). Als Kation ist Tetraphenylphosphonium sehr gut geeignet. Bei der Umsetzung von Arsenpentasulfid mit PPh_4Cl und HCl in H_2CCl_2 wird das Arsen reduziert und elementarer Schwefel gebildet; aus der Lösung lassen sich verschiedene Thiochloroarsenate(III) isolieren, ausserdem entsteht die Titelverbindung. Diese lässt sich einfacher auch aus AsCl_3 und PPh_4Cl in H_2CCl_2 erhalten.

Experimentelles. Angaben zur Präparation von $(\text{PPh}_4)_2[\text{As}_2\text{Cl}_8]$ aus As_2S_5 , PPh_4Cl und HCl siehe bei Mohammed & Müller (1984). Die Synthese aus AsCl_3 wird unter Ausschluss von Feuchtigkeit durchgeführt. 2,8 g (15,45 mmol) frisch destilliertes AsCl_3 wird zu einer Lösung von 5,78 g PPh_4Cl (15,42 mmol) in 50 ml H_2CCl_2 getropft, wobei die Lösung sich erwärmt und eine blassgelbe Farbe annimmt. Nach mehrstündigem Stehenlassen wird CCl_4 bis zur beginnenden Trübung zugetropft. Beim Stehen kristallisiert blassgelbes $(\text{PPh}_4)_2[\text{As}_2\text{Cl}_8]$ im Verlaufe einiger Tage bei Zimmertemperatur aus (4,3 g); weitere 2,9 g kristallisieren beim Stehen bei 278 K. Gesamtausbeute an kristallinem Material 84%, restliches Produkt bleibt in Lösung. Analyse: C gef. 51,61 (ber. 51,82), H 3,68 (3,60), Cl 26,2 (25,52)%.

IR-Spektrum (aufgenommen von einer Mineralölsuspension zwischen CsI-Fenstern, Messbereich 200–4000 cm^{-1} , Gerät Perkin-Elmer 577): 375 *m* [$\nu_{\text{As-Cl(2)}}$], 369 *sh*, 305 *m* [$\nu_{\text{as Cl(3)-As-Cl(4)}}$], 292 *m* [$\nu_{\text{t Cl(3)-As-Cl(4)}}$], 280 *m* und 260 *m* [$\nu_{\text{Ring As}_2\text{Cl}_2}$]; alle von der Symmetrierrasse A_u .

Raman-Spektrum ($> 100 \text{ cm}^{-1}$, Gerät Cary 83, Anregung mit Ar-Laser bei 514,5 nm): 372 *s*, 368 *sh*, 321 *m*, 315 *m*, 279 *w*, 264 *w* (Zuordnungen in der gleichen Reihenfolge wie im IR-Spektrum, jedoch Symmetrierrasse A_g), 151 *m*, 127 *w*. Schwingungen des PPh_4^+ -Ions sind nicht aufgeführt. Intensitätsangaben: *s* = stark, *m* = mittel, *w* = schwach, *sh* = Schulter.

Röntgenaufnahmen mit einem rautenförmigen Kristallblättchen mit den Massen senkrecht zu den Begrenzungsflächen ($22\bar{1}$) 0,074, (100) 0,233, (110) 0,093, (001) 0,326 und ($10\bar{1}$) 0,344 mm. Präzessionsaufnahmen zeigten geeignete Kristallqualität und trikline Symmetrie an. Vierkreisdiffraktometer CAD-4 von Enraf-Nonius mit $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator). Gitterkonstanten mit den Beugungswinkeln von 11 Reflexen im Bereich $10 < \theta < 16^\circ$; ω -scan, $\theta < 19^\circ$, Messgeschwindigkeit auf 2% statistischen Messfehler abgestimmt, max. 30 s pro Reflex. $0 \leq h \leq 9$, $-9 \leq k \leq 9$, $-11 \leq l \leq 11$. Kontrollreflexe alle 1,5 h zeigten gegen Messende einen leichten Intensitätsanstieg um 7%. Lorentz-, Polarisationsfaktor- und Absorptionskorrektur (Trans-

missionswerte 0,61 bis 0,89). 1981 unabhängige Reflexe, davon 515 unbeobachtet [$I < \sigma(I)$], jedoch mit $I = \frac{1}{4}\sigma(I)$ berücksichtigt. Strukturaufklärung durch Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen. Verfeinerung durch Minimalisieren von $\sum(|F_o| - |F_c|)^2$ bis Parameterverschiebungen $< 0,1\sigma$ (Einheitsgewichte). Atomformfaktoren nach Cromer & Mann (1968), Parameter der anomalen Dispersion nach Cromer & Liberman (1970). Phenylgruppen als starre Gruppen behandelt mit C–C- und C–H-Abständen von 1,395 bzw. 1,08 Å. Gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor für die H-Atome, individuelle isotrope für C, anisotrope für As, Cl und P. Abschliessende Differenz-Fourier-Synthese: $\Delta\rho < 0,7 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, $R = 0,060$, $wR = 0,064$ für die beobachteten und $R = 0,089$ für alle Reflexe; $w = 1/\sigma^2(F)$. Rechenprogramme: CADLP (Müller, 1971), SHELX76 (Sheldrick, 1976), ORTEP (Johnson, 1965) im Programmsystem STRUX (Massa, Schmidt & Birkhan, 1979).

Diskussion. Die Atomkoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 1, die interatomaren Abstände in Tabelle 2 wiedergegeben.*

Das $\text{As}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -Ion (Fig. 1) ist zentrosymmetrisch. Es hat die Gestalt von zwei quadratischen Pyramiden, die über eine gemeinsame Basiskante verknüpft sind. Die As–Cl-Abstände der Brückenatome sind ungleich; mit 2,746 (4) und 2,941 (4) Å sind sie bedeutend länger, als die der terminalen Cl-Atome. Die As–Cl-Bindungen in *trans*-Stellung zu den Brückenatomen sind wiederum länger als die zum *cis*-ständigen Atom Cl(2). Damit zeigt sich ein deutlicher *trans*-Effekt, der sich sogar in den etwas unterschiedlichen Abständen As–Cl(3) und As–Cl(4) (Tabelle 2) zu erkennen gibt; letzterer ist kürzer und *trans*-ständig zur längeren As–Cl-Brückenbindung. Nur der vom *trans*-Effekt nicht beeinflusste Abstand As–Cl(2) entspricht demjenigen im AsCl_3 [2,162 (3) Å (Konaka & Kimura, 1970; Enjalbert & Galy, 1978)]. Das einsame Elektronenpaar am Arsenatom muss man sich in *trans*-Stellung zum Atom Cl(2) denken; mit ihm wird die quadratische Pyramide zu einem Oktaeder ergänzt. Entgegen der Voraussagen der Gillespie–Nyholm-Theorie (Gillespie, 1967) werden die Cl-Atome der Pyramidenbasis nicht vom einsamen Elektronenpaar in Richtung auf Cl(2) abgedrängt; alle Bindungswinkel Cl(2)–As–Cl liegen über 90° (Tabelle 2).

Den gleichen Aufbau wie das $\text{As}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -Ion haben die Anionen im $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2[\text{Sb}_2\text{Cl}_8]$ (Ensinger, Schwarz & Schmidt, 1982) und im $\text{Bi}_5^{5+}[\text{BiCl}_5][\text{Bi}_2\text{Cl}_8]$ (Hershaft & Corbett, 1963). Im Falle der Chloroantimonate(III) kennt man weitere Strukturtypen für die Anionen in

* Listen der anisotropen Temperaturfaktoren und der Struktur-faktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39840: 13 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å²) für (PPh₄)₂[As₂Cl₈]

Für As, Cl und P: $B_{\text{äq}} = \frac{8}{3}\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$; für C: $T = \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$.

	x	y	z	B _{äq} bzw. B
As	0.1470 (1)	0.0861 (1)	0.1837 (1)	5,5 (1)
Cl(1)	0.0715 (4)	-0.1507 (4)	0.0243 (4)	8,9 (4)
Cl(2)	-0.0006 (4)	0.0517 (4)	0.2604 (3)	7,7 (4)
Cl(3)	0.2199 (4)	0.2963 (4)	0.2918 (4)	7,3 (4)
Cl(4)	0.3268 (4)	0.0167 (4)	0.3207 (4)	7,9 (4)
P	0.6387 (3)	0.3814 (4)	0.2180 (3)	4,2 (3)
C(11)	0.5285 (8)	0.4868 (8)	0.2553 (6)	3,3 (3)
C(12)	0.5653 (8)	0.5504 (8)	0.3763 (6)	4,6 (3)
C(13)	0.4869 (8)	0.6422 (8)	0.4058 (6)	6,5 (4)
C(14)	0.3716 (8)	0.6704 (8)	0.3142 (6)	5,9 (4)
C(15)	0.3347 (8)	0.6068 (8)	0.1931 (6)	4,7 (3)
C(16)	0.4132 (8)	0.5151 (8)	0.1637 (6)	3,8 (3)
C(21)	0.5322 (8)	0.2626 (7)	0.0847 (6)	3,1 (3)
C(22)	0.4063 (8)	0.2071 (7)	0.0772 (6)	3,7 (3)
C(23)	0.3238 (8)	0.1086 (7)	-0.0232 (6)	3,7 (3)
C(24)	0.3672 (8)	0.0657 (7)	-0.1161 (6)	4,1 (3)
C(25)	0.4931 (8)	0.1212 (7)	-0.1086 (6)	4,3 (3)
C(26)	0.5756 (8)	0.2196 (7)	-0.0082 (6)	3,9 (3)
C(31)	0.7641 (8)	0.4740 (7)	0.1922 (8)	3,5 (3)
C(32)	0.7555 (8)	0.6025 (7)	0.1913 (8)	3,7 (3)
C(33)	0.8522 (8)	0.6717 (7)	0.1677 (8)	4,7 (3)
C(34)	0.9575 (8)	0.6124 (7)	0.1450 (8)	5,2 (3)
C(35)	0.9661 (8)	0.4839 (7)	0.1459 (8)	4,3 (3)
C(36)	0.8694 (8)	0.4148 (7)	0.1695 (8)	4,1 (3)
C(41)	0.7270 (9)	0.3085 (8)	0.3387 (9)	3,1 (2)
C(42)	0.8677 (9)	0.3464 (8)	0.4145 (9)	6,0 (4)
C(43)	0.9343 (9)	0.2845 (8)	0.5059 (9)	8,4 (5)
C(44)	0.8600 (9)	0.1847 (8)	0.5214 (9)	5,6 (4)
C(45)	0.7193 (9)	0.1468 (8)	0.4456 (9)	4,3 (3)
C(46)	0.6528 (9)	0.2087 (8)	0.3542 (9)	4,1 (3)

Tabelle 2. Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°)

E steht für die 'beste' Ebene durch die Atome Cl(1), Cl(1'), Cl(3) und Cl(4).

As-Cl(1)	2.746 (4)	P-C(11)	1.783 (9)
As-Cl(1')	2.941 (4)	P-C(21)	1.778 (8)
As-Cl(2)	2.179 (4)	P-C(31)	1.795 (8)
As-Cl(3)	2.303 (4)	P-C(41)	1.783 (9)
As-Cl(4)	2.272 (4)		
As...As'	4.315 (2)		
As-Cl(1)-As'	98,7 (1)	Cl(2)-As-Cl(4)	95,6 (1)
Cl(1)-As-Cl(1')	81,3 (1)	Cl(3)-As-Cl(4)	92,6 (2)
Cl(1)-As-Cl(2)	93,8 (1)		
Cl(1)-As-Cl(3)	169,8 (1)	C(11)-P-C(21)	107,5 (4)
Cl(1)-As-Cl(4)	91,5 (1)	C(11)-P-C(31)	107,7 (4)
Cl(1')-As-Cl(2)	91,3 (1)	C(11)-P-C(41)	111,1 (4)
Cl(1')-As-Cl(3)	93,5 (1)	C(21)-P-C(31)	111,2 (4)
Cl(1')-As-Cl(4)	170,5 (2)	C(21)-P-C(41)	110,2 (4)
Cl(2)-As-Cl(3)	95,0 (2)	C(31)-P-C(41)	109,3 (4)
E-Cl(1)	-0.011 (5)	E-Cl(4)	0.031 (8)
E-Cl(1')	0.011 (5)	E-As	0.177 (4)
E-Cl(3)	-0.030 (8)	E-Cl(2)	2.354 (6)

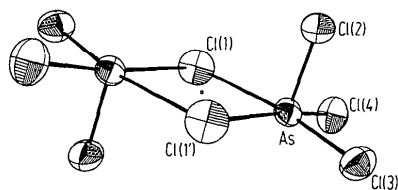


Fig. 1. Das As₂Cl₈²⁻-Ion mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

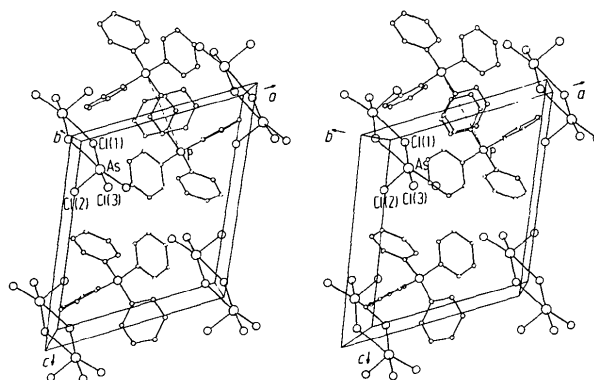


Fig. 2. Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von (PPh₄)₂[As₂Cl₈] (ohne H-Atome). Gestrichelt: Verbindungslinie P...P im (PPh₄⁺)₂-Paar.

Abhängigkeit vom Kation. Im [N(*t*-C₄H₉)₄]₂[Sb₂Cl₈] befinden sich die apikalen Cl-Atome beider Pyramiden auf der gleichen Seite relativ zum Sb₂Cl₂-Ring, während mit NEt₄⁺ tetramere Sb₄Cl₁₆⁴⁻-Anionen auftreten (Ensinger, Schwarz & Schmidt, 1982). Polymere SbCl₇⁻-Ionen mit unterschiedlichem Aufbau wurden bei NEt₃H[SbCl₄] (Ensinger, Schwarz & Schmidt, 1983) und PyH[SbCl₄] (Porter & Jacobsen, 1970) gefunden. Vermutlich wird man auch unterschiedlich aufgebaute Tetrachloroarsenate(III) je nach Kation erhalten. Die IR- und Raman-Spektren von NEt₄⁺[AsCl₄]⁻ und N(C₄H₉)₄[AsCl₄]⁻ (Ahlijah & Goldstein, 1970; Stufkens, Wilmans & Gerding, 1970) unterscheiden sich von unseren Spektren und sprechen für eine andere Anionenstruktur als in unserem Fall.

Die PPh₄⁺-Ionen sind zu Paaren um die Symmetriezentren in $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ gruppiert (Fig. 2), so dass drei Phenylgruppen des einen PPh₄⁺-Ions drei Phenylgruppen des anderen Ions auf Lücke gegenüberstehen. Die jeweils vierte Phenylgruppe weist vom Symmetriezentrum weg, wobei die P-C-Bindung etwa in der Verlängerung der P...P-Verbindungslinie liegt. Der P...P-Abstand beträgt 6,185 (5) Å. Jedes As₂Cl₈²⁻-Ion ist von acht (PPh₄⁺)₂-Paaren umgeben, womit eine gewisse Verwandtschaft zu einem stark verzerrten CsCl-Typ erkennbar ist. Die Zusammenlagerung zu Kationenpaaren ist in gleicher Art, jedoch mit anderer Gesamtpackung im Kristall, auch schon bei anderen Tetraphenylphosphonium- und -arsoniumsalzen beobachtet worden (Müller, Klingelhöfer, Eicher & Bohrer, 1984).

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

Literatur

AHLJAH, G. Y. & GOLDSTEIN, M. (1970). *J. Chem. Soc. A*, S. 326-329.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891-1898.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321-324.

- ENJALBERT, R. & GALY, J. (1978). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **287**, 259–260.
- ENSINGER, U., SCHWARZ, W. & SCHMIDT, A. (1982). *Z. Naturforsch. Teil B*, **37**, 1584–1589.
- ENSINGER, U., SCHWARZ, W. & SCHMIDT, A. (1983). *Z. Naturforsch. Teil B*, **38**, 149–154.
- GILLESPIE, R. J. (1967). *Angew. Chem.* **79**, 885–896.
- HERSHAFT, A. & CORBETT, J. D. (1963). *Inorg. Chem.* **2**, 979–985.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Ber. ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KONAKA, S. & KIMURA, M. (1970). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **43**, 1693–1703.
- MASSA, W., SCHMIDT, R. & BIRKHAN, M. (1979). *STRUX*. Programmsystem zur Auswertung von Röntgendaten. Univ. Marburg, Bundesrepublik Deutschland.
- MOHAMMED, A. T. & MÜLLER, U. (1984). *Z. Anorg. Allg. Chem.* Im Druck.
- MÜLLER, U. (1971). *CADLP*. Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten. Univ. Marburg, Bundesrepublik Deutschland.
- MÜLLER, U., KLINGELHÖFER, P., EICHER, J. & BOHRER, R. (1984). *Z. Kristallogr.* Im Druck.
- MÜLLER, U. & MOHAMMED, A. T. (1984). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514**, 164–170.
- PORTER, S. K. & JACOBSEN, R. A. (1970). *J. Chem. Soc. A*, S. 1356–1359.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programm für die Kristallstrukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.
- STUFKENS, D. J., WILMANS, A. M. & GERDING, H. (1970). *Recl Trav. Chim. Pays Bas*, **89**, 1297–1305.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 332–334

Structure of Dichloro[*N*-(2-pyridylmethylene)histamine-*N,N',N''*]copper(II) Hemihydrate,* [CuCl₂(C₁₁H₁₂N₄)]·0.5H₂O

BY FRANÇOISE NEPVEU AND LEONHARD WALZ

Institut für Physikalische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt, Petersenstrasse 20, D-6100 Darmstadt, Federal Republic of Germany

(Received 5 September 1984; accepted 19 October 1984)

Abstract. $M_r = 343.7$, monoclinic, $C2/c$, $a = 15.698$ (3), $b = 9.135$ (2), $c = 19.378$ (4) Å, $\beta = 90.91$ (1)°, $V = 2778.5$ Å³, $Z = 8$, $D_x = 1.64$, $D_m = 1.65$ (1) Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 1.86$ mm⁻¹, $F(000) = 1392$, $T = 296$ K. Final $R = 0.042$ for 1697 independent observed reflections. The ligand is tridentate. The coordination sphere of Cu is square-pyramidal, with basal distances Cu–N(imino) = 2.032 (4), Cu–N(pyridine) = 2.022 (4), Cu–N(imidazole) = 1.971 (4) Å and Cu–Cl = 2.280 (1) Å. Cu–Cl(ax) = 2.587 (1) Å.

Introduction. Tetrameric structures were proposed for the Schiff-base copper(II) complexes derived from histamine and salicylaldehyde or 2-pyridinecarbaldehyde (Nakao, Mori, Okuda & Nakahara, 1979). The previously reported preparation using the copper(II) perchlorate hexahydrate salt did not yield crystals, but we obtained monomeric species with the chloride salt. As an extension of our work (Walz, Paulus, Haase, Langhof & Nepveu, 1983, and references therein), it was of interest to determine the crystal structure of these derivatives. We now report the structure of the Schiff-base copper(II) complex derived from histamine and 2-pyridinecarbaldehyde. This complex provides new structural information about the bonding positions

of histamine when this biologically interesting molecule is involved in ternary systems.

Experimental. Prepared according to Nepveu (1982). Slow evaporation of a methanolic solution in air gives dark-green parallelepiped crystals, 0.25 × 0.25 × 0.50 mm. D_m by flotation in CHBr₃/CCl₄. Stoe STADI-4 diffractometer, Mo $K\alpha$, graphite monochromator. 50 reflections used to measure lattice parameters. 2379 reflections scanned in range $3 < 2\theta < 45^\circ$, 1761 unique, $R_{\text{int}} = 0.018$, 1697 observed [$I > 2\sigma(I)$], index range $h \pm 16$, $k 0/9$, $l 0/20$. Three standard reflections measured every 50 reflections, intensity variation < 3%. Numerical absorption corrections, transmission factors 0.62–0.66. Structure solved by direct and Fourier methods; *SHELX76* (Sheldrick, 1976). After refining all non-H atoms by least squares (F magnitudes) with anisotropic temperature factors ($R = 0.0525$) the positions of all H atoms were calculated geometrically (C–H = 1.08 Å), refinement continued until convergence (max. $\Delta/\sigma < 1$). Final R , wR 0.042, 0.050; $w = 1/\sigma^2(F)$. Final difference map showed one peak of 1.1 e Å⁻³ which is positioned between C(7) and C(8), max. negative electron density -0.7 e Å⁻³. Scattering factors for Cu from Cromer & Mann (1968), others as supplied by *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Diagrams drawn with *PLUTO* (Motherwell & Clegg, 1978).

* Systematic ligand name: 2-(4-imidazolyl)-*N*-(2-pyridylmethylene)ethylamine.