

The difference in length of the S(14)—C(15) and S(8)—C(7) bonds [1.819 (4) and 1.767 (4) Å, respectively] may be related to the different orientations of these bonds relative to the five-membered ring (see Fig. 1). If a comparison of the C(9)—C(13) bond length with those observed in the literature in 4,5-dimercapto-1,3-dithiole-2-thiones, ethenetetrathiols and tetrathiooxalates is carried out, it is observed that the length alters from 1.33 (1) Å in an ethenetetrathiol (Broadhurst, Johnson, Lewis & Raithby, 1982) to 1.46 (2) Å in a tetrathiooxalate (Lund, Hoyer, & Hazell, 1982). The length in the title compound [1.353 (6) Å] is similar to those observed by Lindquist, Sjölin, Sieler, Steimecke & Hoyer (1982) in bis-(tetrabutylammonium) bis(isotrithionedithiolato)-nickel(II), Lindquist, Andersen, Sieler, Steimecke & Hoyer (1982) in tetrabutylammonium bis(isotrithionedithiolato)nickel(III), and Solans, Font-Altaba, Vicente & Ribas (1987) in μ -tetrathio-oxalatebis[4,5-mercaptop-1,3-dithiole-2-thione]copper(II)tetraphenylarsenine [average value 1.355 (7) Å]. However, the C(9)—S(8) and C(13)—S(14) bond lengths [average 1.755 (2) Å] are slightly greater than the average value of 1.712 (11) Å observed in the preceding compounds. This fact can be explained by the metal coordination and the loss of planarity of S(8) and S(14) atoms from the five-membered ring. The average C(9)—S(10) and C(13)—S(12) bond length [1.752 (1) Å] is slightly greater than the 1.734 (6) Å observed in the metal complexes with the ligand [see preceding references, Valade *et al.* (1985) and Bousseau, Valade, Legros, Cassoux, Garbaskas & Interrante (1986)], whereas the

average C(11)—S(10) and C(11)—S(12) bond length [1.734 (2) Å] is similar to that observed in the metal complexes with this ligand [1.733 (8) Å].

This work was sponsored by a grant of the University of Barcelona.

References

- BOUSSEAU, M., VALADE, L., LEGROS, J. P., CASSOUX, P., GARBAUSKAS, M. & INTERRANTE, L. V. (1986). *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1908–1916.
- BROADHURST, P. V., JOHNSON, B. F. G., LEWIS, J. & RAITHBY, P. R. (1982). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 140–141.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 99–100, 149–150. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- KATO, R., MORI, T., KOBAYASHI, A., SASAKI, Y. & KOBAYASHI, K. (1984). *Chem. Lett.* pp. 1–4.
- LINDQUIST, O., ANDERSEN, L., SIELER, J., STEIMECKE, G. & HOYER, E. (1982). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **36**, 855–845.
- LINDQUIST, O., SJÖLIN, L., SIELER, J., STEIMECKE, G. & HOYER, E. (1982). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **36**, 853–855.
- LUND, H., HOYER, E. & HAZELL, R. G. (1982). *Acta Chem. Scand. Ser. B*, **36**, 207–209.
- 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*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- SOLANS, X., FONT-ALTABA, M., VICENTE, R. & RIBAS, J. (1987). In preparation.
- VALADE, L., LEGROS, J. P., BOUSSEAU, M., CASSOUX, P., GARBAUSKAS, M. & INTERRANTE, L. V. (1985). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 783–794.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 1417–1420

Diméthyl-1,6 Oxa-7 Bicyclo[4.1.0]heptanedicarbonitrile-3-*trans*,4-*cis*

PAR N'DÉDÉ EBBY

Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Nationale de Côte d'Ivoire, 04 BP 322 Abidjan 04, Côte d'Ivoire

JACQUES LAPASSET

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, USTL, Place E. Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

ET LOUIS PIZZALA, JEAN-PIERRE AYCARD ET HUBERT BODOT

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille CEDEX 13, France

(Reçu le 12 juin 1986, accepté le 23 mars 1987)

Abstract. C₁₀H₁₂N₂O, $M_r = 176.22$, orthorhombic, *Pnma*, $a = 8.470$ (2), $b = 13.274$ (4), $c = 9.010$ (3) Å, $V = 1013$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.156$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu K}\alpha)$

$= 1.5418$ Å, $\mu = 0.625$ mm⁻¹, $F(000) = 376$, room temperature, $R = 0.057$ for 707 reflections. This compound crystallizes as a solid solution in perfect disorder.

0108-2701/87/071417-04\$01.50

© 1987 International Union of Crystallography

The cyano groups are refined as 'half atoms' of C and N, leading to short C≡N distances and long C—C bonds to the ring. The ring is in a half-chair conformation with the four C atoms not attached to cyano groups coplanar.

Introduction. Le diméthyl-4,5 cyclohexène-4 dicarbonitrile-1,2-*trans* précurseur de cet époxyde cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_1$ (Viani, 1978). Compte tenu de la symétrie de ce cristal, un seul énantiomère aurait dû être présent dans chaque site moléculaire. En fait, bien qu'aucune molécule ne soit en position particulière, les deux énantiomères existent sur le même site; l'empilement moléculaire apparaît alors comme une superposition d'énantiomères, indice de la présence d'un désordre statique dans le cristal. Puisqu'une telle situation a été retrouvée avec le dichloro-7,7 diméthyl-1,6 bicyclo[4.1.0]heptanecarbonitrile-3-*trans* (Ebby, Lapasset, Pizzala, Aycard & Bodot, 1984) qui est également un dérivé du même type, il nous a semblé intéressant d'étudier le présent époxyde pour envisager dans quelle mesure cette manifestation du désordre statique a un caractère général.

Partie expérimentale. Mesures faites à la température ambiante à partir d'un cristal enfermé dans un tube de Lindemann scellé de 0,3 mm de diamètre. Les extinctions systématiques conduisent à deux groupes d'espace: $Pna2_1$ et $Pnma$. Cristal de dimensions $0,26 \times 0,25 \times 0,32$ mm. $(\sin\theta)/\lambda \leq 0,561 \text{ \AA}^{-1}$. Diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 monochromatisé par cristal de graphite (balayage $\theta/2\theta$). Paramètres réticulaires déterminés à partir de 15 réflexions moyennes ($20 < \theta < 40^\circ$). Intensité contrôlée toutes les 40 mesures grâce à la réflexion de référence 324. 1113 réflexions ($\theta < 65^\circ$) mesurées ($h: 0 \rightarrow 9$; $k: 0 \rightarrow 10$; $l: 0 \rightarrow 14$); 707 indépendantes avec $I > 3\sigma(I)$ conservées et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation; absorption négligée. Structure résolue par programme *MULTAN* (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1976) et affinée par moindres carrés *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) et *SHELX76* (Sheldrick, 1976) successivement dans les groupes $Pna2_1$ et $Pnma$. Bonne convergence des affinements basés sur F^2 .

Hypothèse $Pna2_1$: ($R = 0,066$), mais la géométrie de la molécule présente des anomalies importantes: cycle à six chaînons, proche de celle du cyclohexène, mais très aplati; agitations thermiques très élevées pour C(3) et C(4) ($B_{eq} > 7 \text{ \AA}^3$ contre 3 \AA^3 en moyenne pour les autres atomes). Groupements cyano dans le plan de la molécule passant par C(1), C(2), C(5) et C(6).

Autres observations: groupement époxyde symétrique par rapport à un plan M parallèle à ac ; atomes C(1) et C(6) d'une part, C(11) et C(61) d'autre part respectivement symétriques par rapport à ce plan.

Hypothèse $Pnma$: plan M de symétrie précédemment cité confondu avec le plan m de la maille; existence de pics supplémentaires symétriques de C(3) et C(4) par rapport au plan M , indiquant la superposition des deux énantiomères. Affinements successifs sur la 'demi-molécule' formée par les atomes C(3), C(4), O(7), C(32), C(41), N(320), N(410) (multiplicité: 0,5) C(1), C(2), C(11) (multiplicité: 1) avec O(7) en position particulière sur le miroir.

Pas de schéma de pondération ($w = 1$). R final = 0,057, $wR = 0,057$. * Max. $\Delta/\sigma = 0,002$; max. et min. de la densité électronique de la série de Fourier des différences = 0,067 et 0,089 e \AA^{-3} . Hydrogènes localisés par série différence sauf H(31) et H(42) placés en position théorique. Agitations thermiques anisotropes pour atomes lourds, isotropes pour hydrogènes affectés du B_{eq} des atomes porteurs. Facteurs de diffusion de Doyle & Turner (1968) pour les atomes lourds et de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les hydrogènes.

Discussion. Les coordonnées atomiques sont données dans le Tableau 1 et les principaux angles de valence et longueurs de liaison dans le Tableau 2. La Fig. 1 montre une représentation de la structure.

Géométrie de la molécule. Bien que dans l'hypothèse du groupe $Pnma$, la structure apparaisse comme une superposition d'énantiomères, on observe cependant que la géométrie du cycle à six chaînons est maintenant normale au niveau des atomes C(3) et C(4), et les agitations thermiques ont des valeurs comparables à celles des autres atomes (Tableau 1). De plus, la structure obtenue pour cette hypothèse permet d'expliquer les déformations des groupements cyano. En effet, pour chacun d'entre eux la résolution ne permet pas de distinguer la contribution propre à chaque énantiomère, car les 'demi-atomes' de chaque couple (C ou N) sont proches du plan C(2)C(1)C(6)C(5) ($d \approx 0,01 \text{ \AA}$). Dans ces conditions, la position observée après affinement est celle du centre de gravité du pic correspondant à chaque couple [C(32)/C(41) et N(320)/N(410)] qui est effectivement situé dans le plan C(2)C(1)C(6)C(5). Les liaisons C(3)—C(32) [1,551 (11) \AA] et C(32)—N(320) [1,102 (8) \AA] présentent donc des valeurs apparentes différentes des valeurs normales (respectivement 1,47 et 1,14 \AA dans le dichloro-7,7 diméthyl-1,6 bicyclo[4.1.0]heptanedicarbonitrile-3-*trans*,4-*trans* (Ebby, Lapasset, Pizzala, Aycard & Bodot, 1980) utilisé comme référence. Il en est de même

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, les coordonnées d'hydrogène, tous les angles de valence et longueurs de liaison et la Fig. 3 ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43829: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

des valeurs des angles C(3)—C(32)—N(320) (164,81°) et C(4)—C(41)—N(410) (162,94°) qui seraient proches de 180° si les 'demi-atomes' pouvaient être résolus.

Conformation du cycle. Les atomes C(1), C(2), C(5) et C(6) sont rigoureusement coplanaires; ils sont situés à moins de 0,0001 Å de leur plan moyen; de plus, les atomes C(3) et C(4) sont situés de part et d'autre de ce plan à des distances de 0,45 et 0,37 Å respectivement. Ces distances peu différentes indiquent que le cycle à

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{eq} (\text{\AA}^2)$
C(1)	5969 (4)	6948 (2)	4255 (4)	3,3 (2)
C(2)	7349 (4)	6380 (3)	4879 (4)	3,9 (2)
C(3)	8850 (10)	7006 (7)	5006 (10)	3,8 (5)
C(4)	8451 (10)	7957 (7)	5843 (10)	3,8 (5)
O(7)	6351 (5)	7639 (13)	2911 (4)	2,5 (7)
C(11)	4473 (4)	6345 (3)	4178 (5)	4,8 (3)
C(32)	9970 (8)	6396 (6)	6028 (8)	3,5 (5)
N(320)	10985 (7)	5991 (5)	6508 (7)	4,0 (4)
C(41)	10024 (7)	8492 (6)	6091 (6)	9,6 (5)
N(410)	10967 (6)	9015 (6)	6498 (6)	11,1 (4)

Tableau 2. Principaux angles de valence (°), longueurs de liaison (Å) avec écarts-type entre parenthèses et angles de torsion endocycliques (°) expérimentaux et théoriques (Bucourt, 1974)

C(1)—C(2)	1,500 (5)	C(3)—C(4)	1,508 (9)
C(1)—O(7)	1,554 (11)	C(3)—C(32)	1,551 (11)
C(1)—C(11)	1,500 (5)	C(4)—C(41)	1,527 (9)
C(2)—C(3)	1,523 (10)	C(32)—N(320)	1,102 (8)
C(41)—N(410)	1,120 (8)		
C(2)—C(1)—O(7)	115,2 (3)	C(2)—C(3)—C(32)	105,7 (6)
C(2)—C(1)—C(11)	114,1 (3)	C(4)—C(3)—C(32)	106,1 (7)
O(7)—C(1)—C(11)	117,1 (4)	C(3)—C(4)—C(41)	105,5 (7)
C(1)—C(2)—C(3)	113,9 (4)	C(3)—C(32)—N(320)	164,8 (8)
C(2)—C(3)—C(4)	107,9 (7)	C(4)—C(41)—N(410)	163,5 (8)
Expérience	—18,8 (4)	52,3 (5)	—68,0 (5) 49,5 (4) —15,4 (4) 0,0 (3)
Demi-chaise	—15,1	46	—63 46 —15,1 0
Sofa	—20	51	—58 32 0 5,7

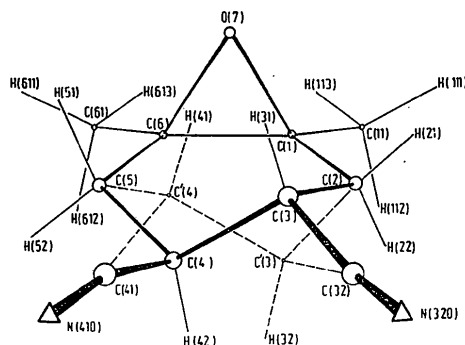


Fig. 1. Représentation de la molécule selon a indiquant les positions relatives des deux énantiomères et la numérotation des atomes.

six chaînons a une conformation demi-chaise, ce qui est confirmé par les valeurs des angles dièdres endocycliques reportés dans le Tableau 2. Celles-ci sont très proches de celle du modèle d'une conformation demi-chaise du cyclohexène (Bucourt, 1974).

Désordre statistique et empilement moléculaire. Comme celui du dichloro-7,7 diméthyl-1,6 bicyclo-[4.1.0]heptanecarbonitrile-3-*trans*, le cristal de ce composé est une solution solide parfaite (Chion, Lajzerowicz, Bordeaux, Collet & Jacques, 1978). Le désordre statistique qui en résulte peut être interprété comme résultat d'une 'indifférence' à la chiralité des molécules lors de la genèse du cristal. En effet, il y a coïncidence entre symétrie cristalline (plans *m* perpendiculaires à *bc*) et symétrie moléculaire pour une partie de la molécule [couples d'atomes C(1)—C(6), C(2)—C(5), C(11)—C(61)].

Pour apprécier cette hypothèse, nous avons examiné la variation des principales interactions intermoléculaires (van der Waals ou dipôle-dipôle) en conservant la chiralité de la molécule mère (3*R*, 4*R*, Fig. 2) mais en changeant la chiralité (*RR*→*SS*) des molécules voisines, les variations des distances intermoléculaires 'courtes' N...X et O...X (*X* = H ou C) n'excèdent pas 0,05 Å.

D'autre part, les orientations relatives des dipôles époxydes ne sont pas modifiées par un changement d'énantiomère. Les interactions dipôle époxyde-dipôle cyano intermoléculaires s'interchangent sans modifications. A titre d'exemple l'interaction du dipôle époxyde (i) avec le dipôle cyano C—C≡N(410) (ii) *SS* est équivalente à celle entre le même dipôle époxyde et le dipôle C—C≡N(320) (ii) *RR*.

Pour l'interaction cyano-cyano qui assure la cohésion des hélices de molécules [par exemple (i) et

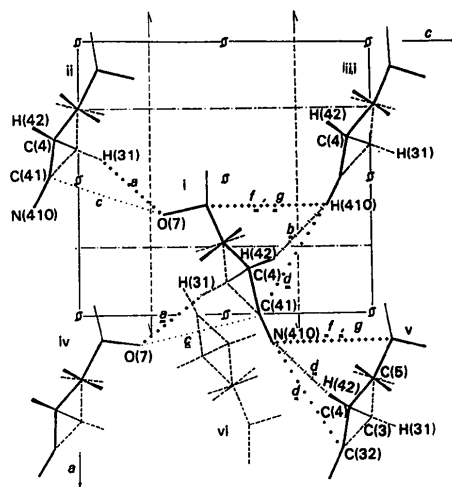


Fig. 2. Empilement moléculaire projeté suivant b avec les interactions intermoléculaires.

(vi), Fig. 3],* le changement de chiralité de l'une des deux molécules ne modifie pas sensiblement les orientations relatives des dipôles.

* Déposée.

Références

- BUCOURT, R. (1974). *Top. Stereochem.* **8**, 159–224.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 CHION, B., LAJZEROWICZ, J., BORDEAUX, D., COLLET, A. & JACQUES, J. (1978). *J. Phys. Chem.* **82**, 2682–2688.
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
 EBBY, N., LAPASSET, J., PIZZALA, L., AYCARD, J. P. & BODOT, H. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 184–186.
 EBBY, N., LAPASSET, J., PIZZALA, L., AYCARD, J. P. & BODOT, H. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 1599–1602.
 MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J.-P. (1976). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 VIANI, R. (1978). Thèse Doctorat es Sciences Physiques, Univ. de Provence, Marseille, France.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 1420–1422

Structure of Trimethylammonium 2-Mercaptononahydrodecaborate

BY HIROSHI NAKAI, MICHIIHIRO KOMURA AND MOTOO SHIRO

Shionogi Research Laboratories, Shionogi & Co. Ltd, Fukushima-ku, Osaka 553, Japan

(Received 23 January 1987; accepted 9 March 1987)

Abstract. [(CH₃)₃NH]⁺₂.B₁₀H₁₀S²⁻, *M_r* = 270.48, orthorhombic, *Pbca*, *a* = 11.719 (1), *b* = 21.167 (2), *c* = 14.485 (1) Å, *V* = 3593.2 (5) Å³, *Z* = 8, *D_x* = 1.000 Mg m⁻³, λ(Cu Kα) = 1.5418 Å, μ(Cu Kα) = 1.36 mm⁻¹, *F*(000) = 1168, *T* = 295 K, *R* = 0.098 for 2071 reflections. The anion, a bicapped square antiprismatic cage, is substituted by an SH group at the equatorial position.

Introduction. The sodium salt of ¹⁰B-enriched (B₁₂H₁₁SH)²⁻ is now being clinically tested for use in boron-neutron capture therapy of malignant brain tumors. With the expectation of achieving similar clinical effects, two positional isomers of (B₁₀H₉SH)²⁻ were regio-selectively prepared (Komura, Nakai & Shiro, 1987), and one of them was confirmed in this work to be the 2-substituted anion.

Experimental. Prismatic colourless crystals grown from aqueous solution. Crystal of dimensions 0.3 × 0.2 × 0.2 mm used. Hilger-Watts Y-290 diffractometer, Ni-filtered Cu Kα. Cell dimensions from 2θ angles for 12 reflections (30 < 2θ < 40°). Intensities measured up to 2θ = 114° in *h* 0/12, *k* 0/22 and *l* 0/15 by ω-2θ step-scanning mode, 80 steps with 0.01° interval of ω and for 1 s at each step. One standard reflection monitored every ten measurements (±1% variation). 2419 unique reflections measured, 2359 observed [|*F_o*| > σ(*F_o*)], no absorption corrections. Structure solved by *MULTAN74* (Main, Germain & Woolfson,

1974). H atoms of the anion located on a difference electron density map but not those of the cation. The latter were placed at their calculated positions and included in calculation of structure factors. Positional parameters of the atoms excluding H of the cation and thermal parameters of non-H atoms refined by block-diagonal least squares. Temperature factor of each H atom equal to *B_{eq}* of the bonded atom. *R* = 0.098, *wR* = 0.147, *S* = 1.2496 for 2071 observed reflections (*w* ≠ 0). Large *R* value due to poor quality of crystal and large motion of C atoms. No significant peaks in final difference map, highest peak 0.5 e Å⁻³. Σ(*w*|Δ*F*|²) minimized, *w* = [σ²(*F_o*) + 0.0106|*F_o*|²]⁻¹ for *w*^{1/2}|*F_c*| ≥ 1 and *w*^{1/2}|Δ*F*| < 3, *w* = 0 otherwise. Ratio of final shift to e.s.d. < 0.1. Atomic scattering factors calculated by *f* = Σ[*a_i*exp(-*b_i*sin²θ/λ²)] + *c* (*i* = 1, ..., 4) (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974). Calculations performed by FACOM 270-30 computer at our laboratories.

Discussion. Atomic coordinates and equivalent isotropic temperature factors are listed in Table 1.* Bond lengths and angles are listed in Table 2. A perspective view of the anionic boron cage with the atom-labelling

* Lists of anisotropic temperature factors of the non-H atoms, atomic coordinates of the H atoms and structure factors have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 43860 (20 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.