

## Un Complexe Dinucléaire du Cuivre(II) à Structure Polymère en Feuillet: le *catena*-Poly{ $\mu$ -[tétrakis(carboxyméthyl)-*N,N,N',N'* cystaminato(4—)]-bis[aquacuire(II)] tétrahydraté}\*

PAR NGUYEN-HUY DUNG

*Laboratoire de Chimie Minérale et Structurale, UER de Sciences Pharmaceutiques, 1 rue Vaubénard, 14032 Caen CEDEX, France*

B. VIOSSAT

*Laboratoire de Chimie Générale, UER de Médecine et de Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes, 86034 Poitiers, France*

A. BUSNOT

*Laboratoire de Chimie Minérale et Bioinorganique, UER de Sciences, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France*

ET J. M. GONZALEZ-PEREZ ET J. NICLOS-GUTIERREZ

*Departamento de Química Inorgánica Farmaceutica, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, Espagne*

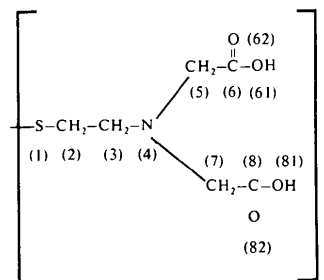
(Reçu le 3 juin 1985, accepté le 29 juillet 1985)

**Abstract.**  $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2)(\text{H}_2\text{O})_2].4\text{H}_2\text{O}\}_n$ ,  $M_r = 615.6$ , monoclinic,  $C2$ ,  $a = 19.479$  (3),  $b = 7.194$  (1),  $c = 8.489$  (2) Å,  $\beta = 111.43$  (2)°,  $Z = 2$ ,  $V = 1107.3$  (7) Å<sup>3</sup>,  $D_m = 1.82$ ,  $D_x = 1.84$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 2.241$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 632$ ,  $T = 294$  K, final  $R = 0.036$  for 1019 independent observed reflections. One N and two O atoms [from the same bis(carboxymethyl)amino moiety] and one O atom (from one water molecule) approximately define for each Cu the square base of a distorted octahedral environment which is achieved by longer *trans* axial bonds to one S atom (from a disulfide group) and to one O atom (from an adjacent ligand). Each ligand molecule chelates two Cu atoms and is also bonded *via* a bidentate carboxylate group to two others, thus forming layers linked to each other by water in a hydrogen-bonded network.

**Introduction.** Divers amino acides soufrés forment avec le cuivre des complexes présentant un intérêt biologique et thérapeutique; par exemple, le glutathion oxydé Cu<sup>II</sup>, impliqué dans l'arthrite rhumatoïde (Michelsoni, May & Williams, 1978), ou la D-pénicillamine, chélateur du cuivre dans la maladie de Wilson. La recherche de relations entre structure et activité conduit à la détermination de structures cristallines de complexes du cuivre avec le disulfure de D-pénicillamine (Thich, Mastropaolo, Potenza & Schugar, 1974), avec

la D-pénicillamine (Birker & Freeman, 1977) et avec le glutathion oxydé (Miyoshi, Sugiura, Ishizu, Iitaka & Nakamura, 1980).

Dans le cadre de ces recherches, nous décrivons la structure cristalline d'un complexe de cuivre(II) avec l'acide tétrakis(carboxyméthyl)-*N,N,N',N'* cystamine, H<sub>4</sub>L, de formule:



La présence dans ce ligand de différents atomes d'oxygène et d'azote ainsi que l'existence du pont disulfure, permet d'envisager la possibilité de nombreux sites de coordination.

Le complexe étudié s'obtient par réaction d'un sel soluble de cuivre(II) avec le sel potassique du ligand K<sub>4</sub>L, en solution aqueuse diluée ( $5 \times 10^{-3}$  mol<sup>-1</sup>). Après purification, le composé est recristallisé dans l'eau chaude. Le même complexe peut être obtenu par réaction de cuivre métallique en poudre et une solution d'acide H<sub>4</sub>L en présence d'oxygène. L'analyse élémentaire (Cu, C, H, N et S) du composé correspond à la

\* Cystamine est dithio-2,2' bis(éthylamine).

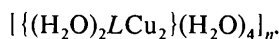
formule empirique  $\text{Cu}_2\text{L} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . D'autres détails de la préparation et de la caractérisation de ce nouveau complexe seront donnés ultérieurement.

**Partie expérimentale.** Masse volumique mesurée par flottaison; dimensions du cristal  $125 \times 150 \times 200 \mu\text{m}$ ; maille déterminée à partir de 25 réflexions; rayonnement  $\text{Mo K}\alpha$  ( $4,5^\circ < \theta < 18,1^\circ$ ); diffractomètre automatique CAD-4 Nonius; balayage  $\omega-2\theta$  d'amplitude  $s(\circ) = 0,90 + 0,35 \text{tg}\theta$ ;  $0 < 2\theta < 26^\circ$ ;  $-24 \leq h \leq 24$ ;  $0 \leq k \leq 8$ ;  $0 \leq l \leq 10$ . Aucune correction d'absorption. Réflexions de contrôle des intensités 422, 400, 403;  $\sigma(I)/I_{\text{moyen}} = 0,005$ . Nombre de réflexions indépendantes mesurées: 1177. Nombre de réflexions répondant au critère  $I > 3\sigma(I)$ : 1019. Résolution de la structure: méthode de l'atome lourd. Les conditions d'extinction systématique conduisent à trois groupes d'espace  $C2/m$ ,  $Cm$  et  $C2$ . La distribution statistique des facteurs de structure normalisés amène à rejeter le groupe centrosymétrique  $C2/m$ . De plus, le calcul de la fonction de Patterson tridimensionnelle  $P(U,V,W)$  montre que les pics intenses sont localisés exclusivement en des plans  $(U,0,W)$ , ce qui permet d'exclure le groupe  $Cm$ . Affinement de la structure basé sur les  $F$  et réalisé avec le programme à matrice complète de Busing (1971). Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), corrigés de  $f'$  et  $f''$ . Positions des atomes d'hydrogène liés aux différentes chaînes du ligand calculées avec le programme *FINDH* (Raymond, Corfield & Ibers, 1968); autres atomes d'hydrogène: essais de localisation grâce à la série de Fourier des différences ( $F_o - F_c$ ). Cependant, la moitié des atomes d'hydrogène des trois molécules d'eau n'a pu être localisée. Paramètres affinés:  $x, y, z$  et  $\beta_{ij}$  des atomes non-hydrogène.  $R = 0,036$ ;  $wR = 0,042$ ;  $w_F = 1/\sigma^2(F)$ ;  $S = 1,58$ . Valeur maximale de  $\Delta/\sigma = 0,009$ . Valeurs maximale et minimale de la densité électronique dans la série de Fourier finale des  $\Delta F$ : 0,12 et  $-0,14 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ . Calcul des distances, des angles valentiels: programme *ORFFE3* (Busing, Martin & Levy, 1971). Distances des atomes aux plans moyens: programme *NRC* (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966). Les Figs. 1 et 2 ont été réalisées avec le programme *ORTEP* (Johnson, 1965).

**Discussion.** Les coordonnées des atomes et les facteurs d'agitation thermique  $B$  équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1.\*

\* Les listes des facteurs de structure, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des paramètres thermiques anisotropes, des longueurs des liaisons hydrogène et principales distances de van der Waals, des équations des plans moyens et des distances des atomes aux plans ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42411: 11 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.

La résolution de la structure a révélé que le ligand  $L$  conserve l'axe binaire de la maille comme axe de symétrie propre à la molécule. La structure du composé étudié peut être représentée par la formule:



Les distances interatomiques et les angles valentiels sont indiqués dans le Tableau 2.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques relatives avec écarts-type et facteurs de température équivalents*

	$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$			$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
	$x$	$y$	$z$	
Cu	0,12172 (6)	$\frac{1}{2}$	0,0194 (1)	1,91 (3)
S(1)	0,0318 (1)	0,1978 (4)	-0,0727 (3)	2,14 (7)
C(2)	0,1084 (6)	0,062 (1)	0,060 (1)	2,5 (3)
C(3)	0,1547 (5)	0,160 (1)	0,224 (1)	2,1 (3)
N(4)	0,1913 (4)	0,335 (1)	0,201 (1)	1,7 (2)
C(5)	0,2536 (6)	0,299 (2)	0,145 (1)	2,0 (3)
C(6)	0,2284 (5)	0,306 (1)	-0,050 (1)	1,9 (3)
O(61)	0,2690 (4)	0,239 (1)	-0,116 (1)	2,7 (3)
O(62)	0,1689 (4)	0,391 (1)	-0,1272 (8)	2,0 (2)
C(7)	0,2110 (5)	0,450 (1)	0,357 (1)	1,9 (2)
C(8)	0,1479 (5)	0,576 (1)	0,350 (1)	2,0 (3)
O(81)	0,1522 (4)	0,658 (1)	0,4804 (9)	3,4 (2)
O(82)	0,0948 (4)	0,596 (1)	0,2066 (8)	2,2 (2)
OW(1)	0,0514 (4)	0,660 (1)	-0,1495 (8)	2,7 (2)
OW(2)	0,0720 (4)	0,869 (1)	0,6037 (9)	2,9 (2)
OW(3)	0,0799 (5)	0,251 (1)	-0,456 (1)	4,8 (4)

Tableau 2. *Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°), avec écarts-type en parenthèses*

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

Environnement de l'atome de cuivre			
Cu—OW(1)	1,956 (7)	Cu—O(61 <sup>i</sup> )	2,621 (8)
Cu—O(62)	1,963 (6)	Cu—S(1)	2,721 (3)
Cu—O(82)	1,972 (6)	Cu—Cu <sup>ii</sup>	4,632 (2)
Cu—N(4)	2,024 (8)	Cu—Cu <sup>i</sup>	6,263 (2)
OW(1)—Cu—O(62)	97,8 (3)	O(62)—Cu—S(1)	84,2 (2)
OW(1)—Cu—O(82)	93,6 (3)	O(82)—Cu—N(4)	84,0 (3)
OW(1)—Cu—N(4)	177,3 (3)	O(82)—Cu—O(61 <sup>i</sup> )	86,7 (3)
OW(1)—Cu—O(61 <sup>i</sup> )	96,6 (3)	O(82)—Cu—S(1)	100,3 (2)
OW(1)—Cu—S(1)	93,2 (2)	N(4)—Cu—O(61 <sup>i</sup> )	84,5 (3)
O(62)—Cu—O(82)	167,5 (3)	N(4)—Cu—S(1)	86,0 (2)
O(62)—Cu—N(4)	84,7 (3)	O(61 <sup>i</sup> )—Cu—S(1)	167,6 (2)
O(62)—Cu—O(61 <sup>i</sup> )	87,0 (3)		
Cu—O(62)—C(6)	114,8 (6)	Cu—N(4)—C(3)	112,1 (5)
Cu—O(82)—C(8)	111,3 (6)	Cu—N(4)—C(5)	105,1 (6)
Cu—O(61 <sup>i</sup> )—C(6 <sup>i</sup> )	134,4 (7)	Cu—N(4)—C(7)	103,3 (5)
Cu—S(1)—S(1 <sup>iii</sup> )	107,2 (1)		
Ligand			
S(1)—S(1 <sup>iii</sup> )	2,043 (5)	C(5)—C(6)	1,55 (1)
S(1)—C(2)	1,80 (1)	C(6)—O(61)	1,23 (1)
C(2)—C(3)	1,53 (1)	C(6)—O(62)	1,26 (1)
C(3)—N(4)	1,49 (1)	C(7)—C(8)	1,51 (1)
N(4)—C(5)	1,47 (1)	C(8)—O(81)	1,23 (1)
N(4)—C(7)	1,49 (1)	C(8)—O(82)	1,29 (1)
C(2)—S(1)—S(1 <sup>iii</sup> )	99,7 (3)	O(61)—C(6)—O(62)	125,2 (9)
C(3)—C(2)—S(1)	113,6 (7)	O(61)—C(6)—C(5)	118,3 (9)
N(4)—C(3)—C(2)	114,8 (8)	O(62)—C(6)—C(5)	116,3 (9)
C(3)—N(4)—C(5)	112,6 (8)	N(4)—C(7)—C(8)	111,0 (7)
C(5)—N(4)—C(7)	113,9 (8)	O(81)—C(8)—O(82)	124,3 (9)
C(3)—N(4)—C(7)	109,4 (7)	O(81)—C(8)—C(7)	117,8 (8)
N(4)—C(5)—C(6)	111,1 (8)	O(82)—C(8)—C(7)	117,9 (8)

La Fig. 1 représente une vue stéréoscopique de l'environnement des atomes de cuivre. Celui-ci est lié à quatre atomes d'oxygène, un atome d'azote et un atome de soufre qui forment un octaèdre très irrégulier. L'atome d'oxygène OW(1) d'une molécule d'eau, deux atomes d'oxygène O(62) et O(82) (appartenant aux deux groupements *N*-carboxyméthyl) et l'atome d'azote N(4) d'une même demi-molécule de ligand *L* constituent la base carrée déformée. L'atome de cuivre se trouve situé à une distance de 0,037 (1) Å du plan moyen *P*(1) défini par les quatre atomes. La distance Cu—OW(1) est la plus courte. Il est exceptionnel que le cuivre soit lié à une molécule d'eau par une liaison aussi forte. On rencontre une valeur identique dans le tétraaquabis(*O*-sulfobenzoïmide)cuivre(II) dihydraté (Haider, Malik, Ahmed, Hess, Riffel & Hursthouse, 1983). La molécule d'eau H<sub>2</sub>O(OW1) reste donc fortement attachée à l'ion métallique central comme le confirme une analyse thermique différentielle: en effet, entre 313 et 373 K, le composé peut perdre deux des six molécules d'eau pour former un nouveau complexe de formule brute Cu<sub>2</sub>L<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, qui est stable jusqu'à 443 K. Les autres distances Cu—N et Cu—O sont conformes à celles observées autour de l'atome de cuivre dans le complexe bis[(disulfure de *D*-pénicillamine)cuivre(II)] nonahydraté, en abrégé [Cu<sup>II</sup>(*D*-pds)]<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O (Thich *et al.*, 1974).

Les positions apicales de l'octaèdre sont occupées par l'atome de soufre S(1) appartenant à la même demi-molécule de ligand *L* déjà citée d'une part et par l'atome d'oxygène O(61<sup>1</sup>) d'une autre molécule *L* d'autre part. Les distances axiales Cu—S(1) et Cu—O(61<sup>1</sup>) sont beaucoup plus longues que les distances équatoriales observées dans l'octaèdre (Tableau 2). Les distances des atomes S(1) et O(61<sup>1</sup>) au plan moyen *P*(1) valent alors respectivement -2,571 (8) et 2,727 (3) Å. Par ailleurs, les angles entre la normale à *P*(1) et les directions Cu—S(1) et Cu—O(61<sup>1</sup>) valent respectivement 8,65 et 6,25°. La Fig. 2 montre que les octaèdres autour de l'atome de cuivre, qui se déduisent par l'axe binaire, sont liés par des ponts disulfure dont la distance correspond à une liaison de covalence normale. Ce type de coordination se retrouve dans le composé [Cu<sup>II</sup>(*D*-pds)]<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O (Thich *et al.*, 1974) où l'atome de cuivre

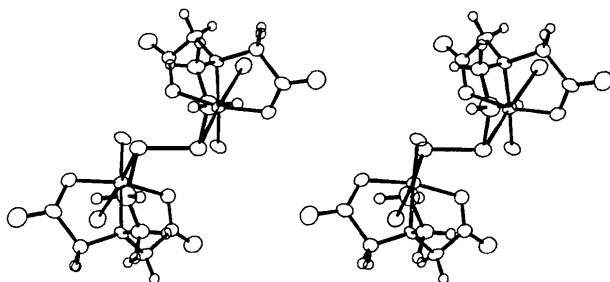


Fig. 1. Vue stéréoscopique de l'environnement de l'atome de cuivre.

est situé au centre d'un octaèdre très déformé: il est lié d'une part à deux atomes d'oxygène et deux atomes d'azote d'un même ligand pds et situés dans un plan équatorial et, d'autre part, à un atome d'oxygène d'une molécule d'eau, la distance Cu—OW (2,48 Å) étant alors plus longue que celles observées dans le plan équatorial (1,94 à 2,05 Å). Quant à l'atome de soufre qui pourrait jouer le rôle d'un sixième coordinaat dans le composé [Cu<sup>II</sup>(*D*-pds)]<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O, les distances Cu—S (moyenne 3,10 ± 0,04 Å) sont telles qu'elles impliquent une interaction beaucoup plus faible que dans le composé étudié ici, où la distance homologue est nettement plus courte (Tableau 2). Dans le composé [Cu<sup>II</sup>(*D*-pds)]<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O, l'environnement de l'atome de cuivre correspond donc davantage à une coordination 4 + 1, où le métal est au centre d'une pyramide déformée à base carrée. Quant au ligand *L*, si la longueur de liaison S—S est très proche de celles observées dans le composé [Cu<sup>II</sup>(*D*-pds)]<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O, la liaison S(1)—C(2) en est significativement plus courte. Ces distances sont également à rapprocher de celles observées dans les complexes formés par le cuivre et la *D*-pénicillamine (Birker & Freeman, 1977) où les longueurs de liaisons S—C sont comprises dans l'intervalle 1,95 ± 0,05 Å (écart-type 0,1 Å). Les autres longueurs et angles de liaisons du ligand sont comparables à celles décrites dans la littérature. Il apparaît donc que la liaison Cu—S(1) n'engendre pas de fortes contraintes, ce qui pourrait s'expliquer par la flexibilité de la molécule de ligand. Par ailleurs, la valeur de l'angle de torsion de 113,1 (7)° autour de la liaison S—S est voisine de celle observée 108,5° dans le composé [Cu<sup>II</sup>(gssg)Cu<sup>II</sup>]-Na<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O où gssg représente le glutathion oxydé (Miyoshi *et al.*, 1980).

La Fig. 2 montre que chaque ligand est fixé par chélation à deux atomes de cuivre dans un motif [(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>LCu<sub>2</sub>] et, par pontage à deux autres motifs déduits du premier, par l'axe binaire hélicoïdal. Cette disposition engendre des complexes polynucléaires indéfinis formant des couches qui se projettent parallèlement au plan (001). Cet agencement diffère

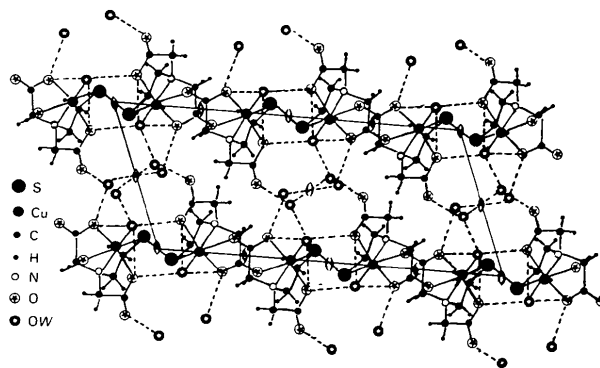


Fig. 2. Projection de la structure parallèlement à l'axe *b*. Les liaisons hydrogène sont dessinées en pointillés.

fondamentalement de celui observé dans le composé  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{D-pds})]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  où les unités de  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{D-pds})]_2$  constituent des dimères cyclisés.

La cohésion entre les différentes couches est assurée par des liaisons hydrogène mettant en jeu les molécules d'eau de coordination  $\text{H}_2(\text{OW}1)$  et les atomes d'oxygène des groupements carboxylates du ligand, liés entre eux par l'intermédiaire des molécules d'eau de solvation  $\text{H}_2(\text{OW}2)$  et  $\text{H}_2(\text{OW}3)$  (Fig. 2).

La cohésion cristalline fait également intervenir de nombreuses liaisons de van der Waals.

En conclusion, ce travail a permis la mise en évidence, pour le composé cité en titre, d'une structure polymère en couches assez peu fréquente et l'existence pour le ligand *L* de dix sites de coordination, ce qui paraît également assez exceptionnel. Par ailleurs, les distances Cu—Cu [4,632 (2) Å] sont beaucoup plus courtes que dans  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{D-pds})]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  [6,399 (5) Å], ce qui permet d'envisager la possibilité d'une interaction magnétique indirecte entre les atomes métalliques par l'intermédiaire du pont disulfure.

## Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *NRC Crystallographic Computing Programs for the IBM/360 System. World List of Crystallographic Computer Programs*, 2ème éd., p. 52. Utrecht: Oosthoek.
- BIRKER, P. M. & FREEMAN, H. C. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6890–6899.
- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1971). *ORFFE3*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- HAIDER, S. Z., MALIK, K. M. A., AHMED, K. J., HESS, H., RIFFEL, H. & HURSTHOUSE, M. B. (1983). *Inorg. Chim. Acta*, **72**, 21–27.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MICHELONI, M., MAY, P. M. & WILLIAMS, D. R. J. (1978). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 1209–1219.
- MIYOSHI, K., SUGIURA, Y., ISHIZU, K., IITAKA, Y. & NAKAMURA, H. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6130–6136.
- RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* pp. 1362–1373.
- THICH, J. A., MASTROPAOLO, D., POTENZA, J. & SCHUGAR, H. J. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 726–731.

*Acta Cryst.* (1985). **C41**, 1742–1745

## Di- $\mu$ -chloro-bis[(benzophenone phenylhydrazonido-*N,C*)palladium(II)]

BY PETER W. CLARK, STANLEY F. DYKE AND GRAHAM SMITH

*Department of Chemistry, Queensland Institute of Technology, Brisbane 4000, Australia*

COLIN H. L. KENNARD

*Department of Chemistry, University of Queensland, Brisbane 4067, Australia*

AND ALLAN H. WHITE

*Department of Physical and Inorganic Chemistry, University of Western Australia, Nedlands, Western Australia 6009, Australia*

(Received 20 February 1985; accepted 4 July 1985)

**Abstract.**  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Pd}_2$ ,  $M_r = 826.4$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 14.068$  (6),  $b = 12.075$  (5),  $c = 5.581$  (4) Å,  $\alpha = 80.73$  (4),  $\beta = 80.46$  (5),  $\gamma = 60.21$  (3)°,  $V = 808.0$  (7) Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_m = 1.67$ ,  $D_x = 1.70$  (1) Mg m<sup>-3</sup>,  $\text{Mo } K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 1.29$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 412$ ,  $T = 298$  K,  $R = 0.030$  for 2475 unique observed reflections. The complex molecule is a centrosymmetric di-chloro-bridged dimer with square-planar stereochemistry about each palladium. The Pd—C( $\sigma$ ) and Pd—N bonds are 1.967 (3) and 2.027 (4) Å respectively while the Pd—Cl bridges are asymmetric, 2.460 (1) Å (*trans* to C) and 2.330 (1) Å (*trans* to N) giving a Pd—Pd separation of 3.575 (1) Å.

**Introduction.** Cyclometalation reactions involving Pt<sup>II</sup> or Pd<sup>II</sup> and *N,N*-dimethylbenzylamine and certain substituted *N,N*-dimethylbenzylamines to form complexes with metal—C( $\sigma$ ) bonds were first described by Cope & Friedrich (1968). The crystal structure of the dimeric complex di- $\mu$ -chloro-bis[(azobenzenido-*N,C*)platinum(II)] (1) (Elder, Cruea & Morrison, 1976) and those of the isomeric ring-substituted methoxy analogues of palladium(II) (2),(3),(4) (Barr, Dyke, Smith, Kennard & McKee, 1985) confirmed a *trans* relationship in the benzylamine moieties. Furthermore, with the Pd<sup>II</sup> isomers, the position of the methoxy substituent in the ring did not result in any structural differences within the Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> rhomboid, nor did it