

Fig. 2. Crystallographic atomic-numbering scheme. [Epimer (3a) in minimum-overlap view.]

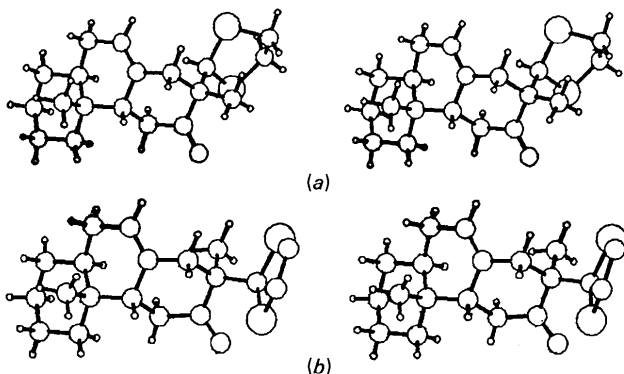


Fig. 3. Stereoview of the molecules showing the stereochemistry at C(14). (a) Epimer (3a), (b) epimer (3b); identical view directions.

C(17). The stereochemical difference of the epimers, which is clearly shown in Fig. 3, is also expressed by the values of the torsion angles involving the atoms C(15) and C(18). Some selected values are: O(1)—C(1)—C(14)—C(18) (3a) -10.0 (5), (3b) 105.8 (5) $^\circ$; C(2)—C(1)—C(14)—C(15) (3a) -68.5 (5), (3b) 170.9 (5) $^\circ$;

O(1)—C(1)—C(14)—C(15) (3a) 113.1 (5), (3b) -11.9 (5) $^\circ$; C(2)—C(1)—C(14)—C(18) (3a) 168.4 (5), (3b) -71.4 (5) $^\circ$; C(12)—C(13)—C(14)—C(15) (3a) 69.5 (5), (3b) -173.7 (5) $^\circ$; C(12)—C(13)—C(14)—C(18) (3a) -168.6 (5), (3b) 66.4 (5) $^\circ$.

The H atoms in both structures are well determined and refined C—H bond distances are between 0.86 and 1.11 Å.

References

- BEURSKENS, G., NOORDIK, J. H. & BEURSKENS, P. T. (1980). *Cryst. Struct. Commun.* **9**, 23–28.
- BEURSKENS, P. T., BOSMAN, W. P., DOESBURG, H. M., VAN DEN HARK, TH. E. M., PRICK, P. A. J., NOORDIK, J. H., BEURSKENS, G., GOULD, R. O. & PARTHASARATHI, V. (1982). *DIRDIF*. Tech. Rep. 1982/83. Crystallography Laboratory, Toernooiveld, Nijmegen, The Netherlands. Published in *Conformation in Biology*, edited by R. SRINIVASAN & R. H. SARMA, pp. 389–406. New York: Adenine Press.
- CARTWRIGHT, D. W., LANGCAKE, P., PRYCE, R. J., LEWORTHY, D. P. & RIDE, J. P. (1981). *Photochemistry*, **20**, 535–537.
- GRANT, D. F. & GABE, E. J. (1978). *J. Appl. Cryst.* **11**, 114–120.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- KATO, T., AIZAWA, H., TSUNAKAWA, M., SASAKI, N., KITAHARA, Y. & TAKAHASHI, N. (1977). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, pp. 250–254.
- LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 580–584.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. of York, England, and Louvain, Belgium.
- NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. A program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- SICHERER-ROETMAN, A., JANSEN, B. J. M. & DE GROOT, A. E. (1984). *Tetrahedron Lett.* To be published.
- TSUNAKAWA, M., OHBA, A., SASAKI, N., KABUTO, C., KATO, T., KITAHARA, Y. & TAKAHASHI, N. (1976). *Chem. Lett.* pp. 1157–1158.
- WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 573–576

Struktur des Radikaldimeren *N-tert*-Butyl-*N*-{(5-*tert*-butyl-1,3,7,8-tetraphenyl-2,4,9-trioxa-5-azatricyclo[4.2.1.0^{3,7}]non-8-yl)methylen}amin-*N*-oxid, C₃₈H₄₀N₂O₄, bei 210 K

VON HANS GÜNTER AURICH, GERHARD BAUM, WERNER MASSA* UND KLAUS-DIETER MOGENDORF

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-3350 Marburg, Bundesrepublik Deutschland

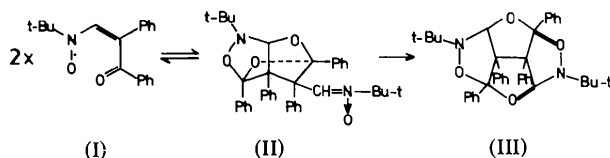
(Eingegangen am 31. August 1984; angenommen am 7. Dezember 1984)

Abstract. $M_r = 588.75$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 1.227$ g cm⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 0.74$ cm⁻¹, 10.566 (4), $b = 15.629$ (3), $c = 38.579$ (8) Å, $\beta = F(000) = 2512$, $T = 210$ K, $R = 0.055$ for 5608 reflections. There are two independent molecules in the asymmetric unit, differing mainly by the torsion of a phenyl substituent at an angle of about 16 $^\circ$. The

* Korrespondenzautor.

strained central tricyclic system consists of condensed tetrahydroisoxazole and tetrahydrofuran rings, which both have envelope conformations and are linked by an oxygen bridge.

Einleitung. Das Vinylaminyloxid (Vinylnitroxid) (I) dimerisiert unter Ausbildung von vier neuen σ -Bindungen zur tricyclischen Verbindung (II), die in Lösung bereits oberhalb von 313 K wieder in das Radikal (I) zu dissoziieren beginnt. Andererseits lässt sich (II) glatt in das tetracyclische Isomere (III) umwandeln, dessen Struktur wir kürzlich aufklären konnten (Aurich, Baum, Massa, Mogendorf & Schmidt, 1984).



Die bei dieser Isomerisierung gebrochene Bindung ist gestrichelt, die neu gebildeten Bindungen sind stark gezeichnet.

Um Aufschlüsse über den räumlichen Aufbau von (II) zu erhalten und die Strukturdaten mit denen des Isomeren (III) vergleichen zu können, haben wir eine Röntgenstrukturanalyse auch dieser Verbindung durchgeführt.

Experimentelles. Farbloser Kristall aus Ether, ca $0,6 \times 0,8 \times 1,0$ mm. Gitterkonstanten verfeinert aus den Beugungswinkeln von 34 starken Reflexen mit $8 < \theta < 38^\circ$; Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer, $\sin\theta/\lambda < 0,527 \text{ \AA}^{-1}$ ($-10 < h < 10$; $0 < k < 15$; $0 < l < 38$); ω -Scans über $(0,9 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$ und jeweils 25% vor und nach einem Reflex zur Untergrundmessung. Intensitätsschwankungen von 2 Standardreflexen (2, $\bar{1}$, $\bar{1}\bar{1}$, 236) unter 5%. Variable Messzeit, max. 30 s/Reflex. 7759 unabhängige Reflexe, davon 5608 mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ verwandt. Keine Absorptionskorrektur. Auswertung im System STRUX (Schmidt, Birkhahn & Massa, 1980), dabei Lösung mit Direkten Methoden (MULTAN80; Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Alle schwereren Atome wurden im Block-Diagonal-Matrix-Verfahren (insgesamt 842 Parameter) mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (SHELX; Sheldrick, 1976). Die H-Atomlagen der Phenyl- und Methylgruppen wurden mit C-H-Abständen von $1,0 \text{ \AA}$ berechnet und 'reitend' bzw. in starren Gruppen ($-\text{CH}_3$) mit einbezogen. Mit Gewichten $w = 1,6/\sigma^2(F_o)$ resultierten $wR = 0,043$ und $R = 0,055$. Die grösste Parameterverschiebung im letzten Zyklus betrug $0,06\sigma$. Die Restmax. bzw. -min. einer abschliessend gerechneten Differenzfouriersynthese waren $0,28$ bzw. $0,25 \text{ e \AA}^{-3}$. Atomformfaktoren aus SHELX.

Tabelle 1. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (\AA^2) der Nicht-H-Atome

Die Werte für das 2. unabhängige Molekül jeweils in der zweiten Zeile.

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

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
C(1)	0,6238 (3)	0,2710 (2)	0,5180 (1)	0,033 (2)
	0,3223 (3)	0,1946 (2)	0,8348 (1)	0,029 (2)
C(2)	0,5530 (3)	0,2412 (2)	0,5513 (1)	0,028 (2)
	0,2558 (3)	0,1854 (2)	0,7990 (1)	0,024 (2)
C(3)	0,5891 (3)	0,1450 (2)	0,5469 (1)	0,027 (2)
	0,3005 (3)	0,0903 (2)	0,7931 (1)	0,028 (2)
O(1)	0,7175 (2)	0,1452 (1)	0,5370 (1)	0,033 (1)
	0,4263 (2)	0,0875 (1)	0,8052 (1)	0,033 (1)
N(1)	0,7417 (2)	0,2268 (2)	0,5186 (1)	0,033 (2)
	0,4445 (2)	0,1584 (2)	0,8298 (1)	0,028 (2)
O(2)	0,5106 (2)	0,1184 (1)	0,5184 (1)	0,027 (1)
	0,2187 (2)	0,0430 (1)	0,8161 (1)	0,027 (1)
C(4)	0,8122 (3)	0,2069 (2)	0,4863 (1)	0,035 (2)
	0,5219 (3)	0,1270 (2)	0,8595 (1)	0,037 (2)
C(5)	0,7501 (4)	0,1420 (2)	0,4624 (1)	0,048 (2)
	0,4688 (4)	0,0502 (3)	0,8786 (1)	0,061 (3)
C(6)	0,8290 (4)	0,2912 (2)	0,4674 (1)	0,053 (3)
	0,5368 (3)	0,2048 (3)	0,8830 (1)	0,052 (3)
C(7)	0,9407 (3)	0,1735 (3)	0,4980 (1)	0,055 (3)
	0,6503 (3)	0,1043 (2)	0,8443 (1)	0,048 (2)
C(21)	0,5955 (3)	0,2811 (2)	0,5851 (1)	0,032 (2)
	0,2946 (3)	0,2493 (2)	0,7714 (1)	0,029 (2)
C(22)	0,5274 (3)	0,2686 (2)	0,6151 (1)	0,046 (2)
	0,2234 (3)	0,2608 (3)	0,7419 (1)	0,058 (3)
C(23)	0,5709 (4)	0,2993 (3)	0,6471 (1)	0,059 (3)
	0,2586 (4)	0,3187 (3)	0,7169 (1)	0,067 (3)
C(24)	0,6830 (4)	0,3429 (3)	0,6487 (1)	0,060 (3)
	0,3654 (4)	0,3672 (2)	0,7207 (1)	0,052 (3)
C(25)	0,7529 (4)	0,3562 (3)	0,6192 (1)	0,060 (3)
	0,4380 (4)	0,3560 (3)	0,7494 (1)	0,056 (3)
C(26)	0,7097 (3)	0,3247 (2)	0,5876 (1)	0,046 (2)
	0,4043 (3)	0,2976 (2)	0,7746 (1)	0,046 (2)
C(31)	0,5817 (3)	0,0810 (2)	0,5763 (1)	0,027 (2)
	0,3007 (3)	0,0473 (2)	0,7580 (1)	0,028 (2)
C(32)	0,5007 (3)	0,0116 (2)	0,5745 (1)	0,032 (2)
	0,2272 (3)	-0,0233 (2)	0,7508 (1)	0,033 (2)
C(33)	0,4981 (3)	-0,0487 (2)	0,6009 (1)	0,039 (2)
	0,2344 (3)	-0,0635 (2)	0,7186 (1)	0,039 (2)
C(34)	0,5762 (3)	-0,0397 (2)	0,6296 (1)	0,043 (2)
	0,3170 (3)	-0,0326 (2)	0,6939 (1)	0,041 (2)
C(35)	0,6565 (3)	0,0295 (2)	0,6316 (1)	0,042 (2)
	0,3908 (3)	0,0375 (2)	0,7012 (1)	0,041 (2)
C(36)	0,6611 (3)	0,0886 (2)	0,6053 (1)	0,035 (2)
	0,3848 (3)	0,0777 (2)	0,7329 (1)	0,035 (2)
C(1')	0,3208 (3)	0,1862 (2)	0,5589 (1)	0,026 (2)
	0,0275 (3)	0,1359 (2)	0,7826 (1)	0,029 (2)
C(2')	0,4114 (3)	0,2427 (2)	0,5390 (1)	0,027 (2)
	0,1131 (3)	0,1744 (2)	0,8097 (1)	0,025 (2)
C(3')	0,4493 (3)	0,1927 (2)	0,5050 (1)	0,028 (2)
	0,1519 (3)	0,1039 (2)	0,8369 (1)	0,027 (2)
O(1')	0,2481 (2)	0,2886 (1)	0,5957 (1)	0,040 (2)
	-0,0572 (2)	0,2604 (2)	0,7628 (1)	0,053 (2)
N(1')	0,2441 (2)	0,2133 (2)	0,5827 (1)	0,028 (2)
	-0,0519 (2)	0,1788 (2)	0,7632 (1)	0,034 (2)
O(2')	0,5389 (2)	0,2480 (1)	0,4898 (1)	0,032 (1)
	0,2397 (2)	0,1484 (1)	0,8581 (1)	0,028 (1)
C(4')	0,1462 (3)	0,1545 (2)	0,5991 (1)	0,034 (2)
	-0,1393 (3)	0,1349 (3)	0,7371 (1)	0,045 (2)
C(5')	0,1254 (3)	0,0745 (2)	0,5776 (1)	0,043 (2)
	-0,1446 (5)	0,0391 (3)	0,7424 (1)	0,081 (4)
C(6')	0,0241 (3)	0,2048 (3)	0,6019 (1)	0,058 (3)
	-0,2697 (4)	0,1745 (4)	0,7421 (1)	0,089 (4)
C(7')	0,2005 (4)	0,1313 (3)	0,6347 (1)	0,056 (3)
	-0,0881 (4)	0,1574 (4)	0,7018 (1)	0,078 (3)
C(21')	0,3540 (3)	0,3301 (2)	0,5306 (1)	0,027 (2)
	0,0514 (3)	0,2512 (2)	0,8274 (1)	0,027 (2)
C(22')	0,2345 (3)	0,3318 (2)	0,5153 (1)	0,035 (2)
	-0,0628 (3)	0,2378 (2)	0,8445 (1)	0,033 (2)
C(23')	0,1826 (3)	0,4080 (2)	0,5042 (1)	0,044 (2)
	-0,1237 (3)	0,3036 (2)	0,8612 (1)	0,039 (2)
C(24')	0,2470 (4)	0,4839 (2)	0,5086 (1)	0,049 (3)
	-0,0748 (3)	0,3850 (2)	0,8604 (1)	0,041 (2)
C(25')	0,3621 (4)	0,4837 (2)	0,5252 (1)	0,046 (3)
	0,0368 (3)	0,3998 (2)	0,8432 (1)	0,037 (2)
C(26')	0,4154 (3)	0,4071 (2)	0,5365 (1)	0,038 (2)
	0,0999 (3)	0,3335 (2)	0,8270 (1)	0,033 (2)
C(31')	0,3520 (3)	0,1668 (2)	0,4786 (1)	0,026 (2)
	0,0593 (3)	0,0560 (2)	0,8590 (1)	0,028 (2)

Tabelle 1 (Fort.)

	x	y	z	U_{eq}
C(32')	0,3187 (3)	0,2227 (2)	0,4520 (1)	0,033 (2)
	0,0460 (3)	0,0766 (2)	0,8937 (1)	0,041 (2)
C(33')	0,2290 (3)	0,1987 (2)	0,4275 (1)	0,040 (2)
	-0,0384 (4)	0,0309 (2)	0,9142 (1)	0,048 (2)
C(34')	0,1730 (3)	0,1187 (2)	0,4292 (1)	0,042 (2)
	-0,1091 (3)	-0,0342 (2)	0,9005 (1)	0,041 (2)
C(35')	0,2061 (3)	0,0628 (2)	0,4553 (1)	0,036 (2)
	-0,0963 (3)	-0,0551 (2)	0,8659 (1)	0,035 (2)
C(36')	0,2958 (3)	0,0867 (2)	0,4799 (1)	0,031 (2)
	-0,0122 (3)	-0,0106 (2)	0,8453 (1)	0,033 (2)

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in Grad) in (II)*; Mittelwerte aus beiden unabhängigen Molekülen, gemittelte Standardabweichungen in Klammern

C(1)—N(1)	1,425 (4)	N(1)—C(4)	1,490 (4)
C(1)—C(2)	1,557 (4)	O(2)—C(3')	1,430 (4)
C(1)—O(2')	1,450 (4)	C(1')—N(1')	1,303 (4)
C(2)—C(2')	1,572 (4)	C(1')—C(2')	1,510 (4)
C(2)—C(21)	1,513 (4)	N(1')—O(1')	1,279 (4)
C(2)—C(3)	1,569 (4)	N(1')—C(4')	1,524 (4)
C(3)—O(1)	1,411 (4)	C(2')—C(21')	1,528 (4)
C(3)—O(2)	1,442 (4)	C(2')—C(3')	1,578 (4)
C(3)—C(31)	1,514 (4)	C(3')—O(2')	1,414 (4)
O(1)—N(1)	1,476 (4)	C(3')—C(31')	1,500 (4)
N(1)—C(1)—O(2')	115,7 (5)	C(3)—O(2)—C(3')	107,6 (5)
N(1)—C(1)—C(2)	104,9 (5)	C(2')—C(1')—N(1')	124,8 (6)
C(2)—C(1)—O(2')	103,9 (5)	C(1')—N(1')—O(1')	123,6 (6)
C(1)—C(2)—C(2')	101,9 (5)	C(1')—N(1')—C(4')	121,9 (6)
C(1)—C(2)—C(3)	94,6 (5)	O(1')—N(1')—C(4')	114,4 (5)
C(1)—C(2)—C(21)	116,2 (5)	C(2)—C(2')—C(1')	116,0 (5)
C(2')—C(2)—C(3)	102,7 (5)	C(2)—C(2')—C(3')	90,1 (5)
C(2')—C(2)—C(21)	121,8 (5)	C(2)—C(2')—C(21')	116,7 (5)
C(3)—C(2)—C(21)	115,4 (5)	C(1')—C(2')—C(3')	108,4 (5)
C(2)—C(3)—O(1)	105,3 (5)	C(1')—C(2')—C(21')	111,8 (5)
C(2)—C(3)—O(2)	102,6 (5)	C(3')—C(2')—C(21')	111,5 (5)
C(2)—C(3)—C(31)	123,0 (5)	C(2')—C(3')—O(2)	102,7 (5)
O(1)—C(3)—O(2)	110,2 (5)	C(2')—C(3')—O(2')	102,2 (5)
O(1)—C(3)—C(31)	105,5 (5)	C(2')—C(3')—C(31')	122,7 (5)
O(2)—C(3)—C(31)	109,8 (5)	O(2)—C(3')—O(2')	109,5 (5)
C(3)—O(1)—N(1)	108,8 (5)	O(2)—C(3')—C(31')	108,8 (5)
C(1)—N(1)—O(1)	105,7 (5)	O(2')—C(3')—C(31')	110,2 (5)
C(1)—N(1)—C(4)	121,7 (5)	C(1)—O(2')—C(3')	105,5 (5)
O(1)—N(1)—C(4)	108,2 (5)		

Diskussion. Die resultierenden Atomparameter und Temperaturfaktoren für die beiden unabhängigen Moleküle von (II) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.* Sie unterscheiden sich in ihrer Konformation und in ihren Abmessungen nur geringfügig – der einzige deutliche Unterschied liegt in einer wohl packungsbedingten um 16° stärkeren Verdrillung des Phenylrests an C(3') gegenüber der O(2)—C(3')-Achse für Molekül 2. In Tabelle 2 sind deshalb nur die Mittelwerte von Bindungslängen und -winkeln aufgenommen. Die Atomnummerierung (Fig. 1) soll die Entstehung aus den zwei Radikal-Monomeren verdeutlichen, die unter Ausbildung der ungewöhnlich hohen Zahl von vier neuen Bindungen erfolgt. Der entstehende tricyclische

* Listen mit den Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren, den berechneten H-Lagen, Bindungslängen und -winkel, 'besten Ebenen' und den Strukturparametern sind bei der British Library Lending Division als Supplementary Publication No. SUP 39960 (46 pp.) hinterlegt worden. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Kern kann durch an der C(1)—C(2)-Achse kondensierte Tetrahydroisoxazol- und Tetrahydrofuran-Ringe (THF) beschrieben werden, die durch O(2) verbrückt sind. Beide Ringe liegen in Briefumschlag-Konformation vor: Im Tetrahydroisoxazol-Fragment liegt C(2) 0,72 (0,72*) Å unter der Ebene der Atome O(1),N(1), C(1),C(3) [max. Abweichung 0,006 (0,04) Å], im THF-Ring bilden C(1),C(2),O(2') und C(3') annähernd eine Ebene [max. Abweichung 0,09 (0,06) Å], von der C(2') um 0,90 (0,89) Å abweicht. Durch die O(2)-Brücke wird ein weiterer THF-Ring in Briefumschlag-Konformation erzeugt: C(2), C(2'), C(3) und C(3') bilden eine Ebene [max. Abweichung 0,04 (0,05) Å], von der C(2') wiederum 0,90 (0,88) Å abweicht.

* Hier wie im Folgenden sind die Angaben für das zweite unabhängige Molekül in Klammern angefügt. Die Standardabweichungen liegen zwischen 0,005 und 0,009 Å.

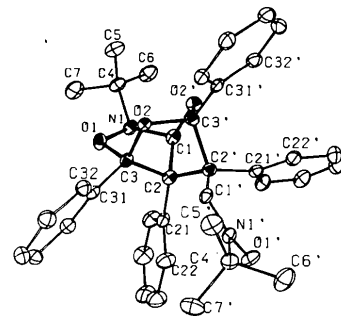


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung von Molekül 1 im Kristall von (II) (ORTEP; Johnson, 1965). Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht gezeichnet.

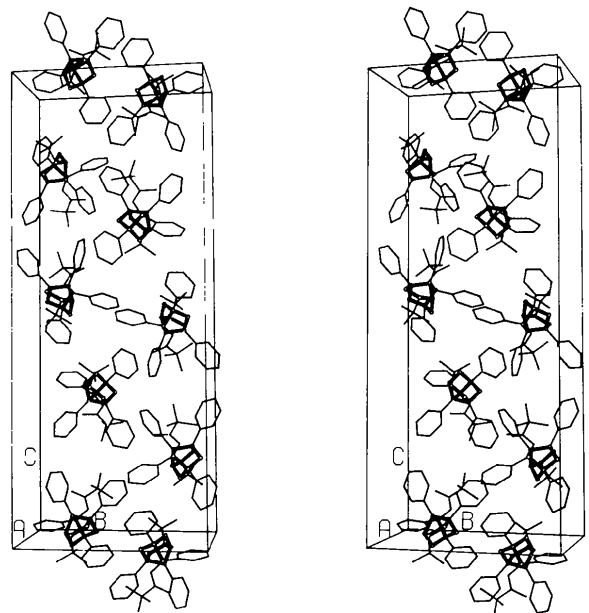


Fig. 2. Stereo-Projektion einer Elementarzelle.

Die ungewöhnliche Abknickung des Tetrahydroisoxazol-Rings an der C(1)–C(3)-Achse ist wohl durch die Einbindung in das tricyclische System bedingt. Im tetracyclischen Isomeren (III) hatten wir stattdessen eine Halbsessel-Konformation mit alternierender Auslenkung von N und O aus der Ebene der drei C-Atome beobachtet. Bisher wurde zumeist gefunden, dass das N-Atom aus der Ebene der anderen vier Ringglieder abweicht (vgl. Dobler, Dunitz & Hawley, 1969; Oppolzer & Weber, 1970; Foster, Iball & Nash, 1974). Während in unseren gespannten Systemen (II) und (III) deutlich höhere C–C-Abstände auftreten als in den erwähnten Tetrahydroisoxazolen, sind die N–O-Abstände in allen Fällen praktisch gleich (1,46–1,48 Å). Die N–C(1)-Abstände sind dagegen in (II) mit 1,43 und (III) mit 1,44 Å relativ kurz. Auffällig sind weiterhin bis auf 94,6 bzw. 90,1° verengte Winkel an C(2) bzw. C(2') von (II).

Die Packung der Moleküle in der Elementarzelle ist in Fig. 2 dargestellt. Ausser van der Waals-Kontakten werden keine besonderen intermolekularen Abstände beobachtet.

Literatur

- AURICH, H. G., BAUM, G., MASSA, W., MOGENDORF, K.-D. & SCHMIDT, M. (1984). *Chem. Ber.* **117**, 2615–2621.
- DOBLER, M., DUNITZ, J. D. & HAWLEY, D. M. (1969). *Helv. Chim. Acta*, **52**, 1831–1833.
- FOSTER, R., IBALL, J. & NASH, R. (1974). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1210–1214.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Bericht ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, England, und Louvain, Belgien.
- OPPOLZER, W. & WEBER, H. P. (1970). *Tetrahedron Lett.* **13**, 1121–1124.
- SCHMIDT, R. E., BIRKHAHN, M. & MASSA, W. (1980). *STRUX*. Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten. Univ. Marburg, Bundesrepublik Deutschland.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme für die Strukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 576–579

Synthesis and Structure of a Square-Planar Complex of Selenium(II), Tetrakis[*N,N'*-(*o*-phenylene)thiourea]selenium(II) Dichloride Dihydrochloride, Se(C₇H₆N₂S)₄²⁺·2Cl⁻·2HCl

BY S. SOWRIRAJAN AND G. ARAVAMUDAN

Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Madras-600 036, India

AND M. SESHASAYEE AND G. C. ROUT

Department of Physics, Indian Institute of Technology, Madras-600 036, India

(Received 19 July 1984; accepted 19 November 1984)

Abstract. $M_r = 823.6$, monoclinic, $P2_1/a$, $a = 4.830$ (1), $b = 26.565$ (7), $c = 13.787$ (3) Å, $\beta = 100.07$ (2)°, $V = 1741.7$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.570$ Mg m⁻³, $\text{Mo } K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 1.57$ mm⁻¹, $F(000) = 832$, $T = 293$ K, final $R = 0.075$ for 1205 reflections. Reaction of selenium(IV) with excess *o*-phenylenethiourea (benzimidazole-2-thione) in hydrochloric acid and methanol yields the title compound, the first instance of a selenium(II) complex with four unidentate sulphur ligands. The Se atom lies on a crystallographic centre of symmetry and is bonded to four S atoms of the ligand (in the thione form) in an almost square-planar arrangement: Se–S = 2.525 (6) and 2.543 (6) Å, S–Se–S = 89.1 (2)°. The chlorides are not bonded to Se [closest Se···Cl contact

5.731 (6) Å] but provide lattice stabilization through extensive hydrogen bonding. Short Cl···Cl distances [2.956 (10) and 3.027 (10) Å] observed in the structure are discussed.

Introduction. The interaction of selenium(IV) compounds with sulphur(–2) ligands have gained immense importance owing to the formation of Se^{II}–sulphur ligated complexes, which have been shown to be intermediates in the biochemical role of selenium (Ganther, 1968; Williams, 1978). Generally the interaction of selenium(IV) with sulphur-containing ligands leads either to reductive complexation–reduction of selenium(IV) to selenium(II) and stabilization of selenium(II) by complexation, or to reduction to