

NEWKOME, G. R., FRONCZEK, F. R., GUPTA, V. K., PUCKETT, W. E., PANTALEO, D. C. & KIEFER, G. E. (1982). *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1782–1783.

NEWKOME, G. R., GUPTA, V. K., FRONCZEK, F. R. & TAYLOR, H. C. R. (1983). Eleventh International Conference on Organometallic Chemistry, Pine Mountain, Georgia, 10–14 October 1983, p. 51.

NEWKOME, G. R., GUPTA, V. K., TAYLOR, H. C. R. & FRONCZEK, F. R. (1984). *Organometallics*. Submitted.

NEWKOME, G. R., SAUER, J. D. & McCLURE, G. L. (1973). *Tetrahedron Lett.* pp. 1599–1602.

SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 1355–1357

Structure de (Diméthyl-5,5 Tétraphényl-1,2,8,9 Tétraaza-3,4,6,7 Nonatétraène-1,3,6,8 Diolato-1,9-*O,O',N,N'*)nickel(II), Ni(C₃₁H₂₆N₄O₂)

PAR F. ABRAHAM, J. M. CAPON, G. NOWOGROCKI ET S. SUEUR

Equipe de Cristallographie et Physicochimie du Solide, ERA-CNRS 1004, Université de Valenciennes et Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, BP 108, 59652 Villeneuve d'Ascq CEDEX, France

ET C. BRÉMARD

LASIR, CNRS, Université de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq CEDEX, France

(Reçu le 5 janvier 1984, accepté le 25 avril 1984)

Abstract. $M_r = 545.3$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 12.63$ (1), $b = 13.00$ (2), $c = 19.44$ (2) Å, $\beta = 121.47$ (8)°, $V = 2723$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.31$ (3), $D_x = 1.33$ g cm⁻³, $Mo K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 7.49$ cm⁻¹, $F(000) = 1128$, room temperature, $R = 0.042$, $R_w = 0.043$ for 1947 unique diffractometer data. The macrocycle is coordinated to the Ni atom as a tetradentate ligand with a *cis* N₂O₂ donor in a nearly square-planar geometry. The Ni atom is displaced 0.024 (1) Å from the N₂O₂ mean plane. The atoms of the five-membered monoaza and triaza chelate rings and the six-membered diazachelate ring adopt a nearly coplanar conformation.

Introduction. La réaction template entre le benzilmonohydrazone et l'acétone en présence d'ions Ni²⁺ conduit à la formation d'un complexe macrocyclique (Kerwin & Melson, 1972) noté NiMMK. Les auteurs ont tenté d'élucider les mécanismes réactionnels qui conduisent à la formation *in situ* d'un tel macrocycle (Bonfoey & Melson, 1975). La réactivité des groupements carbonyles du macrocycle vis à vis d'amines a également été étudiée (Melson, 1974; Kerwin & Melson, 1973; Funke & Melson, 1975; Nafisi-Movaghar & Melson, 1975; Shalhoub, Reider & Melson, 1982). Les hypothèses structurales découlent d'études spectroscopiques infrarouge et RMN ¹H (Melson, 1974) mais aucune structure radiocristallographique permettant d'établir définitivement la structure moléculaire des composés n'existe actuellement, ni pour NiMMK, ni pour les dérivés issus de sa condensation avec les amines. Or, la

condensation entre des complexes carbonyles et des hydrazones est une voie d'accès à des composés polymétalliques.

Partie expérimentale. Synthèses de NiMMK réalisées suivant la méthode de Kerwin & Melson (1972) conduisent systématiquement à des cristaux maclés inutilisables pour une étude radiocristallographique. Cristaux de bonne qualité obtenus en maintenant le mélange réactionnel: benzilmonohydrazone, acétone, acétate de nickel, dans l'éthanol à 273 K pendant environ 6 mois; microanalyse C,N,H et résultats spectroscopiques identiques à ceux effectués sur les cristaux maclés. Paramètres de maille à partir de 25 réflexions, cristal prismatique, 0,110 × 0,190 × 0,235 mm, masse volumique mesurée par flottation, diffractomètre Philips PW 1100, 4004 réflexions avec $2 < \theta < 23^\circ$, $-12 \leq h \leq 0$, $0 \leq k \leq 14$, $-17 \leq l \leq 17$, dont 2052 avec $I > 3\sigma(I)$, 1947 réflexions indépendantes, 3 réflexions de référence (113, $\bar{3}\bar{1}2$, $\bar{3}12$), mesurées toutes les deux heures sans variation significative d'intensité; correction de Lorentz-polarisation, pas de correction d'absorption; position de l'atome de nickel déduite de la fonction de Patterson, positions des atomes non-hydrogène déduites d'affinements et synthèses de Fourier différences successives; affinement par moindres carrés (basé sur F), matrice entière *SFLS5* (Prewitt, 1966); paramètres affinés x, y, z, β_{ij} ; H localisés par synthèse de Fourier différence, B fixés à B_{eq} des atomes de carbone auxquels ils sont reliés; cycles alternés: affinement x, y, z, β_{ij} des atomes

Tableau 1. Coordonnées ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes
$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
Ni	2325 (1)	305 (1)	1391 (1)	3,63 (4)
O(2)	2742 (4)	1697 (3)	1440 (3)	4,0 (2)
C(3)	3069 (6)	2089 (5)	2143 (4)	3,6 (3)
C(4)	3005 (6)	1492 (5)	2708 (4)	3,4 (3)
N(5)	2649 (5)	499 (4)	2412 (3)	3,8 (2)
N(6)	2550 (4)	-212 (2)	2808 (3)	4,4 (3)
C(7)	2161 (7)	-1189 (5)	2351 (4)	3,9 (3)
N(8)	2038 (5)	-979 (4)	1553 (3)	4,2 (3)
N(9)	1812 (5)	-1779 (4)	1119 (3)	4,1 (2)
C(10)	1733 (6)	-1698 (5)	386 (4)	3,5 (3)
C(11)	1797 (6)	-793 (5)	39 (4)	3,5 (3)
O(12)	2038 (4)	100 (3)	383 (3)	4,2 (2)
C(13)	900 (7)	-1492 (6)	2214 (4)	5,0 (3)
C(14)	3177 (7)	-1974 (5)	2826 (4)	5,0 (3)
C(15)	3521 (7)	3165 (5)	2266 (4)	3,5 (3)
C(16)	3041 (7)	3832 (6)	1612 (4)	5,0 (3)
C(17)	3463 (8)	4827 (7)	1713 (5)	6,0 (4)
C(18)	4401 (8)	5161 (6)	2460 (6)	5,5 (3)
C(19)	4887 (7)	4528 (6)	3108 (5)	5,1 (3)
C(20)	4471 (6)	3511 (6)	3031 (4)	4,2 (3)
C(21)	3223 (6)	1781 (5)	3513 (4)	3,3 (2)
C(22)	2489 (7)	2510 (5)	3579 (5)	4,8 (3)
C(23)	2666 (9)	2761 (6)	4328 (6)	6,2 (3)
C(24)	3542 (9)	2263 (7)	4998 (6)	6,5 (4)
C(25)	4279 (8)	1536 (6)	4952 (4)	5,8 (4)
C(26)	4118 (7)	1283 (5)	4206 (4)	4,8 (3)
C(27)	1564 (6)	-2722 (5)	-6 (4)	3,7 (3)
C(28)	554 (8)	-3330 (7)	-219 (5)	6,7 (4)
C(29)	461 (9)	-4298 (7)	-569 (6)	7,8 (5)
C(30)	1349 (9)	-4634 (7)	-697 (5)	6,2 (3)
C(31)	2348 (9)	-4045 (6)	-489 (5)	5,7 (3)
C(32)	2469 (7)	-3090 (5)	-141 (4)	4,6 (3)
C(33)	1621 (7)	-775 (5)	-784 (4)	3,7 (3)
C(34)	524 (7)	-1150 (5)	-1447 (4)	4,5 (3)
C(35)	348 (8)	-1073 (6)	-2217 (4)	5,5 (4)
C(36)	1255 (9)	-656 (6)	-2305 (5)	6,0 (4)
C(37)	2318 (9)	-302 (7)	-1669 (6)	7,1 (4)
C(38)	2514 (7)	-351 (6)	-893 (5)	5,7 (3)

non-hydrogène, affinement x , y , z des atomes H; $R = 0,042$, $R_w = 0,043$, $w = 1$ pour toutes les réflexions; $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,4$; série différence finale: $-0,32 < \Delta\rho < 0,34 \text{ e \AA}^{-3}$; facteurs de diffusion (Cromer & Waber, 1965), corrigés de la dispersion anormale (Cromer & Liberman, 1970).*

Discussion. Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau 1, les distances et angles interatomiques dans le Tableau 2. La Fig. 1 représente une vue de la molécule.

L'atome de nickel est en coordination plan carré par deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène en position *cis*. L'atome de nickel est légèrement à l'extérieur du plan formé par ces quatre atomes N₂O₂ [0,024 (1) Å]. Les atomes constituant les cycles chélatés sont presque coplanaires [l'écart au plan moyen le plus important est de 0,103 (8) Å pour l'atome C(10)]. Les atomes d'azote sont inclus dans des cycles chélatés

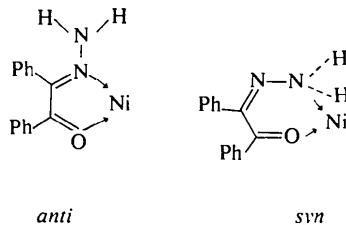
* Les listes des facteurs de structure, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des coefficients d'agitation thermique anisotrope et équations des plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39440: 18 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles significatifs (°)

Ni(1)—O(2)	1,874 (4)	C(17)—C(18)	1,381 (11)
Ni(1)—O(12)	1,816 (5)	C(18)—C(19)	1,354 (12)
Ni(1)—N(5)	1,823 (7)	C(19)—C(20)	1,401 (11)
Ni(1)—N(8)	1,771 (6)	C(20)—C(15)	1,410 (8)
O(2)—C(3)	1,306 (9)	C(21)—C(22)	1,379 (12)
C(3)—C(4)	1,382 (12)	C(22)—C(23)	1,391 (15)
C(3)—C(15)	1,483 (9)	C(23)—C(24)	1,355 (12)
C(4)—N(5)	1,389 (8)	C(24)—C(25)	1,363 (16)
C(4)—C(21)	1,487 (11)	C(25)—C(26)	1,395 (13)
N(5)—N(6)	1,252 (9)	C(26)—C(21)	1,386 (8)
N(6)—C(7)	1,481 (9)	C(27)—C(28)	1,369 (12)
C(7)—C(13)	1,524 (13)	C(28)—C(29)	1,407 (14)
C(7)—C(14)	1,518 (10)	C(29)—C(30)	1,342 (19)
C(7)—N(8)	1,501 (11)	C(30)—C(31)	1,345 (15)
N(8)—N(9)	1,274 (8)	C(31)—C(32)	1,384 (11)
N(9)—C(10)	1,379 (11)	C(32)—C(27)	1,385 (13)
C(10)—C(11)	1,380 (10)	C(33)—C(34)	1,398 (8)
C(10)—C(27)	1,493 (9)	C(34)—C(35)	1,398 (13)
C(11)—O(12)	1,295 (8)	C(35)—C(36)	1,356 (17)
C(11)—C(33)	1,498 (12)	C(36)—C(37)	1,346 (12)
C(15)—C(16)	1,390 (10)	C(37)—C(38)	1,395 (15)
C(16)—C(17)	1,374 (12)	C(38)—C(33)	1,367 (14)
N(8)—Ni(1)—O(12)	96,3 (5)	N(6)—C(7)—N(8)	106,7 (9)
N(8)—Ni(1)—N(5)	83,6 (4)	N(6)—C(7)—C(13)	108,3 (10)
N(5)—Ni(1)—O(2)	85,0 (4)	N(6)—C(7)—C(14)	107,6 (9)
O(2)—Ni(1)—O(12)	95,1 (4)	C(13)—C(7)—C(14)	114,0 (12)
Ni(1)—O(2)—C(3)	111,0 (7)	C(13)—C(7)—N(8)	109,4 (12)
O(2)—C(3)—C(4)	119,6 (14)	C(14)—C(7)—N(8)	110,5 (10)
O(2)—C(3)—C(15)	115,0 (10)	Ni(1)—N(8)—N(9)	130,4 (10)
C(15)—C(3)—C(4)	125,4 (15)	C(7)—N(8)—N(9)	113,7 (12)
C(3)—C(4)—N(5)	109,4 (11)	C(7)—N(8)—Ni(1)	115,8 (9)
C(3)—C(4)—C(21)	129,7 (18)	N(9)—C(10)—C(11)	125,3 (15)
C(21)—C(4)—N(5)	120,9 (12)	N(9)—C(10)—C(27)	111,9 (11)
C(4)—N(5)—Ni(1)	114,9 (8)	C(11)—C(10)—C(27)	122,7 (13)
C(4)—N(5)—N(6)	123,1 (13)	C(10)—C(11)—O(12)	124,9 (13)
N(6)—N(5)—Ni(1)	122,0 (10)	C(10)—C(11)—C(33)	121,5 (15)
N(5)—N(6)—C(7)	111,9 (10)	C(33)—C(11)—O(12)	113,6 (12)
N(8)—N(9)—C(10)	119,5 (13)	C(11)—O(12)—Ni(1)	123,3 (9)

monoaza et triaza à cinq chaînons et dans un cycle chélate diaza à six chaînons. Les angles de coordination des cycles chélatés à cinq chaînons sont relativement faibles [O(2)—Ni—N(5) = 85,0 (4) et N(5)—Ni—N(8) = 83,6 (4)°] tandis que l'angle formé par le cycle à six chaînons est plus ouvert [N(8)—Ni—O(12) = 96,3 (5)°]; l'angle O(2)—Ni—O(12) est également ouvert [95,1 (4)°].

La formation du macrocycle à onze atomes par condensation entre les fonctions hydrazones et l'acétone est régie stériquement par la coordination du nickel(II) sur l'hydrazone (Peng, Gordon & Goedken, 1978). La possibilité d'une isomérisation *syn* et *anti* de l'hydrazone doit être considérée; la configuration *syn* formant un cycle chélate à cinq chaînons tandis que la configuration *anti* conduit au cycle chélate à six chaînons.



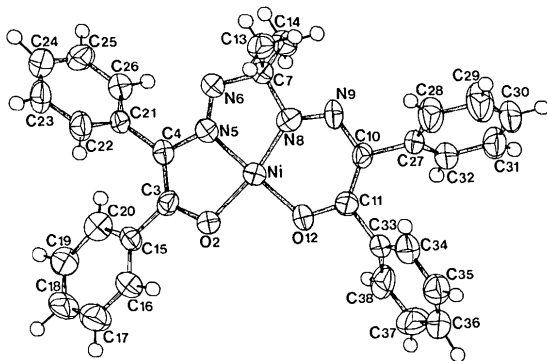


Fig. 1. Configuration de la molécule NiMMK.

Par rapport au plan moyen du macrocycle, les plans des groupements phényles sont inclinés de 34,6 (4), 59,0 (4), 62,5 (4) et 51,6 (4) $^{\circ}$ respectivement pour les groupes Ph1, Ph2, Ph3 et Ph4, ce qui limite la participation des phényles à la délocalisation électronique dans les cycles chélates. Les noyaux benzéniques sont peu perturbés, les distances C—C vont de 1,342 à 1,410 Å; les moyennes distances C—C valent 1,38 (1), 1,38 (1), 1,37 (1) et 1,38 (1) Å respectivement pour Ph1, Ph2, Ph3 et Ph4. Les distances C—H sont comprises entre 0,81 (9) et 1,03 (7) Å. Il n'existe pas de contacts intermoléculaires importants, la plus courte distance intermoléculaire est de 3,39 (1) Å entre deux atomes de carbone benzéniques, toutes les autres

distances sont supérieures à 3,5 Å. En outre, la distance entre atomes de nickel [5,586 (2) Å entre Ni reliés par le centre de symétrie] exclut toute interaction entre centres métalliques.

Des études radiocristallographiques sont en cours sur des composés homologues possédant des groupements moins encombrants que les phényles afin de vérifier, d'une part le mode de coordination et, d'autre part, la réactivité potentielle des fonctions carbonyles, la condensation de ces fonctions sur les hydrazones étant une voie d'accès à des entités polymétalliques polyaza.

Références

- BONFOEY, D. B. & MELSON, G. A. (1975). *Inorg. Chem.* **14**, 309–313.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 FUNKE, L. A. & MELSON, G. A. (1975). *Inorg. Chem.* **14**, 306–308.
 KERWIN, C. M. & MELSON, G. A. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 726–729.
 KERWIN, C. M. & MELSON, G. A. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 2410–2413.
 MELSON, G. A. (1974). *Inorg. Chem.* **13**, 994–996.
 NAFISI-MOVAGHAR, K. & MELSON, G. A. (1975). *Inorg. Chem.* **14**, 2013–2016.
 PENG, S. M., GORDON, G. C. & GOEDKEN, V. L. (1978). *Inorg. Chem.* **17**, 119–126.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 SHALHOUB, G. M., REIDER, C. A. & MELSON, G. A. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 1998–2002.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 1357–1359

Tribromo(triethylphosphine)gold(III), [AuBr₃{P(C₂H₅)₃}]

BY DRAKE S. EGGLESTON,*† DANIEL F. CHODOSH,† DAVID T. HILL‡ AND GERALD R. GIRARD‡

Smith Kline & French Laboratories, 1500 Spring Garden Street, PO Box 7929, Philadelphia, PA 19101, USA

(Received 16 February 1984; accepted 9 April 1984)

Abstract. $M_r = 554.9$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 7.871$ (3), $b = 14.171$ (5), $c = 11.734$ (3) Å, $\beta = 94.41$ (3) $^{\circ}$, $V = 1304.9$ Å³, $Z = 4$, D_m (floatation in CH₂I₂/C₃H₆I₂) = 2.80 (2), $D_x = 2.824$ g cm⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda(K\alpha_1) = 0.70926$, $\lambda(K\alpha_2) = 0.71354$ Å, $\mu = 204.34$ cm⁻¹, $F(000) = 1000$, $T = 293$ K, $R = 0.032$, $wR = 0.031$ for 1470 observations. The coordination environment of Au^{III} is square planar. An appreciable

lengthening of the gold–bromide bond *trans* to the phosphine is observed, with the Au–P bond length normal for this type of compound. The molecules exist as monomers and there are no unusually short intermolecular distances.

Introduction. The biological activity of gold compounds has attracted considerable interest over the past fifty years. In particular, the use of gold complexes in the treatment of rheumatoid arthritis has been studied extensively (Sadler, 1976; Shaw, 1978; Brown & Smith, 1980). The immunopharmacology of gold complexes

* Author to whom correspondence should be addressed.

† Department of Analytical, Physical and Structural Chemistry.

‡ Department of Medicinal Chemistry.