

by a weight analysis. Final  $R = 0.031$ ,  $wR = 0.036$ . Maximum shift/e.s.d. in final cycle 0.03. Computing with *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Scattering factors in the analytical form and anomalous-dispersion factors taken from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Vol. IV). Final atomic coordinates are given in Table 1, and bond lengths and angles in Table 2.\* Views of the molecule are shown in Fig. 1.

**Discussion.** The complex is seen to contain octahedrally coordinated  $\text{Co}^{\text{III}}$ , with axial  $\text{Cl}^-$  and MeCN ligands. Apart from these ligands, the molecule is planar, with the  $\text{BF}_2$  groups disposed above and below the plane. For application of similar molecules in oxygen binding, the planarity is advantageous in that oxidizable organic fragments are removed from the oxygen coordination site; however, it has been found that protection, both of this coordination site and of the *trans*-position occupied by the axial base, is important for stability in oxygen adducts.

A number of  $\text{Co}^{\text{III}}$  glyoxime complexes have previously been examined structurally, most of which

\* Lists of anisotropic thermal parameters, H-atom coordinates and structure factors have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 53911 (13 pp.). Copies may be obtained through The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

contain neutral axial donors ( $\text{NH}_3$ , pyridine, pyrrolidine, etc.). For comparison with the present structure, the *trans*-azido pyridine complex is the most appropriate (Clearfield, Gopal, Kline, Sipski & Urban, 1978; Ponnuswamy & Trotter, 1983), as it contains one anionic and one neutral ligand. The two molecules have closely similar dimensions, though the Co—N distance is slightly shorter in the present example [mean 1.885 (3) Å, compared to 1.903 (4) Å]; the distance to N of the acetonitrile ligand is hardly longer [1.898 (3) Å]. The Co—N(pyridine) distance in the pyridine complex is significantly longer [1.973 (5) Å], perhaps reflecting the *trans*-influence of the  $\text{N}_3$  ligand. The displacement of the B atoms from the coordination plane has allowed the non-bonded O...O distances [2.500 (4) Å] to remain almost identical to the O—H...O distances in the *trans*-azido pyridine complex [2.483 (6); 2.500 (6) Å].

#### References

- CLEARFIELD, A., GOPAL, R., KLINE, R. J., SIPSKI, M. L. & URBAN, L. O. (1978). *J. Coord. Chem.* **8**, 5–13.  
 LANCE, K. A., GOLDSBY, K. A. & BUSCH, D. H. (1991). *Inorg. Chem.* In the press.  
 PONNUSWAMY, M. & TROTTER, J. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 726–728.  
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

*Acta Cryst.* (1991). **C47**, 1403–1406

## Di(hexahydropyridazido)thiophosphorsäure-*O*-phenylester als zweizähliger *S,N*-Ligand in einem dimeren Cadmium(II)-Komplex

VON CHRISTINE RENZ-KREIKEBOHM, BRIGITTE STROMBURG UND UDO ENGELHARDT

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabekstr. 34-36, D-1000 Berlin 33, Deutschland*

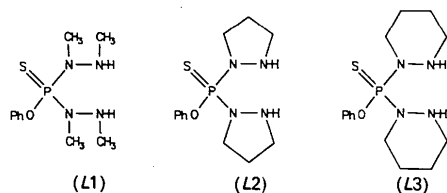
(Eingegangen am 16. Juli 1990; angenommen am 2. Januar 1991)

**Abstract.** Di- $\mu$ -chloro-bis{chloro[*O*-phenyl di(hexahydropyridazido)thiophosphate-*S,N*]cadmium(II)},  $[\text{Cd}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{OPS})_2]$ ,  $M_r = 1019.42$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.150$  (3),  $b = 10.356$  (4),  $c = 11.506$  (6) Å,  $\alpha = 87.24$  (3),  $\beta = 86.12$  (4),  $\gamma = 67.94$  (3)°,  $V = 1008$  (2) Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_x = 1.679$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 15.36$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 512$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.037$  for 3343 unique contributing reflections. The complex has been prepared in an ethanolic solution by the reaction of bis(hexahydropyridazido)thiophosphoric acid *O*-phenyl ester and  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in a 1:1 molar ratio. The asymmetric unit is formed by one half of the centrosymmetric dimer.

The bidentate ligands coordinate through S and one of the terminal pyridazido N atoms. Cd is at the centre of a tetragonal pyramid formed by N, S, one terminal Cl and two Cl bridges to the other Cd. Bond distances: Cd—S 2.661 (1), Cd—N 2.397 (5), Cd—Cl (terminal) 2.387 (2), Cd—Cl (bridge) 2.565 (2) and 2.644 (2), P—S 1.960 (2), P—N 1.650 (5) and 1.643 (4), N—N 1.437 (6) and 1.433 (6) Å.

**Einleitung.** Dihydrzidothiophosphorsäure-Derivate sollten potentiell als dreizählige Chelatliganden fungieren können (Engelhardt & Scherer, 1976;

Engelhardt, Stromburg & Renz-Kreikebohm, 1991). Di(1,2-dimethylhydrazido)thiophosphorsäure-*O*-phenylester (L1) bildet mit CdCl<sub>2</sub> einen dimeren über Cl verbrückten Komplex, in dem der Ligand nur über ein terminales N-Atom und den Schwefel koordiniert ist (Engelhardt & Renz-Kreikebohm, 1989). Die entsprechende Dipyrazolidino-Verbindung (L2) reagiert dagegen mit CdCl<sub>2</sub> zu einem ebenfalls über Cl verbrückten polymeren Komplex, in dem der Ligand dreizählig über S und zwei terminale N-Atome gebunden ist (Engelhardt, Stromburg & Renz-Kreikebohm, 1991). Da die Art der Substituenten an den Hydrazidogruppen der Liganden offensichtlich von Einfluß auf die Koordination ist, haben wir nun auch den Liganden (L3) mit CdCl<sub>2</sub> umgesetzt und den resultierenden Komplex strukturell untersucht.



**Experimentelles.** Bei der Umsetzung von Di(hexahydropyridazido)thiophosphorsäure-*O*-phenylester (Engelhardt & Stromburg, 1984) mit CdCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O in siedendem absolutem Ethanol entsteht in 82% Ausbeute ein Komplex der analytischen Zusammensetzung [Cd(L3)Cl<sub>2</sub>]. Der farblose feinkristalline Niederschlag wurde am Hochvakuum von Lösungsmittelresten befreit und aus Absolut Ethanol umkristallisiert. Die Kristalle beginnen erst oberhalb von 483–486 K unter Zersetzung zu schmelzen. Ungefähre Gitterparameter und Raumgruppe aus Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen, automatisches Stoe-Vierkreis-Diffraktometer, genaue Gitterparameter aus 17 Reflexen ( $7 \leq \theta \leq 9^\circ$ , Kleinste-Quadrate-Verfeinerung),  $\omega$ -scan, Meßbereich  $-10 \leq h \leq 10$ ,  $-12 \leq k \leq 12$ ,  $-13 \leq l \leq 0$ ,  $(\sin \theta / \lambda)_{\max} = 0,5946 \text{ \AA}^{-1}$ , zwei Standardreflexe (030, 400) alle 90 min, Intensitätsabnahme während der gesamten Meßzeit 3,5%, lineare Korrektur, Kristallabmessungen  $0,05 \times 0,1 \times 0,5 \text{ mm}$ . Absorptionskorrektur (Programm ABSOLD; Burnham, Busing, Levy & Gnagflow, 1981), Transmissionsfaktoren ( $F^2$ )  $0,925 \geq A \geq 0,848$ , 3736 Reflexe gemessen, 500 mit  $I < 2\sigma(I)$  'unbeobachtet', 107 davon mit  $|F_o| > |F_c|$  wurden bei der Verfeinerung unter Minimalisierung von  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  mit einbezogen. Lösung der Struktur mit direkten Methoden, Programm MULTAN (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977), einige C- und N-Atomlagen und die H-Atomlagen aus Differenz-Fourier-Synthesen. Die Verfeinerung aller 308 Parameter [anisotrope Temperaturfaktoren, H-Atome isotrop, Gewichtung  $w =$

Tabelle 1. *Relative Atomkoordinaten* ( $\times 10^4$ ) und *Schwingungsparameter*  $U_{\text{äq}}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ; nach Hamilton, 1959) mit Standardabweichungen

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Cd	10160 (0,4)	3392 (0,4)	981 (0,3)	5,1 (1)
Cl(1)	8607 (7)	4750 (2)	-837 (1)	8,5 (2)
Cl(2)	11906 (2)	1213 (2)	224 (2)	8,8 (2)
S	10204 (1)	3407 (1)	3290 (1)	5,4 (2)
P	7901 (1)	4285 (1)	3505 (1)	4,2 (2)
N(1)	6993 (4)	3599 (4)	2676 (3)	4,1 (2)
N(2)	7583 (5)	3374 (4)	1483 (3)	4,6 (3)
N(3)	7074 (5)	5988 (4)	3361 (3)	5,0 (3)
N(4)	6925 (6)	6413 (5)	2157 (4)	6,5 (3)
O	7277 (4)	4106 (3)	4804 (3)	4,5 (2)
C(11)	7905 (5)	2893 (5)	5511 (4)	4,4 (3)
C(12)	8448 (7)	3031 (6)	6566 (5)	5,9 (3)
C(13)	8980 (7)	1889 (7)	7321 (5)	7,0 (4)
C(14)	8943 (8)	631 (7)	7001 (6)	7,2 (4)
C(15)	8427 (7)	501 (6)	5938 (6)	6,9 (4)
C(16)	7897 (6)	1631 (6)	5172 (5)	6,0 (3)
C(21)	5271 (6)	3977 (5)	2811 (5)	5,2 (3)
C(22)	4881 (6)	2780 (6)	2406 (5)	7,0 (4)
C(23)	5538 (7)	2402 (6)	1163 (5)	7,2 (4)
C(24)	7267 (6)	2109 (6)	1029 (5)	6,3 (3)
C(41)	7440 (7)	6937 (6)	4111 (5)	7,2 (4)
C(42)	6127 (8)	8354 (6)	4046 (6)	7,4 (4)
C(43)	5784 (8)	8854 (6)	2797 (6)	7,5 (5)
C(44)	5596 (10)	7753 (6)	2079 (6)	7,6 (5)

$K/(A + DF_o + EF_o^2)$ ,  $K = 0,99$  für beobachtete und  $K = 0,31$  für unbeobachtete Reflexe,  $A = 2,567$ ,  $D = -0,133$ ,  $E = 0,0027$ ] ergab  $R = 0,037$ ,  $wR = 0,047$ ,  $S = 1,05$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\max}$  im letzten Verfeinerungszyklus 0,039, Restelektronendichte:  $1,1 > \rho > -1,0 \text{ e \AA}^{-3}$ .  $f'$  und  $f''$  für alle Atome außer H aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1962, Bd. III, S. 214), Atomformfaktoren für die neutralen Atome (Cromer & Mann, 1968), für H-Atome (Stewart, Davidson & Simpson, 1965), Programmsystem XRAY76 (Stewart, Machin, Dickinson, Ammon, Heck & Flack, 1976).

**Diskussion.** Tabelle 1 enthält die Lageparameter der Atome der asymmetrischen Einheit (ohne H-Atome), Tabelle 2 relevante Bindungsabstände und -winkel sowie ausgewählte Interplanarwinkel (Torsionswinkel).\* Fig. 1 zeigt das dimere Komplexmolekül mit dem Nummerierungsschema für die asymmetrische Einheit. (L3) fungiert als zweizähliger S,N-Ligand. Eine der beiden Hexahydropyridazidogruppen ist nicht koordinativ gebunden. Beide besitzen eine klassische Sessel-Konformation. S, ein  $\beta$ -N und zwei Chloridbrücken liegen in der Basis, ein endständiges Cl in der Spitze einer tetragonalen Pyramide, die die Koordinationssphäre des Cadmiums bildet. Der Winkel zwischen der Bindung

\* Die Liste der Lageparameter und der isotropen Temperaturfaktoren der H-Atome, der Bindungsabstände und -winkel unter Beteiligung von H-Atomen, der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren, und der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren sind hinterlegt bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 53878: 28 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 2. Relevante Bindungsabstände (Å), Bindungswinkel (°) und Interplanarwinkel (°)

Cd—Cl(1)	2,644 (2)	Cd—S	2,661 (1)
Cd—Cl(2)	2,387 (2)	Cd—N(2)	2,397 (5)
Cd—Cl(1')	2,565 (2)		
<b>Pyridazidogruppen</b>			
Frei			
P—N(3)	1,643 (4)	Koordiniert über N(2)	
N(3)—N(4)	1,433 (6)	P—N(1)	1,650 (5)
N(3)—C(41)	1,480 (8)	N(1)—N(2)	1,437 (5)
N(4)—C(44)	1,466 (7)	N(1)—C(21)	1,473 (6)
N(4)—H(4)	0,89 (6)	N(2)—C(24)	1,486 (8)
		N(2)—H(2)	0,73 (4)
P—S	1,960 (2)	P—O	1,590 (3)
O—C(11)	1,411 (5)	C(11)—C(12)	1,376 (8)
C(12)—C(13)	1,384 (8)	C(13)—C(14)	1,383 (11)
C(14)—C(15)	1,371 (10)	C(15)—C(16)	1,385 (8)
C(16)—C(11)	1,385 (8)		
Cl(2)—Cd—Cl(1)	104,18 (6)	N(2)—Cd—Cl(1)	79,1 (1)
Cl(2)—Cd—S	111,37 (5)	N(2)—Cd—S	81,0 (1)
Cl(2)—Cd—N(2)	111,6 (1)	Cl(1)—Cd—Cl(1')	84,35 (1)
Cl(2)—Cd—Cl(1')	112,50 (1)	S—Cd—Cl(1')	89,00 (5)
Mittelwert (Seiten)	109,9 (3,3)	Mittelwert (Basis)	83,4 (3,8)
Cl(1')—Cd—N(2)	135,45 (6)	Cd—N(2)—C(24)	115,5 (3)
Cl(1)—Cd—S	143,62 (4)	Cd—N(2)—N(1)	118,1 (3)
Cd—Cl(1)—Cd'	95,65 (2)	Cd—S—P	93,60 (6)
P—N(3)—N(4)	111,0 (3)	P—N(1)—N(2)	116,4 (3)
P—N(3)—C(41)	122,2 (3)	P—N(1)—C(21)	121,0 (3)
N(4)—N(3)—C(41)	114,8 (4)	N(2)—N(1)—C(21)	112,6 (4)
Winkelsumme um N(3)	348,0 (3)	Winkelsumme um N(1)	350,0 (3)
N(3)—N(4)—C(44)	108,0 (4)	N(1)—N(2)—C(24)	109,6 (4)
N(3)—N(4)—H(4)	104 (4)	N(1)—N(2)—H(2)	107 (3)
C(44)—N(4)—H(4)	111 (3)	C(24)—N(2)—H(2)	109 (4)
Winkelsumme um N(4)	323 (3)	Winkelsumme um N(2)	325,6 (2,9)
S—P—N(1)	112,1 (1)	N(1)—P—O	105,4 (2)
S—P—N(3)	118,3 (2)	N(3)—P—O	99,1 (2)
S—P—O	112,6 (1)	N(1)—P—N(3)	107,9 (2)
P—O—C(11)	124,7 (3)	O—C(11)—C(12)	117,5 (5)
O—C(11)—C(16)	120,7 (4)	C(12)—C(11)—C(16)	121,7 (5)
C(11)—C(12)—C(13)	119,6 (6)	C(12)—C(13)—C(14)	119,2 (6)
C(13)—C(14)—C(15)	120,7 (6)	C(14)—C(15)—C(16)	120,8 (6)
C(15)—C(16)—C(11)	118,0 (7)		
Cd—S—P—O	162,2 (2)	Cd—S—P—N(1)	45,5 (2)
Cd—S—P—N(3)	-83,1 (2)	P—N(1)—N(2)—Cd	16,9 (4)
C(21)—N(1)—N(2)—Cd	162,9 (3)	P—N(3)—N(4)—C(44)	153,7 (5)
P—N(3)—N(4)—H(4)	-88 (3)	C(41)—N(3)—N(4)—C(44)	-62,5 (7)
C(41)—N(3)—N(4)—H(4)	56 (3)	P—N(1)—N(2)—C(24)	152,0 (3)
P—N(1)—N(2)—H(2)	-90 (4)	C(21)—N(1)—N(2)—C(24)	-62,0 (5)
C(21)—N(1)—N(2)—H(2)	56 (4)		

(i) = 2 - x, 1 - y, -z.

vom Cd zum apikalen Cl(2) und den Bindungen zur Basis der Pyramide beträgt im Mittel 109,9 (3,3)°, derjenige zwischen den vier Bindungen zur Basis 83,4 (3,8)°. Die Abweichungen von einer ideal regelmäßigen tetragonalen Pyramide sind recht gering:  $D_\alpha = [\sum_{i=1}^4 (\alpha_i - \alpha)^2 / 8]^{1/2} = 3,7^\circ$ . Der Abstand Cd...N(4) liegt mit 3,646 (4) Å weit oberhalb einer koordinativen Bindungswechselwirkung, die bei anderen S,N-Liganden zwischen ca 2,32 und 2,45 Å gefunden wird [man vergleiche die Zusammenstellung bei Engelhardt & Renz-Kreikebohm (1989)]. Bei einem Vergleich der hier beschriebenen Struktur mit denen zweier anderer Cadmium-Komplexe mit Thiophosphorsäure-dihydrazido-Derivaten (Tabelle 3) fällt auf, daß die Ligandengeometrie offensichtlich nicht ideal für eine dreizählige Koordination von Cd<sup>II</sup> ist. Diese Koordination wird nur im Fall des Liganden (L2) tatsächlich erreicht, geht aber auch dort mit einem vergleichsweise sehr großen Cd—S-Abstand

Tabelle 3. Vergleich einiger Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in den Komplexen des CdCl<sub>2</sub> mit den Liganden (L1), (L2) und (L3)

	(L1) <sup>a</sup>	(L3) <sup>b</sup>	(L2) <sup>c</sup>
Cd...N	3,280 (6)	3,646 (4)	2,468 (3)
Cd—N	2,380 (6)	2,397 (5)	2,386 (3)
Cd—S	2,673 (1)	2,661 (1)	2,998 (1)
Cd—Cl(endst.)	2,416 (2)	2,387 (2)	2,497 (1)
Cd—Cl(Brücke)	2,559 (2)	2,565 (2)	2,615 (1)
Cd—Cl(Brücke)	2,644 (2)	2,644 (2)	2,676 (1)
P—S	1,957 (2)	1,960 (2)	1,931 (1)
Cd—S—P	91,2 (1)	93,6 (1)	80,75 (4)

(a) Ligand zweizählig, Cd tetragonal-pyramidal koordiniert (Engelhardt &amp; Renz-Kreikebohm, 1989).

(b) siehe Arbeit.

(c) Ligand dreizählig, Cd oktaedrisch koordiniert (Engelhardt, Stromburg &amp; Renz-Kreikebohm, 1991).

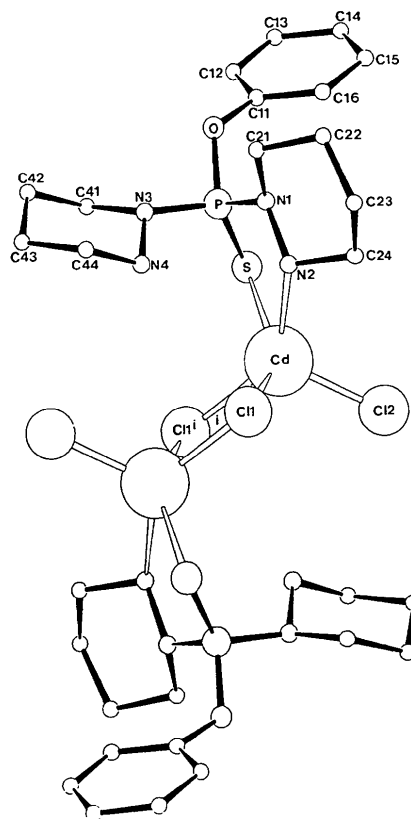


Fig. 1. Molekülgestalt und Nummerierungsschema für die asymmetrische Einheit (H-Atome weggelassen). (i) = Symmetriezentrum in 1,½,0. SCHAKAL-Zeichnung (Keller, 1988).

und einem Maximalwert bei einem der beiden Cd—N-Abstände einher. Eine festere Bindung des Schwefels zum Cadmium führt in den beiden anderen Fällen offensichtlich zu einer deutlichen P—S-Bindungsaufweitung.

Wir danken Herrn Professor Fuchs für seine freundliche Hilfe bei den Intensitätsmessungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds

der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung.

#### Literatur

- BURNHAM, C. W., BUSING, W. R., LEVY, H. A. & GNAGFLOW, W. (1981). *ABSOLD*. Modifiziert für die Benutzung am Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin durch W. Dreißig, Version 7/8/81.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- ENGELHARDT, U. & RENZ-KREIKEBOHM, C. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 1679–1683.
- ENGELHARDT, U. & SCHERER, G. (1976). *Z. Naturforsch. Teil B*, **31**, 1553–1561.
- ENGELHARDT, U. & STROMBURG, B. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 441–445.

- ENGELHARDT, U., STROMBURG, B. & RENZ-KREIKEBOHM, C. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 286–289.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- KELLER, E. (1988). *SCHAKAL*. Zeichenprogramm Kristallogr. Institut der Universität Freiburg, Allemagne.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCO, J.-P. (1977). *MULTAN77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. York, England, und Louvain, Belgien.
- STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C. W., AMMON, H. L., HECK, H. & FLACK, H. (1976). *The XRAY76 System*. Tech. Ber. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland, VStA.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

*Acta Cryst.* (1991). **C47**, 1406–1408

## Structure of *mer*-Trichlorotris(*N*-methylimidazole)thallium(III)

BY M. R. BERMEJO, A. CASTIÑEIRAS,\* M. I. FERNANDEZ AND M. E. GOMEZ

*Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Santiago de Compostela, E-15706 Santiago de Compostela, Spain*

(Received 1 June 1990; accepted 2 January 1991)

**Abstract.** [TlCl<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], *M<sub>r</sub>* = 557.05, monoclinic, *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*c*, *a* = 7.428 (6), *b* = 8.748 (2), *c* = 28.588 (4) Å, β = 93.28 (4)°, *V* = 1854.5 (3) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D<sub>x</sub>* = 1.995 g cm<sup>-3</sup>, λ(Mo *K*α) = 0.71073 Å, μ = 92.391 cm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 1056, *T* = 293 K, *R* = 0.031 for 2108 observed reflections. The structure consists of discrete units of [TlCl<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]. The Tl atom is surrounded by three Cl ions and three N atoms in a *mer*-distorted octahedral geometry.

**Introduction.** Thallium trihalide complexes with stoichiometry TlX<sub>3</sub>.*L* or TlX<sub>3</sub>.2*L* are generally well known, being monomeric or polymeric species, where the coordination around the Tl atom is distorted trigonal bipyramidal with halogen atoms occupying equatorial positions and the donor atom of the ligand molecules in axial positions (Jeffs, Small & Worrall, 1984*a*; Bermejo, Castiñeiras, Gayoso, Hiller, Englert & Strähle, 1984; Bermejo, Castiñeiras, García-Vázquez, Hiller & Strähle, 1991; Hiller, García-Fernández, Bermejo & Castaño, 1986; Hiller, Castiñeiras, Bermejo, García-Fernández, Bravo & Sánchez, 1988). However, there are only a few examples of the stoichiometry of TlX<sub>3</sub>.3*L*, which are six-coordinate thallium(III) halide complexes, rather than five-coordinate, with an additional ligand solvate molecule (Jeffs, Small & Worrall, 1984*b,c*).

Continuing our studies on the coordination of thallium(III) halides and mixed halides, this paper gives the results of the structural investigations of TlCl<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, a new octahedral complex.

**Experimental.** Crystals of the title compound were obtained by slow cooling of a solution of TlCl<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)<sub>3</sub> in methyl cyanide. Enraf-Nonius CAD-4 four-circle single-crystal automatic diffractometer, Mo *K*α graphite-monochromated radiation, ω/θ scan method. Plate-like colourless crystal used, 0.04 × 0.12 × 0.52 mm. Accurate cell dimensions from least-squares procedure on 25 reflections (8 < θ < 12°). Empirical absorption correction applied (*DIFABS*; Walker & Stuart, 1983); max./min. and average absorption correction 1.280, 0.796 and 1.003, respectively. 3366 reflections (3 < θ < 24°) measured, 0 < *h* < 8, 0 < *k* < 9 and -32 < *l* < 32, 2848 reflections were unique, *R*<sub>int</sub> = 0.023, and 2108 reflections with *I* > 3σ(*I*). Intensities of three reference reflections (101̄4, 325̄, 318̄), measured every 3600 s of X-ray exposure time showed no significant variation. Structure solved from interpretation of Patterson map (*SHELXS86*; Sheldrick, 1986), full-matrix least-squares refinement of 200 parameters based on *F* (*SDP*; Frenz, 1978). Anisotropic thermal parameters applied to all non-H atoms; H-atom positions not calculated. At convergence *R* = 0.031, *wR* = 0.036, *w* = 1/σ<sup>2</sup>(*F*), *S* = 0.110, (Δ/σ)<sub>max</sub> = 0.01,

\* To whom correspondence should be addressed.