

The overall crystal structure can be described in terms of alternating cationic and anionic layers parallel to the (100) plane (Fig. 2). Furthermore, two kinds of dinuclear cationic layers are distinguished, one of which contains atoms Ni(1) and Ni(2) and the other Ni(3) and Ni(4). These are related by a pseudo center of symmetry at (0.145, 0.250, 0.116). Thus the interlayer spaces formed are alternately occupied by two anionic species. In the wide one, an uncoordinated 8-hydroxyquinolinium cation, $[\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}]^+$, joins two perchlorate anions through considerably strong hydrogen bonds with distances $\text{N}(1M)-\text{H}\cdots\text{O}(21)$ 2.56 (4) Å and $\text{O}(8M)-\text{H}\cdots\text{O}(12)$ 2.59 (3) Å, as shown in Fig. 1(b). Such a hydrogen-bonding scheme was based on the chemical consideration that perchloric acid is a very strong acid, that is a powerful hydrogen donor. Although the resulting 8-hydroxyquinolinium cations are less common in comparison with neutral and anionic species of 8-quinolinol, their occurrence has been realized in $[\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}][\text{Mo}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})\text{Cl}_3\text{O}]$ (Yamauchi, Huneke & Enemark, 1979) and in $(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2[\text{WO}(\text{O})_2\text{F}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ružić-Toroš, Kojić-Prodić, Gabela & Šljukić, 1977). Consequently, the repeat unit contains one 8-hydroxyquinolinium cation and two perchlorate anions and therefore has a net negative charge of one. In the narrow interlayer space, isolated ClO_4^- ions are distributed over two possible sites each with statistically equal population. There are

some close proximities of the perchlorate O atoms to the surrounding 8-quinolinol H atoms, in addition to electrostatic interactions between a cationic layer and its adjacent, anionic layers. For example, estimated distances of $\text{H}(35)\cdots\text{O}(43)$, $\text{H}(83)\cdots\text{O}(42)$ and $\text{H}(25)\cdots\text{O}(31)$ are 2.38, 2.56 and 2.61 Å, respectively.

This work was partially supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research from the Ministry of Education, Science and Culture of Japan (No. 59470035).

References

- BERTRAND, J. A., ELLER, P. G., FUJITA, E., LIVELY, M. O. & VAN DERVEER, D. G. (1979). *Inorg. Chem.* **18**, 2419–2423.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 71–151. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KIRIYAMA, H., FUKUDA, T., YAMAGATA, Y. & SEKIDO, E. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 1441–1444.
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
 RUŽIĆ-TOROŠ, Ž., KOJIĆ-PRODIĆ, B., GABELA, F. & ŠLUKIĆ, M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 692–696.
The Universal Crystallographic Computing System—Osaka (1979). The Computation Center, Osaka Univ.
 YAMAUCHI, K., HUNEKE, J. T. & ENEMARK, J. H. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2326–2330.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 60–62

Neubestimmung der Struktur von Tribrombis(pyridin-*N*-oxid)thallium(III)

VON W. HILLER UND M. E. GARCIA-FERNANDEZ

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

UND M. R. BERMEJO UND M. V. CASTANO

Departamento de Química Inorganica, Facultad de Química, Centro Coordinado del CSIC, Universidad de Santiago, Santiago de Compostela, Spanien

(Eingegangen am 20. März 1985; angenommen am 20. September 1985)

Abstract. $[\text{TlBr}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_2]$, $M_r = 634.30$, monoclinic, $C2/c$, $a = 12.998$ (3), $b = 7.105$ (2), $c = 17.036$ (3) Å, $\beta = 103.45$ (3)°, $V = 1530.1$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 2.753$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 184.23$ cm⁻¹, $F(000) = 1144$, $T = 213$ K, $R = 0.034$ for 1081 unique observed reflections. The structure consists of neutral monomeric complexes, in which the Tl atom shows a fivefold coordination in the form of a

distorted trigonal bipyramid. The Tl—O distance [2.377 (3) Å] is larger than the sum of the covalent radii (2.21 Å) in accordance with the donor character of the pyridine *N*-oxide ligand.

Einleitung. Wir berichteten kürzlich über die Synthese und Kristallstruktur von $[\text{TlI}_3(3\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_2]$ (Bermejo, Castineiras, Gayoso, Hiller, Englert & Strähle,

1984). Um den Einfluss der Halogenatome und der Lewisbase-Liganden auf die Eigenschaften der Komplexe $[TiX_3L_2]$ ($X = \text{Halogen}$, $L = \text{Lewisbase}$) zu klären, wurde die Titelverbindung dargestellt. Die Güte der Strukturbestimmung von $[TiBr_3(C_5H_5NO)_2]$ (Ruiz-Valero, Gutierrez-Puebla & Monge, 1984) zeigte jedoch einige gravierende Mängel, die zu falschen Aussagen über die Molekülgeometrie führen.

Experimentelles. Rote Prismen, $0,08 \times 0,06 \times 0,03$ mm, Buerger-Präzessionsaufnahmen zeigten eine monokline Zelle, Laue-Gruppe $2/m, hkl$ nur vorhanden für $h + k = 2n$ und $h0l$ für $l = 2n$, Raumgruppe $C2/c$ oder Cc , erstere bestätigte sich durch die Verfeinerung der Struktur. Automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD-4, $Mo K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Gitterkonstanten durch Verfeinerung der θ -Werte von 25 Reflexen hoher Beugungswinkel ($8 < \theta < 18^\circ$). 2288 Reflexintensitäten erfasst ($3 < \theta < 26^\circ$), $h \leq 16$, $k \leq 8$, $-21 \leq l < 21$, drei Kontrollreflexe, keine signifikante Änderung der Intensität. Alle Messungen erfolgten unter Kühlung bei einer Temperatur von 213 K, um eine Zersetzung des Komplexes zu vermeiden. Empirische Absorptionskorrektur (Azimuth-scan), Transmission 0,709–0,898. Nach der Mittelung symmetrie-äquivalenter Reflexe ($R_{int} = 0,028$) verblieben 1523 Reflexe, davon 1081 mit $I > 3\sigma(I)$ für die Verfeinerungen. Ti- und Br-Lagen aus einer Pattersonsynthese, O-, N- und C-Positionen aus nachfolgenden Differenzfouriersynthesen. H-Atome in berechneten Lagen mit $d(C-H) = 0,95 \text{ \AA}$, nur in die Strukturfaktorrechnung einbezogen. Extinktionskorrektur, Extinktionskoeffizient $1,9757 \times 10^{-7}$, alle Atomlagen mit anisotropen Temperaturparametern verfeinert, $R = 0,034$, $wR = 0,039$, 92 Parameter, $w^{-1} = \sigma^2(F)$, $S = 6,477$ auf der Basis von F , max. $\Delta/\sigma = 0,001$, grösster Peak in abschliessender Differenzfouriersynthese $|0,94| e \text{ \AA}^{-3}$. Atomformfaktoren aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket *SDP-Plus* (Frenz & Associates, 1984) auf dem Rechner PDP 11/60 durchgeführt.

Diskussion. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter finden sich in Tabelle 1, Abstände und Winkel in Tabelle 2.* Die Molekülstruktur ist in Fig. 1 dargestellt. Die Struktur besteht aus monomeren Komplexen, in denen das Ti-Atom trigonal-bipyramidal von zwei axial angeordneten Pyridin-*N*-oxid-Liganden und den drei äquatorialen Br-Atomen umgeben ist. Das Ti-Atom und das Atom

Br(1) besetzen eine zweizählige Symmetrieachse, so dass sich die Punktsymmetrie C_2 ergibt. Im Vergleich zum analog gebauten $[TiI_3(3-CH_3C_5H_4NO)_2]$ (Bermejo *et al.*, 1984) liegt eine noch stärkere Abweichung von der idealen Symmetrie D_{3h} einer trigonalen Bipyramide vor. Die Winkel $X-Ti-X$ ($X = \text{Halogenatom}$) betragen in obigem Komplex $108,30$ (2) und $125,85$ (1)°, in der Titelverbindung dagegen $110,80$ (2) und $138,40$ (3)°. Der Winkel $O-Ti-O$ ist mit $159,4$ (2) gegenüber $169,1$ (2)° in $[TiI_3(3-CH_3-C_5H_4NO)_2]$ ebenfalls deutlich stärker verzerrt. Der Abstand $Ti-O$ beträgt $2,377$ (3) Å. Die Summe der

Tabelle 1. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter (Å²)

Standardabweichungen sind in Klammern. $B_{\text{äq}}$ berechnet mit VAXSDP, Version 2.2.

	x	y	z	$B_{\text{äq}}$
Ti	0	0,1005 (1)	0,25	1,3
Br(1)	0	0,4596 (3)	0,25	4,0
Br(2)	-0,0217 (1)	-0,0267 (2)	0,1074 (1)	2,3
O	0,1818 (6)	0,041 (1)	0,2567 (5)	2,2
N(1)	0,2441 (7)	0,024 (2)	0,3316 (5)	1,7
C(2)	0,281 (1)	0,178 (2)	0,3750 (9)	3,1
C(3)	0,342 (1)	0,155 (3)	0,4505 (9)	4,7
C(4)	0,364 (1)	-0,017 (3)	0,4835 (8)	4,2
C(5)	0,329 (1)	-0,173 (3)	0,4381 (8)	3,6
C(6)	0,266 (1)	-0,149 (2)	0,3608 (7)	3,0

Tabelle 2. Abstände (Å) und Winkel (°)

Die mit 'i' gekennzeichneten Atome befinden sich auf den symmetrie-äquivalenten Positionen $\bar{x}, y, 0,5 - z$.

Ti-Br(1)	2,5513 (9)	Br(1)-Ti-Br(2)	110,80 (2)
Ti-Br(2)	2,5456 (5)	Br(1)-Ti-Br(2')	110,80 (2)
Ti-Br(2')	2,5456 (5)	Br(2)-Ti-Br(2')	138,40 (3)
Ti-O	2,377 (3)	Br(1)-Ti-O	100,28 (9)
O-N(1)	1,348 (5)	Br(2)-Ti-O	82,58 (8)
N(1)-C(2)	1,342 (7)	Br(2)-Ti-O	90,14 (8)
N(1)-C(6)	1,331 (7)	O-Ti-O'	159,4 (2)
C(2)-C(3)	1,357 (8)	Ti-O-N(1)	115,7 (2)
C(3)-C(4)	1,35 (1)	O-N(1)-C(2)	120,5 (4)
C(4)-C(5)	1,37 (1)	O-N(1)-C(6)	117,7 (4)
C(5)-C(6)	1,391 (7)	N(1)-C(2)-C(3)	118,8 (6)
Ti...N(1)	3,201 (4)	C(2)-C(3)-C(4)	121,5 (7)
Br(1)...Br(2)	4,1955 (9)	C(3)-C(4)-C(5)	119,3 (5)
Br(1)...Br(2')	4,1955 (9)	C(4)-C(5)-C(6)	118,6 (6)
Br(2)...Br(2')	4,7594 (9)	C(5)-C(6)-N(1)	119,7 (6)
		C(2)-N(1)-C(6)	121,8 (4)

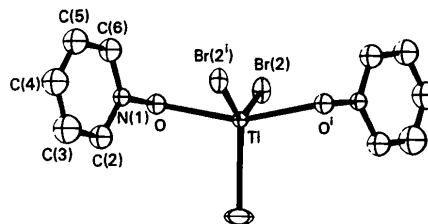


Fig. 1. Darstellung der Struktur und Atombezeichnung. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

* Listen der Strukturparameter und anisotropen Temperaturparameter sowie der Lageparameter der H-Atome sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42513: 12 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Kovalenzradien (Pauling, 1968) beträgt dagegen 2,21 Å, die beobachtete Aufweitung der Tl—O-Bindung entspricht damit den Donoreigenschaften des Liganden Pyridin-*N*-oxid. In der vorausgehenden Strukturbestimmung (Ruiz-Valero *et al.*, 1984) berichten die Autoren von Tl—O-Abständen von 2,22 (4) und 2,50 (4) Å, diese Werte sind jedoch die Folge fehlender Absorptionskorrektur und der Wahl der falschen Raumgruppe.

Wir danken dem DAAD für ein Stipendium (MEGF).

Literatur

- BERMEJO, M. R., CASTINEIRAS, A., GAYOSO, M., HILLER, W., ENGLERT, U. & STRÄHLE, J. (1984). *Z. Naturforsch. Teil B*, **39**, 1159–1161.
- FRENZ, B. A. & ASSOCIATES, INC. (1984). *SDP-Plus, Structure Determination Package*. College Station, Texas, und Enraf-Nonius, Delft.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler D. Reidel, Dordrecht.)
- PAULING, L. (1968). In *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie.
- RUIZ-VALERO, C., GUTIERREZ-PUEBLA, E. & MONGE, A. (1984). *An. Quim.* **80**, 474–476.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 62–64

Structure of *catena*-Bis[μ -(aminomethyl)methylphosphinato-*N,O:O'*- μ -chloro-copper(II)]

BY T. GŁOWIAK

Institute of Chemistry, University of Wrocław, 14 Joliot-Curie, 50-383 Wrocław, Poland

(Received 4 September 1984; accepted 8 March 1985)

Abstract. $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2\text{P})_2\text{Cl}_2]$, $M_r = 414.1$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 8.122(3)$, $b = 6.341(3)$, $c = 13.231(5)$ Å, $\beta = 110.04(5)^\circ$, $U = 640.2$ Å³, $Z = 2$, $D_m = 2.15(1)$, $D_x = 2.148$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 4.10$ mm⁻¹, $F(000) = 412$, room temperature, final $R = 0.030$ for 910 reflexions. The coordination around Cu is a distorted tetragonal pyramid, consisting of two O atoms from different phosphinato groups, N and two Cl atoms. The five-membered chelate ring has an envelope-like conformation. The Cu atoms are bridged by two Cl atoms and linked into infinite chains by the phosphinato bridges. The Cu...Cu distances are 3.282(1) and 4.806(1) Å. The ligand occurs in anionic form.

Introduction. The structure of the title compound has been determined as one of a series of studies of complexes of aminophosphonic and aminophosphinic acids with divalent metal ions. So far only the crystal structures of the seven compounds listed by Sawka-Dobrowolska & Głowiak (1983) have been investigated. A typical feature of these complexes is their polymeric nature. Of the seven complexes investigated, only one is monomeric (Głowiak & Sawka-Dobrowolska, 1977*b*) and one is dimeric (Sawka-Dobrowolska & Głowiak, 1983). In this group of compounds the metal ions are linked by single or double phosphate bridges.

Our recent studies of the $\text{Cu}(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{PO}_3^{2-})_2$ (Głowiak, Sawka-Dobrowolska, Jeżowska-

Trzebiatowska & Antonów, 1980) and $[\text{Cu}\{\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{O}_2^-\}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Sawka-Dobrowolska & Głowiak, 1983) complexes have shown that the amino N atom does not participate in the direct binding of the metal ion.

The present structure is the first metal complex with aminomethylphosphinic acid where amino N and phosphinic O bond to the metal ion forming a five-membered ring.

Experimental. Prepared by reaction between cupric chloride and (aminomethyl)methylphosphinic acid in stoichiometric ratio 1:1. Blue crystals from aqueous solution at pH = 7 at room temperature, dimensions 0.18 × 0.10 × 0.25 mm; D_m by flotation in $\text{CHBr}_3/\text{CHCl}_3$; monoclinic from Weissenberg photographs, $P2_1/c$; Syntex $P2_1$ computer-controlled four-circle diffractometer, scintillation counter, graphite monochromator; cell parameters by least squares from setting angles of 15 reflexions with $20 \leq 2\theta \leq 32^\circ$ measured on the diffractometer; 1132 independent reflexions; $2\theta_{\text{max}} = 50.0^\circ$; variable θ - 2θ scans, scan rate 2.0–29.3° min⁻¹, depending on intensity; two standards (225, 423) measured every 50 reflexions, intensity variation $\pm 2.5\%$; Lorentz and polarization corrections; no correction for absorption; 910 reflexions with $I > 4.0\sigma(I)$ used for structure determination; index range h 0 to 9, k 0 to 7, l -15 to 14; calculations performed on a Nova 1200 computer with programs supplied by Syntex (1976); neutral-atom scattering