

Di- μ -bromo-bis[bis(2-methylpyridin)kupfer(I)], [CuBr(C₆H₇N)₂]₂

VON V. SCHRAMM UND A. PIERRE

Fachrichtungen Kristallographie und Anorganische Chemie, Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken, Bundesrepublik Deutschland

UND W. HILLER

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

(Eingegangen am 2. April 1984; angenommen am 9. August 1984)

Abstract. $M_r = 659.42$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 9.041(4)$, $b = 9.182(4)$, $c = 9.593(4)$ Å, $\alpha = 94.37(1)$, $\beta = 117.78(1)$, $\gamma = 108.59(2)^\circ$, $V = 643.4$ Å³, $Z = 1$, $D_x = 1.702$ g cm⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 47.529$ cm⁻¹, $F(000) = 328$, $T = 293$ K, $R = 0.036$ for 1456 reflexions with $|F_o| > 2\sigma(|F_o|)$. In the structure the Cu atoms have a distorted tetrahedral coordination geometry involving two terminal 2-methylpyridine ligands and two bridging Br atoms.

Einleitung. Die Addukte der Kupfer(I)halogenide mit N-Lewisbasen zeigen eine Vielfalt von Strukturvarianten (Campbell, Raston & White, 1977; Strähle, Hiller, Eitel & Oelkrug, 1980). Die Stöchiometrie Cu₂X₂L₄ war bisher jedoch nur bei Komplexen mit Arsinliganden bekannt (Gill, Mayerle, Welcker, Lewis, Ucko, Barton, Stowens & Lippard, 1976).

Experimentelles. Gelbliche, stäbchenförmige Kristalle 0,2 × 0,2 × 0,35 mm in eine Kapillare unter Argon abgefüllt. Einkristalldiffraktometer PW 1100, Mo $K\alpha$, Nb-Filter. Gitterkonstanten anhand von 18 genau zentrierten Reflexen im Bereich $6,6^\circ < \theta < 9,7^\circ$. Intensitätsmessung bis $\theta_{\max} = 22^\circ$, $\theta/2\theta$ scan, Schrittweite $\Delta\omega = (0,45 + 0,7\tan\theta)^\circ$; $h \pm 9$, $k \pm 9$, $l \pm 10$; zwei Kontrollreflexe alle 60 min, keine signifikante Änderung, 3131 Reflexe erfasst; Lorentz- und Polarisationskorrektur; nach der Mittelung ($R_{\text{int}} = 0,028$) verblieben 1568 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 1456 mit $|F_o| > 2\sigma(|F_o|)$ für die Verfeinerung. Lageparameter der Cu- und Br-Atome aus einer Pattersonsynthese, N- und C-Atomlagen aus Differenz-fouriersynthesen, H-Atompositionen berechnet und nur in die Strukturfaktorrechnung einbezogen. Die Verfeinerung des Strukturmodells mit anisotropen Temperaturparametern für die Cu-, Br-, N- und C-Atome führte zum endgültigen R -Wert von $R = 0,036$, $R_w = 0,040$ (145 Parameter), $S = 1,822$;

$\sum w(\Delta F)^2$ minimalisiert; $w = 1/\sigma_F^2$; $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,049$; $\Delta\rho < 10,541$ e Å⁻³. Die Atomformfaktoren entstammen den *International Tables for X-ray Crystallography* (Cromer & Waber, 1974). Alle Rechnungen wurden mit Hilfe des Programmsystems *SHELX76* (Sheldrick, 1976) in den Rechenzentren der Universität des Saarlandes und der Universität Tübingen durchgeführt.

Diskussion. Die Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter finden sich in Tabelle 1, Bindungsabstände und -winkel in Tabelle 2.* Fig. 1 zeigt die Molekülstruktur des Komplexes.

Die Struktur der Verbindung enthält isolierte, nahezu planare Cu₂Br₂-Einheiten, in denen die Cu-Atome tetraedrisch von je zwei überbrückenden Br-Atomen und zwei terminalen Methylpyridin-Liganden umgeben sind. Dimere Kupfer(I)halogenid-Komplexe der Zusammensetzung L₂CuX waren bisher nur bei $\{(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{As}\}_2\text{CuCl}_2$ (Gill, Mayerle, Welcker, Lewis, Ucko, Barton, Stowens & Lippard, 1976) und $[(\text{Chinolin})_2\text{CuI}]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Hiller, 1984) bekannt. Die Cu–N- und Cu–Br-Abstände entsprechen den Erwartungswerten. Interessanter Aspekt der Cu^I-Komplexe sind die Cu···Cu-Abstände. Im vorliegenden Fall beträgt diese Distanz 3,3491(6) Å. Bei diesen vergleichsweise langen Abständen ist jedoch davon auszugehen, dass keine Metall–Metall-Wechselwirkungen vorliegen (Mehrotra & Hoffmann, 1978).

Wir danken Herrn Prof. Dr G. M. Sheldrick für hilfreiche Diskussionen.

* Listen der Strukturparameter und anisotropen Temperaturparameter und die Geometrie der Methylpyridin-Ringe sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39684: 6 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter (\AA^2) (Standardabweichungen in Klammern)

$$U_{\text{äq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$$

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Br	0,54083 (6)	0,84124 (5)	0,62625 (5)	0,049 (1)
Cu	0,30278 (8)	0,85784 (7)	0,34875 (7)	0,063 (1)
N(11)	0,0793 (5)	0,8119 (5)	0,3670 (5)	0,044 (2)
C(12)	0,0546 (7)	0,8584 (6)	0,2830 (6)	0,047 (3)
C(13)	0,1948 (8)	0,8358 (9)	0,3147 (9)	0,066 (4)
C(14)	0,201 (1)	0,761 (1)	0,4305 (9)	0,076 (4)
C(15)	0,0700 (9)	0,708 (1)	0,5122 (8)	0,075 (4)
C(16)	0,0694 (8)	0,7367 (7)	0,4807 (6)	0,058 (4)
C(17)	0,0461 (9)	0,936 (1)	0,1523 (9)	0,071 (4)
N(21)	0,3028 (5)	0,7431 (5)	0,1577 (5)	0,045 (2)
C(22)	0,2806 (7)	0,5910 (6)	0,1278 (6)	0,044 (3)
C(23)	0,2939 (9)	0,5231 (8)	0,0022 (7)	0,063 (4)
C(24)	0,3261 (9)	0,6146 (8)	0,0978 (7)	0,068 (4)
C(25)	0,3438 (8)	0,7656 (9)	0,0688 (7)	0,060 (4)
C(26)	0,3327 (7)	0,8278 (8)	0,0589 (6)	0,053 (3)
C(27)	0,239 (1)	0,4961 (9)	0,235 (1)	0,086 (5)

Tabelle 2. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$)

Die mit ' gekennzeichneten Atome befinden sich auf den symmetrie-äquivalenten Positionen $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$. Die Geometrie der 2-Methylpyridin-Ringe entspricht den Erwartungswerten, die Werte sind deshalb an dieser Stelle nicht aufgeführt.

Cu—Br	2,5831 (7)	Cu—Br—Cu'	80,4 (1)
Cu—Br'	2,6045 (7)	Br—Cu—Br'	99,6 (1)
Cu—N(11)	2,022 (5)	Br—Cu—N(11)	103,4 (1)
Cu—N(21)	2,043 (5)	Br—Cu—N(21)	111,9 (1)
Cu...Cu'	3,3491 (6)	Br'—Cu—N(11)	111,5 (1)
Br...Br'	3,962 (1)	Br'—Cu—N(21)	103,7 (1)

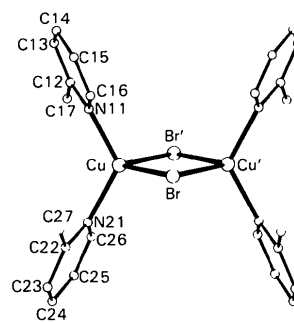


Fig. 1. Darstellung der Struktur und Atombezeichnung.

Literatur

- CAMPBELL, J. A., RASTON, C. L. & WHITE, A. H. (1977). *Aust. J. Chem.* **30**, 1937–1945.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Bd. IV, Tabelle 2.2B. Birmingham: Kynoch Press.
- GILL, J. T., MAYERLE, J.-J., WELCKER, P. S., LEWIS, D. F., UCKO, D. A., BARTON, D. J., STOWENS, D. & LIPPARD, S. J. (1976). *Inorg. Chem.* **15**, 1155–1168.
- HILLER, W. (1984). *Z. Naturforsch.* Im Druck.
- MEHROTRA, P. K. & HOFFMANN, R. (1978). *Inorg. Chem.* **17**, 2187–2189.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme für die Strukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.
- STRÄHLE, J., HILLER, W., EITEL, E. & OELKRUG, D. (1980). *Z. Kristallogr.* **153**, 277–284.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 1841–1843

Structure of (3RS)-4,4-Dimethyl-1-pentyn-3-yl (SR)-Methanesulfinate, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$

BY B. KOJIĆ-PRODIĆ* AND A. L. SPEK†

Vakgroep Algemene Chemie, afdeling Kristal- en Structuurchemie, Universiteit van Utrecht, Padualaan 8, 3508 TB Utrecht, The Netherlands

AND P. WIJKENS, G. TADEMA, C. J. ELSEVIER AND P. VERMEER

Organisch Chemisch Laboratorium van de Rijksuniversiteit, Croesestraat 79, 3522 AD Utrecht, The Netherlands

(Received 12 April 1984; accepted 30 May 1984)

Abstract. $M_r = 174.26$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 6.0341$ (5), $b = 11.8316$ (6), $c = 14.410$ (1) \AA , $\beta = 93.88$ (1) $^\circ$, $Z = 4$, $U = 1026.4$ (1) \AA^3 , $D_x = 1.128$ g cm^{-3} , $\mu(\text{Cu K}\alpha) = 23.5$ cm^{-1} , $T = 295$ K,

$\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.5418$ \AA , $F(000) = 376$, $R = 0.038$ for 1433 reflections [$I > 2.5\sigma(I)$]. Crystals of the title compound are found to contain a racemic mixture of the (3R, SS) and (3S, SR) enantiomers. The dimethylpentynyl moiety exhibits a staggered conformation about the C(2)—C(5) bond. Molecular packing is realized through short contacts involving sulfoxo and terminal ethynyl H atoms with $\text{O}(1)\cdots\text{H}(4) = 2.28$ (1) \AA .

* Permanent address: Rudjer Bošković Institute, Zagreb, Yugoslavia.

† Author to whom correspondence should be addressed.