

imposed by the chiral organic framework. It is not clear from examination of interatomic distances in these complexes what causes the distorted olefin bonding to the Rh center. It is possible that there is an orbital bias caused by the chiral binding of the diphosphine which leads to the diolefin bonding in the twisted form observed in order to maximize orbital overlap. Whatever the cause of the skewed bonding of the diolefin, presumably it would be an important factor in asymmetric induction in hydrogenations of prochiral olefins using such Rh complexes as catalyst precursors.

This work was supported by the National Science Foundation (EPK, Grant No. 8113090) and The Robert A. Welch Foundation (RED, Grant No. F-233; EPK, Grant No. F-573). We are also indebted to the National Science Foundation for the purchase of the Syntex  $P2_1$  diffractometer (Grant No. GP-37028).

#### References

- ACHIWA, K. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8265–8266.  
 BALL, R. G. & PAYNE, N. C. (1977). *Inorg. Chem.* **16**, 1187–1191.  
 BRUNNER, H. & PIERONCZYK, W. (1979). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 620–621.  
 BRUNNER, H., PIERONCZYK, W., SCHÖNHAMMER, B., STRENG, K., BERNAL, I. & KOPF, J. (1981). *Chem. Ber.* **114**, 1137–1149.  
 ČAPLAR, V., COMISSO, G. & ŠUNJIĆ, V. (1981). *Synthesis*, pp. 85–116.  
 CHAN, A. S. C., PLUTH, J. J. & HALPERN, J. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5952–5954.  
 FRATINI, A. V., BRITTS, K. & KARLE, I. L. (1967). *J. Chem. Phys.* **71**, 2482–2486.  
 FRYZUK, M. D. & BOSNICH, B. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6262–6267.  
 FRYZUK, M. D. & BOSNICH, B. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5491–5494.  
 GADOL, S. M. & DAVIS, R. E. (1982). *Organometallics*, **1**, 1607–1613.  
 GLASER, R., GERESH, S. & TWAIK, M. (1980). *Isr. J. Chem.* **20**, 102–107.  
 HENSLEE, W. H. & DAVIS, R. E. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1511–1519.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, Tables 2.2B and 2.3.1. Birmingham: Kynoch Press.  
 KAGAN, H. B. & DANG, T.-P. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6429–6433.  
 KYBA, E. P., DAVIS, R. E., JURI, P. N. & SHIRLEY, K. N. (1981). *Inorg. Chem.* **20**, 3616–3623.  
 LAUER, M., SAMUEL, O. & KAGAN, H. B. (1979). *J. Organomet. Chem.* **177**, 309–312.  
 MERRILL, R. E. (1981). *Chem. Technol.* pp 118–127.  
 MIYASHITA, A., YASUDA, A., TAKAYA, H., TORIUMI, K., ITO, T., SOUCHI, T. & NOYORI, R. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7932–7934.  
 NEWTON, M. G., PANTALEO, N. S., KIRBAWY, S. & ALLINGER, N. L. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2176–2180.  
 RILEY, P. E. & DAVIS, R. E. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 381–386.  
 TORIUMI, K., ITO, T., TAKAYA, H., SOUCHI, T. & NOYORI, R. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 807–812.  
 VALENTINE, D. JR & SCOTT, J. W. (1978). *Synthesis*, pp. 329–356.  
 VINEYARD, B. D., KNOWLES, W. S., SABACKY, M. J., BACHMAN, G. L. & WEINKAUFF, D. J. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5946–5952.

*Acta Cryst.* (1984). **C40**, 24–28

## Structure de l'Aqua(aza-4 azonia-1 bicyclo[2.2.2]octane)trinitratocadmium(II), $Cd(C_6H_{13}N_2)(H_2O)(NO_3)_3$

PAR B. VIOSSAT

*Laboratoire de Chimie Minérale, UER de Médecine et de Pharmacie, 34 Rue du Jardin des Plantes, 86034 Poitiers CEDEX, France*

ET P. KHODADAD ET N. RODIER

*Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Rue J.-B. Clément, 92290 Chatenay-Malabry, France*

(Reçu le 9 mai 1983, accepté le 1 août 1983)

**Abstract.**  $M = 429.6$ , monoclinic,  $P2_1$ ,  $a = 7.032$  (3),  $b = 7.068$  (7),  $c = 13.791$  (5) Å,  $\gamma = 94.01$  (5)°,  $V = 684$  (1) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_m = 2.02$  (3),  $D_x = 2.09$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Mo K\alpha$ ,  $\lambda = 0.7107$  Å,  $\mu = 1.65$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 428$  e,  $T = 294 \pm 1$  K,  $R = 0.025$  for 1905 independent reflections. The structure consists of molecules linked together by hydrogen bonds and van der Waals

interactions. The coordination polyhedron of the Cd atom is a bipyramid with a hexagonal base made up of six O atoms which belong to three unsymmetrically bidentate nitrate groups. Both apical positions are occupied by the O atom of a water molecule and by one N atom of 4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane. The molecule has approximately  $C_3$  symmetry.

0108-2701/84/010024-05\$01.50

© 1984 International Union of Crystallography

**Introduction.** La détermination de la structure de l'aqua(aza-4 azonia-1 bicyclo[2.2.2]octane)trinitrato-cadmium a été entreprise dans le cadre de la synthèse et de l'étude de composés de coordination formés par les polyamines tertiaires. Elle fait suite à l'étude de composés obtenus avec l'hexaméthyl-ènetétramine (Viossat, Khodadad & Rodier, 1981; Michelet, Viossat, Khodadad & Rodier, 1981; Viossat, Khodadad & Rodier, 1982). Le diaza-1,4 bicyclo[2.2.2]octane, couramment appelé 'Dabco', possède deux fonctions amine tertiaire de basicités très différentes ( $pK_{a1} = 8,19$ ;  $pK_{a2} = 4,18$ ). On peut fixer un proton sur l'un des atomes d'azote et obtenir ainsi un ligand monodentate (Vallarino, Goedken & Quagliano, 1972). Pour préparer le composé étudié, on neutralise l'une des fonctions amine par l'acide nitrique, puis ajoute du nitrate de cadmium en quantité équimoléculaire. Tous les réactifs sont utilisés en solution alcoolique. Un précipité apparaît immédiatement; il est lavé à l'éthanol, puis remis en solution dans l'eau. Une cristallisation lente est obtenue par diffusion des vapeurs d'éthanol dans la solution aqueuse. La formule de la combinaison a été déduite de l'étude cristallographique.

**Partie expérimentale.** Echantillon parallélépipédique,  $0,25 \times 0,25 \times 0,17$  mm;  $D_m$  par flottaison; dimensions de la maille déterminées lors de la mesure des intensités avec 15 réflexions telles que  $8,65 \leq \theta \leq 15,81^\circ$ ; diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4; correction d'absorption faite en assimilant le cristal à une sphère d'égal volume; mesure des intensités:  $0 < \sin \theta / \lambda < 0,704 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $-9 \leq h \leq 9$ ;  $0 \leq k \leq 9$  et  $0 \leq l \leq 19$ ; réflexions de contrôle des intensités:  $1\bar{2}\bar{5}$ ,  $014$  et  $4\bar{1}\bar{1}$ ,  $\sigma(I)/I$  moyen = 0,029, nombre de réflexions indépendantes mesurées: 2066, nombre de réflexions inobservées [ $I < 2\sigma(I)$ ]: 161. Méthode de l'atome lourd, affinement basé sur les  $F$ , programme de Busing (1971); facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) corrigés des  $f'$  et  $f''$ ; positions des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone calculées avec *FINDH* (Raymond, Corfield & Ibers, 1968); autres atomes d'hydrogène: essai de localisation avec la série de Fourier des  $\Delta F$ ; atomes d'hydrogène de  $H_2O$  non déterminés; paramètres affinés:  $x$ ,  $y$ ,  $z$  et  $\beta_{ij}$  des atomes lourds,  $R = 0,025$ ,  $R_w = 0,030$ ,  $S = 0,070$ ,  $w = 1/\sigma^2(F)$ .\* Valeur maximale du rapport variation/

écart-type = 0,058; valeurs maximale et minimale de la densité électronique dans la série de Fourier finale des  $\Delta F$ : 0,31 et  $-0,39 \text{ e \AA}^{-3}$ . Calcul des distances, des angles valenciels et des angles de torsion: programme *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964); distances des atomes aux plans moyens: programme *NRC* (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966).

**Discussion.** Les coordonnées atomiques relatives sont rassemblées dans le Tableau 1, les principales distances interatomiques et les angles des liaisons dans le Tableau 2. La Fig. 1 a été obtenue à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965). La molécule est formée d'une molécule d'eau, de trois groupements nitrate et d'un ion aza-4 azonia-1 bicyclo[2.2.2]octane coordonnés à un atome de cadmium. Le polyèdre de coordination de l'atome métallique est une bipyramide à base hexagonale réalisée par sept atomes d'oxygène et un atome d'azote. Les sommets de la bipyramide sont l'atome O(1) de la molécule d'eau et l'atome N(4) de l'amine. Les distances Cd—O(1) [2,262 (5) Å] et Cd—N(4) [2,340 (4) Å] sont peu différentes de leurs homologues dans Cd(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Viossat *et al.*, 1982), soit respectivement 2,278 (2) et 2,404 (2) Å. L'angle O(1)—Cd—N(4) est égal à 173,8 (2)°.

Dans la molécule organique, les longueurs des liaisons C—N diffèrent de leur longueur moyenne [1,490 (8) Å] de quantités inférieures aux incertitudes. Il en est de même pour les liaisons C—C [moyenne: 1,535 (8) Å]. Les angles N—C—C sont compris entre 107,7 et 111,5° [moyenne: 109,6 (5)°] et les angles C—N—C entre 107,9 et 110,6° [moyenne: 109,0 (4)°]. Les chaînes N—C—C—N sont presque planes puisque les angles de torsion autour des liaisons C—C sont compris entre  $-9,6$  (7) et  $-7,2$  (7)°. Dans le perchlorate de triéthylènediamine ou perchlorate d'aza-4 azonia-1 bicyclo[2.2.2]octane, Głowiak, Sobczyk & Grech (1975) ont trouvé les valeurs moyennes suivantes: liaisons C—N: 1,468 Å, liaisons C—C: 1,515 Å, angles N—C—C: 110° et angles C—N—C: 108°.

Les six atomes d'oxygène de la base hexagonale appartiennent à trois groupements nitrate. Chacun de ces derniers constitue un ligand bidentate dissymétrique puisqu'il réalise avec l'atome de cadmium deux liaisons de longueurs inégales. Les distances Cd—O les plus courtes sont comprises entre 2,315 (4) et 2,343 (6) Å. Les plus longues vont de 2,568 (6) à 2,816 (8) Å. La valeur moyenne des angles O—Cd—O dans lesquels les deux atomes d'oxygène appartiennent au même groupement NO<sub>3</sub> (Tableau 2) est de 49,2 (2)°. Dans le dinitratotris(pyridine)cadmium(II) (Cameron, Taylor & Nuttall, 1972), la valeur moyenne des mêmes angles est de 51,3°. Les distances de O(2), O(3), O(5), O(6), O(8) et O(9) (base de la bipyramide) au plan moyen calculé à partir des mêmes atomes, sont comprises entre 0,020 (5) et 0,130 (7) Å [moyenne: 0,063 (6) Å]. L'atome métallique est à 0,0817 (2) Å du même plan et

\* Les listes des facteurs de structure observés et calculés, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des distances des atomes aux plans moyens calculés, des distances O—O, N—O et C—O et angles correspondants dans les interactions CH...O et NH...O, des distances interatomiques intermoléculaires ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38790: 17 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.

du côté de la molécule organique. Lorsque l'atome de cadmium présente la coordinence huit, son polyèdre de coordination est, le plus souvent, un dodécaèdre plus ou moins déformé comme dans Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (Matković, Ribár, Zelenko & Peterson, 1966; MacDonald & Sikka, 1969). Toutefois, la bipyramide à base hexagonale a déjà été rencontrée dans le diiodure de (tétraoxa-1,4,10,13 diaza-7,16 cyclooctadécane)cadmium(II), Cd(C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)I<sub>2</sub> (Malmsten, 1979). L'hexagone est un peu plus déformé que dans le cas présent puisque les quatre atomes d'oxygène et les deux atomes d'azote qui le constituent sont à 0,2 (1) Å de leur plan moyen.

Les trois groupements nitrate ont des géométries très voisines. Ils sont plans car, pour chacun d'eux, la somme des angles O—N—O est égale à 360 (2)° ou en diffère d'une quantité non significative. Les trois liaisons N—O les plus longues (1,252 à 1,263 Å) concernent les atomes d'oxygène les plus fortement liés au métal. Les autres liaisons N—O ont pour longueurs extrêmes 1,218 (6) et 1,235 (7) Å et admettent pour longueur moyenne 1,228 (7) Å. Des liaisons N—O comparables existent dans le tétranitratocobaltate(II) de tétraphénylarsonium (Bergman & Cotton, 1966). Les angles O—N—O ne s'écartent pas notablement de la valeur idéale puisqu'ils sont respectivement de l'ordre de 117, 120 et 123°. Les angles dièdres formés par les plans des groupements nitrate avec le plan moyen de la base de la bipyramide sont compris entre 3 (1) et 7 (1)°.

O(1), Cd, N(4) et N(5) sont presque alignés puisque O(1) et N(5) se trouvent respectivement à 0,245 (9) et à 0,04 (1) Å de la droite Cd—N(4). Les liaisons Cd—O entre l'atome métallique et les groupements nitrate sont à peu près perpendiculaires à Cd—O(1) (Tableau 2). Autour de Cd—N(4), les plans Cd—N(4)—O(*m*) (*m* = 2, 3, 5, 6, 8 ou 9) définissent deux catégories d'angles dièdres. Les uns sont occupés par les groupements NO<sub>3</sub>, les autres séparent les mêmes groupements. Les valeurs extrêmes des premiers vont de 46,8 (2) à 50,9 (2)° et celles des seconds de 66,7 (2) à 73,5 (2)°. Dans la molécule organique, les angles que font entre eux les plans N(4)N(5)C(*n*) (*n* = 1, 3 ou 5) valent 120°

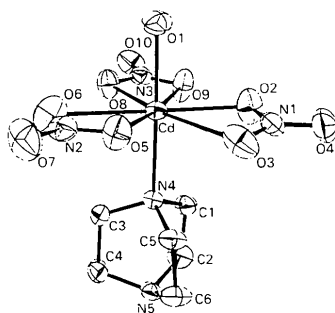


Fig. 1. Vue de la molécule en perspective et numérotation des atomes.

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température équivalents et écarts types

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$$

	x	y	z	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Cd	0,11751 (4)	0,20667 (4)	$\frac{1}{4}$ *	2,34 (1)
O(1)	-0,0537 (7)	0,0405 (8)	0,1356 (4)	4,4 (3)
O(2)	0,3249 (6)	-0,0383 (5)	0,2494 (7)	4,5 (2)
O(3)	0,4540 (9)	0,1513 (6)	0,1462 (4)	4,7 (2)
O(4)	0,5810 (7)	-0,1090 (7)	0,1795 (5)	5,5 (3)
O(5)	0,1758 (7)	0,4238 (7)	0,1260 (4)	4,3 (3)
O(6)	-0,0750 (8)	0,5044 (9)	0,1950 (4)	5,5 (3)
O(7)	0,041 (1)	0,6667 (8)	0,0734 (4)	5,7 (3)
O(8)	-0,1582 (6)	0,1987 (6)	0,3457 (4)	3,9 (2)
O(9)	0,0092 (8)	-0,0262 (8)	0,3853 (5)	5,1 (3)
O(10)	-0,2616 (7)	0,0011 (6)	0,4567 (4)	4,4 (2)
N(1)	0,4564 (6)	0,0016 (6)	0,1898 (4)	2,9 (2)
N(2)	0,0456 (7)	0,5356 (7)	0,1308 (3)	3,3 (2)
N(3)	-0,1397 (7)	0,0529 (6)	0,3969 (4)	2,8 (2)
N(4)	0,3059 (6)	0,4010 (5)	0,3548 (3)	2,1 (1)
N(5)	0,5112 (9)	0,6075 (8)	0,4708 (4)	2,6 (2)
C(1)	0,3585 (7)	0,2888 (7)	0,4412 (4)	2,8 (2)
C(2)	0,468 (1)	0,418 (1)	0,5154 (7)	3,8 (3)
C(3)	0,2021 (7)	0,5645 (7)	0,3881 (4)	2,7 (2)
C(4)	0,3285 (8)	0,6996 (8)	0,4522 (4)	3,4 (2)
C(5)	0,4849 (7)	0,4768 (7)	0,3066 (4)	2,9 (2)
C(6)	0,6171 (8)	0,5843 (9)	0,3788 (5)	3,8 (3)

\* La coordonnée z de l'atome de cadmium a été fixée arbitrairement à  $\frac{1}{4}$ .

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) et écarts types

Cd—O(1)	2,262 (5)	N(2)—O(7)	1,221 (7)
Cd—O(2)	2,341 (5)	N(3)—O(8)	1,263 (6)
Cd—O(3)	2,816 (8)	N(3)—O(9)	1,231 (7)
Cd—O(5)	2,315 (4)	N(3)—O(10)	1,228 (6)
Cd—O(6)	2,690 (7)	N(4)—C(1)	1,492 (6)
Cd—O(8)	2,343 (6)	N(4)—C(3)	1,482 (6)
Cd—O(9)	2,568 (6)	N(4)—C(5)	1,489 (7)
Cd—N(4)	2,340 (4)	N(5)—C(2)	1,489 (8)
N(1)—O(2)	1,254 (7)	N(5)—C(4)	1,502 (9)
N(1)—O(3)	1,218 (6)	N(5)—C(6)	1,485 (8)
N(1)—O(4)	1,223 (7)	C(1)—C(2)	1,54 (1)
N(2)—O(5)	1,252 (7)	C(3)—C(4)	1,538 (7)
N(2)—O(6)	1,235 (7)	C(5)—C(6)	1,528 (8)
O(1)—Cd—O(2)	87,1 (3)	O(2)—N(1)—O(3)	117,7 (5)
O(1)—Cd—O(3)	89,7 (2)	O(2)—N(1)—O(4)	118,8 (5)
O(1)—Cd—O(5)	83,8 (2)	O(3)—N(1)—O(4)	123,5 (5)
O(1)—Cd—O(6)	86,0 (2)	O(5)—N(2)—O(6)	116,6 (5)
O(1)—Cd—O(8)	88,3 (2)	O(5)—N(2)—O(7)	120,2 (6)
O(1)—Cd—O(9)	92,9 (2)	O(6)—N(2)—O(7)	123,2 (6)
O(1)—Cd—N(4)	173,8 (2)	O(8)—N(3)—O(9)	115,9 (5)
O(2)—Cd—O(3)	47,4 (2)	O(8)—N(3)—O(10)	120,6 (5)
O(2)—Cd—O(5)	113,4 (2)	O(9)—N(3)—O(10)	123,4 (5)
O(2)—Cd—O(6)	162,1 (2)	C(1)—N(4)—C(3)	108,7 (4)
O(2)—Cd—O(8)	122,8 (2)	C(1)—N(4)—C(5)	108,2 (4)
O(2)—Cd—O(9)	72,6 (2)	N(1)—O(3)—Cd	86,1 (4)
O(2)—Cd—N(4)	94,6 (3)	N(2)—O(5)—Cd	106,0 (3)
O(3)—Cd—O(5)	66,7 (2)	N(2)—O(6)—Cd	88,0 (4)
O(3)—Cd—O(6)	116,0 (2)	N(3)—O(8)—Cd	101,7 (3)
O(3)—Cd—O(8)	170,1 (1)	N(3)—O(9)—Cd	91,5 (4)
O(3)—Cd—O(9)	119,7 (1)	C(1)—N(4)—Cd	109,4 (3)
O(3)—Cd—N(4)	87,1 (2)	C(3)—N(4)—Cd	111,1 (3)
O(5)—Cd—O(6)	49,3 (2)	C(5)—N(4)—Cd	111,4 (3)
O(5)—Cd—O(8)	122,7 (2)	C(3)—N(4)—C(5)	107,9 (4)
O(5)—Cd—O(9)	172,9 (2)	C(2)—N(5)—C(4)	109,5 (5)
O(5)—Cd—N(4)	90,0 (2)	C(2)—N(5)—C(6)	109,1 (5)
O(6)—Cd—O(8)	73,5 (2)	C(4)—N(5)—C(6)	110,6 (5)
O(6)—Cd—O(9)	124,3 (2)	N(4)—C(1)—C(2)	110,4 (5)
O(6)—Cd—N(4)	90,6 (2)	N(4)—C(3)—C(4)	111,5 (4)
O(8)—Cd—O(9)	50,8 (2)	N(4)—C(5)—C(6)	110,9 (4)
O(8)—Cd—N(4)	95,7 (2)	N(5)—C(2)—C(1)	108,7 (5)
O(9)—Cd—N(4)	93,3 (2)	N(5)—C(4)—C(3)	107,7 (4)
N(1)—O(2)—Cd	108,9 (4)	N(5)—C(6)—C(5)	108,6 (5)

aux incertitudes près. On peut donc admettre, dans une approximation très grossière, que la molécule possède un axe de symétrie ternaire. Les valeurs des angles de torsion C(1)–N(4)–Cd–O(2) [ $-49,8(4)^\circ$ ], C(5)–N(4)–Cd–O(5) [ $-43,6(3)^\circ$ ] et C(3)–N(4)–Cd–O(8) [ $-46,1(3)^\circ$ ] montrent que, pour un observateur regardant dans la direction du pseudo-axe ternaire, les atomes de carbone de l'amine se trouvent en position décalée par rapport aux trois groupements  $\text{NO}_2$ .

Une étude générale de la stéréochimie des composés octacoordinés contenant trois coordinats bidentates identiques a été faite par Képert (1978). Le polyèdre de coordination de l'atome métallique est une bipyramide à base hexagonale lorsque le rapport  $b = (\text{distance des deux atomes donneurs du chélate})/(\text{distance atome donneur-atome métallique})$  est inférieur à 1. Lorsque le même rapport est supérieur à 1, on a un antiprisme à bases carrées ou un dodécaèdre plus ou moins déformé. Dans le composé étudié,  $b$  est compris entre 0,75 et 0,91 selon l'atome d'oxygène considéré et sa valeur moyenne (0,85) est du même ordre que celle trouvée dans  $\text{Rb}[\text{U}(\text{NO}_3)_3\text{O}_2]$  (Barclay, Sabine & Taylor, 1965), soit  $b = 0,87$ .

La Fig. 2 représente la projection de la structure sur la face (010). Les molécules forment des couches parallèles à la face (001) et sont associées les unes aux autres par des liaisons hydrogène. Deux liaisons  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  relient O(1) à O(4<sup>i</sup>)\* et O(7<sup>ii</sup>). On a aussi trois liaisons  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  entre N(5) d'une part, O(3<sup>iii</sup>), O(5<sup>iii</sup>) et O(10<sup>iv</sup>) d'autre part. Enfin, il semble que l'on puisse admettre l'existence de nombreuses liaisons  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  dans lesquelles interviennent tous les atomes de carbone de l'amine. Plusieurs distances intermoléculaires sont du même ordre de grandeur que la somme des rayons de van der Waals des deux atomes concernés. [O(3)–O(10<sup>v</sup>) = 3,100 (7), O(7)–O(10<sup>vi</sup>) = 3,168 (8), O(7)–N(3<sup>vi</sup>) = 3,185 (7) Å.]

Le composé étudié ici est l'un des rares exemples connus jusqu'ici où l'atome de cadmium est entouré d'une bipyramide à base hexagonale. Plus généralement, le cadmium(II) forme peu de composés dans lesquels il présente la coordinence huit. Outre le rayon du cation qui, d'après Pauling (1960), mesure 0,97 Å, la géométrie des ligands et les rapports entre le rayon du cation et les rayons des atomes donneurs de doublets, il semble que l'un des facteurs responsables de ce fait soit la charge de l'ion  $\text{Cd}^{2+}$ . En effet, selon Lippard (1967), une charge formelle élevée est un facteur de stabilité du composé formé puisqu'elle atténue la charge négative accumulée sur l'atome métallique par les coordinences.

L'existence dans cette structure de molécules bien individualisées est due à la fixation d'un proton sur l'atome d'azote N(5). En effet, le diaza-1,4 bicyclo-

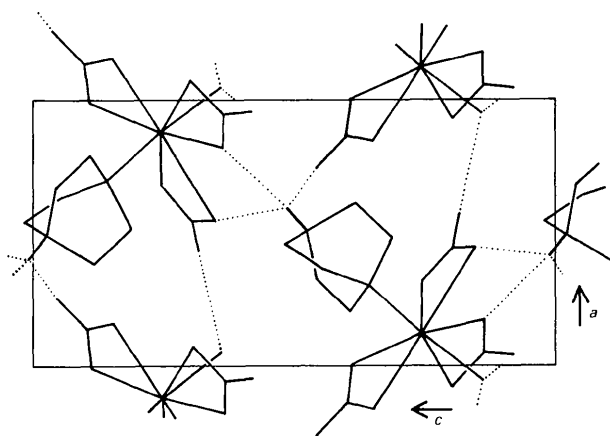


Fig. 2. Vue de la structure parallèlement à l'axe  $b$ . Les traits en pointillé représentent les liaisons hydrogène  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  ou  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ .

[2.2.2]octane méthylé sur l'un des atomes d'azote se comporte aussi comme un ligand monodentate. C'est le cas, par exemple, dans  $[\text{M}(\text{L}-\text{CH}_2)_2\text{Cl}_3]\text{ClO}_4$ ,  $\text{M} = \text{Ni}$  ou  $\text{Cu}$ ,  $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$  (Rozell & Wood, 1977). Par contre, on connaît des chaînes  $\cdots\text{Cu}-\text{L}-\text{Cu}-\text{L}\cdots$  (Belford, Feuton & Truter, 1972) ou des ponts  $\text{Ni}-\text{L}-\text{Ni}$  (Rudzniski, Shiro & Fernando, 1975) dans lesquels il joue le rôle de ligand bidentate grâce aux doublets libres des deux atomes d'azote.

#### Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). National Research Council of Canada Crystallographic Programs for the IBM/360 System. *World List of Crystallographic Computer Programs*, p. 52. Utrecht: Oosthoek.
- BARCLAY, G. A., SABINE, T. M. & TAYLOR, J. C. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 205–209.
- BELFORD, R. C. E., FEUTON, D. E. & TRUTER, M. R. (1972). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2208–2213.
- BERGMAN, J. G. & COTTON, F. A. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 1208–1213.
- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CAMERON, A. F., TAYLOR, D. W. & NUTTALL, R. H. (1972). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1608–1611.
- GLOWIAK, T., SOBCZYCK, L. & GRECH, E. (1975). *Chem. Phys. Lett.* **36**, 106–107.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KÉPERT, D. L. (1978). *Progress in Inorganic Chemistry*, Tome 24, pp. 179–249. New York: John Wiley.
- LIPPARD, S. J. (1967). *Progress in Inorganic Chemistry*, Tome 8, pp. 109–193. New York: John Wiley.
- MACDONALD, A. C. & SIKKA, S. K. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1804–1811.

\* Code de symétrie: (i)  $-1 + x, y, z$ ; (ii)  $x, -1 + y, z$ ; (iii)  $1 - x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$ ; (iv)  $1 + x, 1 + y, z$ ; (v)  $-x, -y, -\frac{1}{2} + z$ ; (vi)  $-x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$ .

- MALMSTEN, L. A. (1979). *Acta Cryst.* B35, 1702–1704.  
 MATKOVIĆ, B., RIBAR, B., ZELENKO, B. & PETERSON, S. W. (1966). *Acta Cryst.* 21, 719–725.  
 MICHELET, A., VIOSSAT, B., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1981). *Acta Cryst.* B37, 2171–2175.  
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3<sup>e</sup> éd., p. 514. Ithaca: Cornell Univ. Press.  
 RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* 7, 1362–1373.  
 ROZELL, W. J. & WOOD, J. S. (1977). *Inorg. Chem.* 16, 1827–1833.  
 RUDZINSKI, W., SHIRO, M. & FERNANDO, Q. (1975). *Anal. Chem.* 47, 1194–1196.  
 VALLARINO, L. M., GOEDKEN, V. L. & QUAGLIANO, J. V. (1972). *Inorg. Chem.* 11, 1466–1469.  
 VIOSSAT, B., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1981). *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1–2), pp. 69–73.  
 VIOSSAT, B., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1982). *Acta Cryst.* B38, 3075–3078.

*Acta Cryst.* (1984). C40, 28–30

## Structure of a Nine-Membered Palladacycloalkane, Bis[*dimethyl(phenyl)phosphine*]-3,3,6,6,9,9,13,13-octamethyl-*anti, syn, anti, syn*-11-palladapentacyclo[10.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>.0<sup>8,10</sup>]tridecane, C<sub>36</sub>H<sub>54</sub>P<sub>2</sub>Pd

BY HOLGER MICHAEL BÜCH AND CARL KRÜGER\*

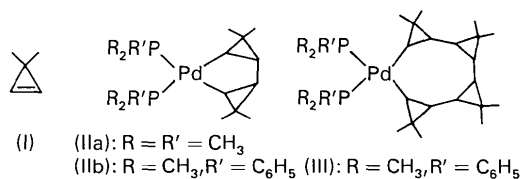
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Lembkestrasse 5, D-4330 Mülheim/Ruhr, Federal Republic of Germany

(Received 9 June 1983; accepted 9 August 1983)

**Abstract.**  $M_r = 654.8$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.236$  (2),  $b = 11.774$  (2),  $c = 14.682$  (2) Å,  $\alpha = 74.01$  (2),  $\beta = 86.92$  (2),  $\gamma = 75.59$  (2)°,  $V = 1808$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 1.203$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 0.611$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 692$ ,  $T = 293$  K. Final  $R = 0.031$  for 6282 unique observed X-ray diffractometer data. The nine-membered metallacycle contains a slightly distorted square-planar Pd atom coordinated by two phosphine ligands. The four cyclopropane rings impose steric rigidity on the ring, whose conformation resembles the all-*cis* boat conformation of 1,3,5,7-cyclononatetraene rather than the twisted-boat–chair and twisted-chair–boat forms calculated for cyclononane. There are no short intermolecular distances.

**Introduction.** Transition-metal-catalysed cyclo-oligomerizations of alkenes are known to proceed *via* metallacyclic intermediates and in some cases such complexes have been isolated (Stockis & Hoffmann, 1980). By subsequent thermolysis or substitution reactions of these species catalytic cycles have been simulated (Doyle, McMeeking & Binger, 1976; Binger & Doyle, 1978; Bezman, Bird, Frazer & Osborn, 1980). Oxidative couplings of alkenes with low-valent transition-metal complexes normally give five-membered metallacycles. Only for rhodium(I) and iridium(I) complexes (Cetinkaya, Binger & Krüger, 1982; Bezman *et al.*, 1980) has the isolation of seven- and eight-membered metallacycloalkanes been achieved. Unfortunately the use of rhodium(I) and iridium(I) complexes as catalysts for the cyclo-

oligomerization of alkenes is very limited. While iridium(I) complexes show no activity at all (Bezman *et al.*, 1980), rhodium(I) complexes only catalyse the oligomerization of 8,9,10-trinorbornadiene (Katz, Acton & Paul, 1969). In contrast, a number of activated alkenes are cyclo-oligomerized smoothly and selectively in the presence of palladium(0) complexes (Binger, Cetinkaya, Doyle, Germer & Schuchardt, 1979). In this context we were able to isolate five- and nine-membered palladacycloalkanes (II, III) by oxidative coupling of 3,3-dimethylcyclopropene (I) with latent palladium(0) complexes (Binger, Büch, Benn & Mynott, 1982). Compounds (II) and (III) underwent reductive elimination upon thermolysis to give the expected cyclodi- and cyclotetramers of (I).



To our knowledge, (III) is the first example of an isolable nine-membered metallacycloalkane. We performed a three-dimensional X-ray structure analysis in order to confirm the structure, which has been primarily derived from spectroscopic data. In addition, we wished to obtain information on the exact geometry of the molecule and to establish whether it is monomeric or dimeric in the crystalline state (magnesia- and zincacycloalkanes are known to be dimeric: Spek, Schat, Holtkamp, Blomberg & Bickelhaupt, 1977; Freijee, Seetz, Akkerman & Bickelhaupt, 1982).

\* To whom correspondence should be addressed.