

order of solvation energies or crystal packing energies) and that they are a manifestation of the desire of the large electropositive actinide metals to maximize their coordination numbers and to minimize the intramolecular ligand–ligand repulsions. The molecular structure is a compromise between these two conflicting tendencies. In the molecule described here, the thorium atom is coordinatively saturated and no benzylic interactions are observed.

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

References

- BRENNAN, J. G. (1985). PhD Thesis. Univ. of California at Berkeley.
 EDWARDS, P. G., ANDERSEN, R. A. & ZALKIN, A. (1984). *Organometallics*, **3**, 293–298.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV; Table 2.2, pp. 71–102. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KEPPERT, D. L. (1977). *Prog. Inorg. Chem.* **23**, 1–65.
 MINTZ, E. A., MOLOY, K. G., MARKS, T. J. & DAY, V. W. (1982). *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4692–4695.
 PEREGO, G., CESARI, M., FARINA, F. & LUGLI, G. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3034–3039.
 ZALKIN, A., BRENNAN, J. G. & ANDERSEN, R. A. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 418–420.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 423–425

Struktur von *N*-(4-Methoxybenzyliden)-2-methoxybenzylammonium Hexachlorotitanat(IV) Dibenzol

VON A. CASTINEIRAS, W. HILLER UND J. STRÄHLE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen, Bundesrepublik Deutschland

UND A. SOUSA, A. RODRIGUEZ, R. BASTIDA UND A. SANCHEZ-BERMUDEZ

Departamento de Química Inorganica, Facultad de Química, Universidad de Santiago, Santiago de Compostela, Spanien

(Eingegangen am 19. August 1985; angenommen am 16. September 1986)

Abstract. $2\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}_2^+ \cdot \text{TiCl}_6^{2-} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, $M_r = 929.50$, monoclinic, $C2/c$, $a = 26.721$ (4), $b = 13.789$ (3), $c = 13.740$ (3) Å, $\beta = 112.05$ (4)°, $V = 4692.4$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.316$ g cm⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å $\mu = 5.642$ cm⁻¹, $F(000) = 1928$, $T = 293$ K, $R = 0.043$ for 1767 significant [$I > 3\sigma(I)$] reflections. The crystal structure consists of the ionic compound $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}_2]^+ [\text{TiCl}_6]^{2-}$ and benzene as solvent in the ratio 1:2. In the centrosymmetric anion, Ti has a distorted octahedral coordination with Ti–Cl distances 2.309 (1)–2.351 (1) Å. Bond distances in the cation are in good agreement with literature values.

Einleitung. Einige Komplexe mit Schiffischen Basen dienen als Modell für den Energie-Transfer in biologischen Systemen, als Sauerstoff-Carrier und als Katalysatoren für biologische Reaktionen (Hughes, 1981). Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Reaktionen von TiCl_4 mit Schiffischen Basen (Bastida, Sousa, Gayoso & Romero, 1982; Sousa, De la Fuente, Gayoso & Bastida, 1982; Rodriguez, Sousa, Gayoso, Bastida & Romero, 1983; Sousa, Macias, Gayoso & Romero, 1983) berichten wir im folgenden über die

Struktur eines Komplexes, der bei der Reaktion von *N*-(4-methoxybenzyliden)-2-methoxybenzylamin mit TiCl_4 entsteht.

Experimentelles. Rote, würfelförmige Kristalle; $0,2 \times 0,2 \times 0,25$ mm, in eine Kapillare abgefüllt. Buerger Präzessionsaufnahmen zeigen die Laue-Symmetrie $2/m$ und die Auslöschungsregeln hkl nur vorhanden für $h + k = 2n$, $h0l$ nur vorhanden für $l = 2n$; Raumgruppe Cc oder $C2/c$, letztere bestätigte sich durch die Verfeinerungsrechnungen. Registrierung der Reflexintensitäten auf dem Automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD-4 (Fa. Enraf-Nonius, Delft), Mo $K\alpha$, Graphitmonochromator, Gitterkonstanten durch Verfeinerung der θ -Werte von 25 Reflexen hoher Beugungswinkel ($7 < \theta < 16^\circ$). 6667 Intensitäten erfasst, ω/θ scan, $\theta_{\max} < 23^\circ$, $0 < h < 29$, $-15 < k < 15$, $-15 < l < 15$; drei Kontrollreflexe alle 60 min, Intensitätsabnahme 0,768% pro Stunde, daher Korrektur für lineare Zersetzung; LP-Korrektur, empirische Absorptionskorrektur, Transmissionsfaktoren 0,886–0,989 (North, Phillips & Mathews, 1968), 3493 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,030$), davon

1767 mit $I > 3\sigma(I)$ für die Verfeinerungsrechnungen. Lagen der Ti- und Cl-Atome aus einer Pattersonsynthese, O-, N-, C- und H-Positionen aus nachfolgenden Differenzfouriersynthesen. H-Atome der Solvensmoleküle wurden nicht lokalisiert. Verfeinerung (F) der H-Atomlagen mit festgelegten isotropen Temperaturfaktoren $U = 0,06 \text{ \AA}^2$, Atome der Solvensmoleküle mit individuellen, isotropen Temperaturfaktoren, alle anderen mit anisotropen Temperaturparametern. Extinktionskorrektur, Extinktionskoeffizient $1,142 \times 10^{-7}$ (Zachariasen, 1963). Der endgültige R -Wert ergab sich zu $R = 0,043$, $wR = 0,045$, $w = 1/\sigma_F^2$, 305 Parameter, $S = 3,366$, max. $(\Delta/\sigma) = 0,01$, höchster Peak in abschließender Differenzfouriersynthese $< |0,413| e \text{ \AA}^{-3}$. Die Atomformfaktoren wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) entnommen. Alle Rechnungen erfolgten auf einer VAX 11/750 (Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen) mit dem *Structure Determination Package* (Frenz, 1978).

Diskussion. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter finden sich in Tabelle 1,

Tabelle 1. Lageparameter, äquivalente isotrope Temperaturparameter $U_{\text{äq}}$ und isotrope Temperaturfaktoren U_{iso} (\AA^2) des Solvensmoleküls (Standardabweichungen in Klammern)

Anion	$U_{\text{äq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$			$U_{\text{äq}}/U_{\text{iso}}$
	x	y	z	
Ti	0,25	0,25	0,00	0,0409 (7)
Cl(1)	0,21190 (6)	0,1932 (1)	0,1182 (1)	0,0575 (8)
Cl(2)	0,32972 (7)	0,2801 (1)	0,1400 (1)	0,0590 (9)
Cl(3)	0,27945 (6)	0,0920 (1)	-0,0146 (1)	0,0580 (8)
Kation				
O(12)	0,2930 (2)	0,7498 (3)	-0,1040 (3)	0,061 (2)
O(24)	-0,0130 (2)	0,5026 (4)	-0,3722 (4)	0,088 (4)
N	0,2445 (2)	0,5333 (4)	-0,1797 (3)	0,050 (3)
C(1)	0,3027 (2)	0,5598 (4)	-0,1454 (4)	0,053 (3)
C(2)	0,2065 (2)	0,5790 (4)	-0,2491 (4)	0,055 (3)
C(11)	0,3226 (2)	0,5974 (4)	-0,0349 (4)	0,046 (3)
C(12)	0,3180 (2)	0,6954 (4)	-0,0156 (4)	0,050 (4)
C(13)	0,3378 (3)	0,7321 (5)	0,0857 (5)	0,064 (4)
C(14)	0,3604 (3)	0,6687 (6)	0,1675 (5)	0,079 (5)
C(15)	0,3639 (3)	0,5705 (6)	0,1511 (5)	0,075 (5)
C(16)	0,3455 (2)	0,5365 (5)	0,0493 (5)	0,062 (4)
C(17)	0,2899 (3)	0,8525 (5)	-0,0912 (6)	0,073 (5)
C(21)	0,1501 (2)	0,5556 (4)	-0,2820 (4)	0,049 (3)
C(22)	0,1303 (2)	0,4731 (5)	-0,2510 (5)	0,058 (4)
C(23)	0,0761 (3)	0,4583 (5)	-0,2834 (5)	0,072 (4)
C(24)	0,0399 (3)	0,5250 (5)	-0,3467 (5)	0,061 (4)
C(25)	0,0583 (3)	0,6052 (5)	-0,3798 (5)	0,065 (4)
C(26)	0,1129 (3)	0,6197 (5)	-0,3486 (5)	0,063 (4)
C(27)	-0,0520 (3)	0,5766 (7)	-0,4228 (6)	0,098 (8)
H	0,235 (2)	0,481 (4)	-0,126 (3)	0,06
Solvens				
C(31)	0,5167 (4)	0,3806 (7)	0,5753 (7)	0,109 (3)
C(32)	0,5541 (3)	0,3688 (7)	0,5305 (7)	0,106 (3)
C(33)	0,5431 (4)	0,3279 (9)	0,4366 (8)	0,136 (4)
C(34)	0,4861 (5)	0,301 (1)	0,3732 (9)	0,162 (5)
C(35)	0,4485 (4)	0,3163 (8)	0,4191 (7)	0,125 (4)
C(36)	0,4632 (4)	0,3496 (7)	0,5172 (7)	0,113 (4)

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungsabstände (\AA) und -winkel ($^\circ$) (Standardabweichungen in Klammern)

Der Index i entspricht der äquivalenten Position 0,5-x, 0,5-y, -z.

Ti-Cl(1)	2,351 (1)	Cl(1)-Ti-Cl(1')	180,00
Ti-Cl(2)	2,309 (1)	Cl(1)-Ti-Cl(2)	89,30 (3)
Ti-Cl(3)	2,351 (1)	Cl(1)-Ti-Cl(2')	90,70 (3)
O(12)-C(12)	1,370 (4)	Cl(1)-Ti-Cl(3)	89,76 (3)
O(12)-C(17)	1,432 (5)	Cl(1)-Ti-Cl(3')	90,24 (3)
O(24)-C(24)	1,359 (4)	Cl(2)-Ti-Cl(2')	180,00
O(24)-C(27)	1,438 (6)	Cl(2)-Ti-Cl(3)	90,22 (3)
N-C(1)	1,490 (4)	Cl(2)-Ti-Cl(3')	89,78 (3)
N-C(2)	1,269 (4)	Cl(3)-Ti-Cl(3')	180,00
N-H(1)	1,12 (3)	C(12)-O(12)-C(17)	117,7 (3)
C(1)-C(11)	1,501 (5)	C(24)-O(24)-C(27)	117,3 (4)
C(2)-C(21)	1,439 (5)	C(1)-N-C(2)	124,1 (3)
Cl(1')...H	2,76 (3)	C(1)-N-H	114 (2)
Cl(3')...H	2,34 (3)	C(2)-N-H	120 (2)
Cl(1')...N	3,331 (3)	N-C(1)-C(11)	109,7 (3)
Cl(3')...N	3,436 (3)	N-C(2)-C(21)	124,9 (4)
		Cl(1')...H-N	111 (2)
		Cl(3')...H-N	164 (2)

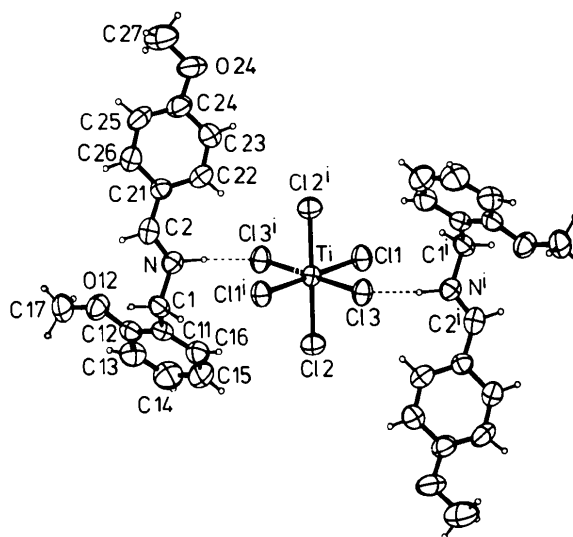


Fig. 1. Darstellung der Struktur mit Atombezeichnung. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 80%.

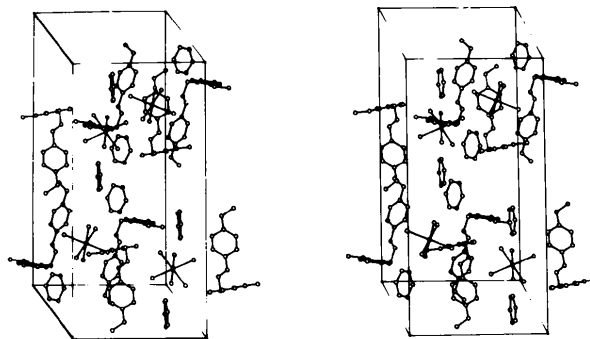


Fig. 2. Stereoskopische Abbildung der Elementarzelle.

Bindungsabstände und -winkel in Tabelle 2.* Die Struktur ist in Fig. 1, die Elementarzelle in Fig. 2 abgebildet.

Die Struktur ist aus $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ -Anionen und $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}_2]^+$ -Kationen aufgebaut, die durch schwache Wasserstoffbrückenbindungen $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ miteinander verknüpft sind. Im zentrosymmetrischen Anion ist das Ti-Atom verzerrt oktaedrisch von sechs Cl-Atomen umgeben. Die äquatorialen Ti-Cl-Abstände sind mit 2,351 (1) Å gegenüber den axialen Bindungen Ti-Cl(2) mit 2,309 (1) Å leicht aufgeweitet. In den vergleichbaren Ionen $[\text{POCl}_3, \text{TiCl}_4]$ (Branden & Lindqvist, 1960), $[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^{2-}$ und $[\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}$ (Kistenmacher & Stucky, 1971) variieren die Abstände von 2,188 (7) Å bis 2,300 (3) Å. Im Kation, entstanden durch Protonierung der Schiffischen Base, entspricht der Bindungsabstand $\text{N}-\text{C}(2)$ mit 1,269 Å einer Doppelbindung, der Abstand $\text{N}-\text{C}(1)$ dagegen einer Einfachbindung [1,490 (4)]. Die weiteren Abstände sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten (Chiari, Piovesana, Tarantelli & Zanazzi, 1982; Escobar & Garland, 1983; Alyea, Dee & Ferguson, 1985). Aus der Distanz $\text{Cl}(3)\cdots\text{H}$ mit einem Wert von 2,34 (3) Å und einem Winkel $\text{Cl}(3)\cdots\text{H}-\text{N}$ von 164 (2)° resultiert das Vorliegen einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Anionen und den H-Atomen der Iminium-Gruppe der Schiffischen Base. In Carminomycinhydrochlorid (Von Dreele & Einck, 1977) werden ebenfalls Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet, die Abstände $\text{Cl}\cdots$

N betragen 3,210 (5) Å und 3,238 (5) Å, in der Titelverbindung sind sie dagegen mit 3,436 (3) Å bzw. 3,331 (3) Å leicht verlängert.

Wir danken dem Ministerio de Educacion y Ciencia (Spanien) für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Literatur

- ALYEA, E. C., DEE, T. D. & FERGUSON, G. (1985). *J. Cryst. Spectrosc. Res.* **15**, 29–38.
- BASTIDA, R., SOUSA, A., GAYOSO, M. & ROMERO, J. (1982). *An. Quim. Ser. B*, **78**, 380–383.
- BRANDEN, C. I. & LINDQVIST, I. (1960). *Acta Chem. Scand.* **14**, 726–732.
- CHIARI, B., PIOVESANA, O., TARANTELLI, T. & ZANAZZI, P. F. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 331–333.
- ESCOBAR, C. & GARLAND, M. T. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 1463–1465.
- FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4 SDP – A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination*. In *Computing in Crystallography*, herausgegeben von H. SCHENK, R. OLTHOFF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, S. 64–71. Delft Univ. Press.
- HUGHES, M. N. (1981). *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, 2. Aufl, New York: Wiley-Interscience.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Tabelle 2.2B. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler D. Reidel, Dordrecht.)
- KISTENMACHER, T. J. & STUCKY, G. D. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 122–132.
- NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- RODRIGUEZ, A., SOUSA, A., GAYOSO, M., BASTIDA, R. & ROMERO, J. (1983). *An. Quim. Ser. B*, **79**, 165–168.
- SOUSA, A., DE LA FUENTE, F., GAYOSO, M. & BASTIDA, J. (1982). *An. Quim. Ser. B*, **78**, 46–50.
- SOUSA, A., MACIAS, A., GAYOSO, M. & ROMERO, J. (1983). *An. Quim. Ser. B*, **79**, 48–50.
- VON DREELE, R. B. & EINCK, J. J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3283–3288.
- ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139–1144.

* Listen der anisotropen Temperaturparameter, der Lageparameter der H-Atome, aller Bindungsabstände und -winkel, sowie der beobachteten und berechneten Strukturparameter sind bei der British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43412: 21 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 425–428

Structure of the Oxygen Adduct Bis[(ethylthioethyl)diphenylphosphine-*S,P*]-peroxoiridium(III) Tetraphenylborate(III)

BY A. MEZZETTI, V. NOVELLI, A. DEL ZOTTO AND P. RIGO*
Istituto di Chimica, Università di Udine, 33100 Udine, Italy

(Received 30 June 1986; accepted 29 September 1986)

Abstract. $[\text{Ir}(\text{O}_2)\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})\}_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $M_r = 1092.2$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 11.423$ (4), $b = 14.560$ (7), $c = 30.443$ (11) Å, $\beta = 98.58$ (3)°, $V = 5007$ (4) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.44$ g cm⁻³ by flotation, $D_x = 1.45$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 28.4$ cm⁻¹, $F(000) = 2216$, $T = 295$ K, $R = 0.050$, 2752 unique observations. The structure consists of discrete $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^+$ cations and

* To whom all correspondence should be addressed.