

The Au—Cl bond length in the complex described here is considerably longer than the 2.388 (8) Å Au—Cl bond length reported in the structure of the dinuclear Au^{II} complex [Au(CH₂)₂P(C₆H₅)₂)₂Cl₂, but is almost identical with the 2.466 (3) Å Au—Cl bond length observed in the structure of [Au(CH₂)₂P(C₆H₅)₂)₂(Cl)(CCl₃), a dinuclear Au^{II} complex containing a chloride ligand *trans* to a trichloromethyl group (Murray, Fackler, Porter & Mazany, 1986). The Au—Se bond in the complex reported here is shorter by 0.08 (3) Å than the 2.551 (3) Å Au—Se bond length observed in the centrosymmetric [Au(CH₂)₂P(C₆H₅)₂)₂(C₆H₅)₂Se₂ structure (Porter, Kahn & Fackler, 1986); however, it is much longer than the 2.371 (2) Å Au—Se bond length observed in the structure of [Au(Cl){P(C₆H₅)₃Se}], a mononuclear Au^I complex containing a neutral selenium ligand (Hussain, 1986). Information concerning the structures of Au^{III} complexes possessing bonds to selenium is limited, although the preparation of Au^{III} complexes containing bridging SCN⁻ and SeCN⁻ ligands has been described (Stocco, Scovell & Tobias, 1971; Schmidbauer & Dash, 1973). Accurate bond length data for Au^{III}—Se complexes, however, remain scarce and the crystal structures of these complexes have not yet been reported.

These studies are supported by the National Science Foundation, Grant CHE-8408414, the donors of the Petroleum Research Foundation as administered by the American Chemical Society and the Welch Foundation. Preparation of the starting material used in this work by H. H. Murray is gratefully acknowledged. LCP was supported by a Welch Fellowship.

Acta Cryst. (1987). C43, 32–34

3,3-Bis(trifluormethyl)-2,2-bis(triphenylphosphan)-1-thia-2λ⁴-palladacyclopropan

VON PETER G. JONES, KAREN MEYER-BÄSE, TINA SCHROEDER UND GEORGE M. SHELDRIK

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, D-3400 Göttingen, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 6. Februar 1986; angenommen am 29 Juli 1986)

Abstract. C₃₉H₃₀F₆P₂PdS, *M_r* = 812.72, monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 9.443 (2), *b* = 19.925 (4), *c* = 18.903 (3) Å, β = 95.34 (2)°, *V* = 3541.2 Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.525 Mg m⁻³, λ(Mo *K*α) = 0.71069 Å, μ = 0.72 mm⁻¹, *F*(000) = 1640, room temperature (293 K), *R* = 0.0385 for 3608 observed reflections. The bonding in the three-membered *M*—(CS) ring (*M* = metal) cannot be adequately described by a single-valence-bond structure. The structure shows a slight lengthening

of the C=S double bond and a weak *trans* influence of the C(CF₃)₂S ligand.

Einleitung. Bei bisher bekannten *M*—(CS)-Dreiring-Komplexen (Miki, Kai, Yasuoka & Kasai, 1981; Mason & Rae, 1970) lassen sich die Bindungsverhältnisse des Ringes kaum eindeutig beschreiben. Nach Untersuchung des [Pt{C(CF₃)₂S}(PPh₃)₂]-Komplexes (Jones, Roesky, Gries, Meyer-Bäse & Sheldrick, 1986)

References

- BART, J. C. J. (1968). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **80**, 697.
 BART, J. C. J. (1969). *J. Chem. Soc. B*, pp. 350–365.
 DUDIS, D. S. & FACKLER, J. P. JR (1985). *Inorg. Chem.* **24**, 3758–3762.
 FACKLER, J. P. JR & BASIL, J. D. (1984). *Organometallics*, **1**, 871–873.
 FACKLER, J. P. JR & PORTER, L. C. (1986). *J. Am. Chem. Soc.* In the press.
 HUSSAIN, M. S. (1986). *J. Cryst. S. R.* **1**, 91–96.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 KASKA, B. (1983). *Coord. Chem. Rev.* **48**, 1–58.
 KLAYMAN, D. L. & GUENTHER, W. H. H. (1973). (Editors) *Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology*. New York: John Wiley.
 MURRAY, H. H., FACKLER, J. P. JR, PORTER, L. C. & MAZANY, A. M. (1986). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* In the press.
 MURRAY, H. H., MAZANY, A. M. & FACKLER, J. P. JR (1985). *Organometallics*, **4**, 154–157.
 MURRAY, H. H., PORTER, L. C. & FACKLER, J. P. JR (1986). Unpublished results.
 PORTER, L. C., KAHN, M. N. I. & FACKLER, J. P. JR (1986). Unpublished results.
 PORTER, L. C., KNACHEL, H. C. & FACKLER, J. P. JR (1986). *Acta Cryst.* C42, 1125–1128.
 SCHMIDBAUR, H. S. (1975). *Acc. Chem. Res.* **13**, 79–84.
 SCHMIDBAUR, H. S. (1985). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22**, 907–927.
 SCHMIDBAUR, H. S. & DASH, K. C. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4855–4860.
 SCHMIDBAUR, H. S. & FRANKE, R. (1975). *Inorg. Chim. Acta*, **13**, 79–84.
 SHELDRIK, G. M. (1978). *SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*. Univ. of Göttingen.
 STOCCO, F., STOCCO, G. C., SCOVELL, W. M. & TOBIAS, R. S. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 2639–2646.

interessierte uns die Struktur der Palladium-analogen Verbindung.

Experimentelles. Die Titelverbindung wurde durch Reaktion von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$ mit $[\text{SC}(\text{CF}_3)_2]_2$ dargestellt (Roesky, 1986, unveröffentlicht) und aus einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ -Lösung auskristallisiert. Der in einer Lindemann-Glaskapillare montierte gelbe Kristall ($0,27 \times 0,23 \times 0,15 \text{ mm}$) wurde auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) nach einer Profil-Methode (Clegg, 1981) vermessen; $h: -10 \rightarrow 10$, $k: 0 \rightarrow 21$, $l: 0 \rightarrow 20$; drei Standardreflexe, kein signifikanter Intensitätsverlust. Die Gitterkonstanten wurden mit Hilfe der Beugungswinkel von 32 Reflexen ($20 < 2\theta < 25^\circ$) verfeinert. 6163 Reflexe im Bereich $7 < 2\theta < 45^\circ$ wurden vermessen; nach einer Absorptionskorrektur mittels ψ -Scans (max. Transmission: 0,785; min. Transmission: 0,696) wurden äquivalente Reflexe

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

$U_{\text{äq}}$ berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Pd	2596 (1)	1586 (1)	3336 (1)	45 (1)
P(1)	4934 (1)	1559 (1)	3055 (1)	41 (1)
P(2)	2777 (1)	2295 (1)	4328 (1)	41 (1)
S	290 (1)	1214 (1)	3314 (1)	57 (1)
C(1)	1331 (5)	917 (2)	2676 (2)	42 (2)
C(2)	872 (7)	1128 (3)	1924 (3)	68 (2)
C(3)	1750 (5)	198 (2)	2734 (3)	60 (2)
F(21)	1793 (4)	1012 (3)	1472 (2)	140 (2)
F(22)	-305 (4)	826 (2)	1649 (2)	121 (2)
F(23)	562 (5)	1768 (2)	1876 (2)	124 (2)
F(31)	658 (3)	-233 (1)	2621 (2)	85 (1)
F(32)	2663 (4)	4 (1)	2282 (2)	95 (1)
F(33)	2343 (4)	43 (1)	3382 (2)	109 (2)
C(11)	6091 (5)	1403 (2)	3872 (2)	42 (2)
C(12)	7309 (5)	1749 (2)	4076 (2)	55 (2)
C(13)	8115 (5)	1583 (3)	4711 (3)	69 (2)
C(14)	7681 (7)	1079 (3)	5127 (3)	76 (2)
C(15)	6454 (7)	738 (3)	4931 (3)	75 (2)
C(16)	5651 (5)	903 (2)	4310 (3)	60 (2)
C(21)	5480 (5)	921 (2)	2437 (2)	46 (2)
C(22)	6365 (6)	389 (3)	2644 (3)	72 (2)
C(23)	6745 (7)	-69 (3)	2147 (4)	93 (3)
C(24)	6263 (7)	-4 (3)	1447 (4)	88 (3)
C(25)	5404 (7)	524 (3)	1241 (3)	85 (3)
C(26)	5024 (6)	986 (3)	1735 (2)	69 (2)
C(31)	5576 (5)	2308 (2)	2633 (2)	44 (2)
C(32)	4635 (6)	2824 (2)	2447 (2)	60 (2)
C(33)	5081 (7)	3392 (3)	2103 (3)	79 (2)
C(34)	6470 (7)	3426 (3)	1942 (3)	80 (2)
C(35)	7405 (6)	2921 (3)	2114 (3)	74 (2)
C(36)	6969 (5)	2352 (2)	2455 (2)	57 (2)
C(41)	2235 (5)	1839 (2)	5104 (2)	43 (2)
C(42)	1843 (5)	2159 (2)	5707 (2)	60 (2)
C(43)	1381 (6)	1794 (3)	6258 (3)	73 (2)
C(44)	1309 (6)	1109 (3)	6223 (3)	72 (2)
C(45)	1689 (6)	779 (3)	5636 (3)	73 (2)
C(46)	2152 (6)	1143 (2)	5077 (3)	63 (2)
C(51)	1593 (5)	3027 (2)	4235 (2)	43 (2)
C(52)	1787 (5)	3577 (2)	4690 (2)	54 (2)
C(53)	908 (6)	4122 (2)	4606 (3)	64 (2)
C(54)	-157 (6)	4147 (3)	4070 (3)	65 (2)
C(55)	-362 (6)	3608 (3)	3614 (3)	68 (2)
C(56)	508 (5)	3051 (2)	3696 (2)	54 (2)
C(61)	4449 (4)	2708 (2)	4634 (2)	42 (1)
C(62)	4939 (5)	3213 (2)	4210 (2)	54 (2)
C(63)	6184 (6)	3547 (3)	4401 (3)	64 (2)
C(64)	6978 (6)	3373 (3)	5013 (3)	73 (2)
C(65)	6520 (5)	2877 (3)	5442 (2)	69 (2)
C(66)	5266 (5)	2542 (3)	5254 (2)	57 (2)

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$)

Pd-P(1)	2,318 (1)	Pd-P(2)	2,342 (1)
Pd-S	2,296 (1)	Pd-C(1)	2,116 (4)
P(1)-C(11)	1,833 (4)	P(1)-C(21)	1,834 (4)
P(1)-C(31)	1,822 (4)	P(2)-C(41)	1,838 (4)
P(2)-C(51)	1,835 (4)	P(2)-C(61)	1,825 (4)
S-C(1)	1,730 (4)	C(1)-C(2)	1,507 (6)
C(1)-C(3)	1,489 (6)	C(2)-F(21)	1,295 (7)
C(2)-F(22)	1,326 (7)	C(2)-F(23)	1,310 (6)
C(3)-F(31)	1,343 (6)	C(3)-F(32)	1,327 (6)
C(3)-F(33)	1,334 (6)		
P(1)-Pd-P(2)	101,3 (1)	P(1)-Pd-S	155,5 (1)
P(2)-Pd-S	102,0 (1)	P(1)-Pd-C(1)	110,4 (1)
P(2)-Pd-C(1)	147,9 (1)	S-Pd-C(1)	45,9 (1)
Pd-P(1)-C(11)	108,5 (2)	Pd-P(1)-C(21)	119,5 (1)
C(11)-P(1)-C(21)	103,8 (2)	Pd-P(1)-C(31)	116,4 (2)
C(11)-P(1)-C(31)	108,1 (2)	C(21)-P(1)-C(31)	99,4 (2)
Pd-P(2)-C(41)	109,6 (1)	Pd-P(2)-C(51)	113,8 (1)
C(41)-P(2)-C(51)	104,8 (2)	Pd-P(2)-C(61)	121,4 (1)
C(41)-P(2)-C(61)	105,5 (2)	C(51)-P(2)-C(61)	100,0 (2)
Pd-S-C(1)	61,5 (1)	Pd-C(1)-S	72,5 (1)
Pd-C(1)-C(2)	118,6 (3)	S-C(1)-C(2)	115,5 (3)
Pd-C(1)-C(3)	115,5 (3)	S-C(1)-C(3)	116,2 (3)
C(2)-C(1)-C(3)	112,9 (4)	C(1)-C(2)-F(21)	114,9 (5)
C(1)-C(2)-F(22)	113,6 (4)	F(21)-C(2)-F(22)	104,5 (4)
C(1)-C(2)-F(23)	112,2 (4)	F(21)-C(2)-F(23)	106,7 (5)
F(22)-C(2)-F(23)	104,0 (5)	C(1)-C(3)-F(31)	114,1 (4)
C(1)-C(3)-F(32)	114,6 (4)	F(31)-C(3)-F(32)	104,3 (4)
C(1)-C(3)-F(33)	112,2 (4)	F(31)-C(3)-F(33)	104,4 (4)
F(32)-C(3)-F(33)	106,3 (4)		

gemittelt ($R_{\text{int}} = 0,02$). Es verblieben 4605 unabhängige Reflexe, von denen 3608 mit $I > 2\sigma(I)$ für alle Berechnungen (mit dem Programmsystem *SHELXTL*; Sheldrick, 1978) verwendet wurden. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und mit allen Nichtwasserstoffatomen anisotrop und einem 'riding'-Modell für die Phenylwasserstoffatome zu einem R -Wert 0,0385, $wR = 0,0396$ [Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,00025F^2$] verfeinert; basierend auf F , 442 Parameter, $S = 1,37$. Max. und min. Höhe in letzter $\Delta\rho$ -Map: 0,327 und $-0,573 \text{ e \AA}^{-3}$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,014$ im letzten Zyklus. Atomformfaktoren, f' - und f'' -Werte aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Atomkoordinaten sind in Tabelle 1, wichtige Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2 zusammengestellt.* Fig. 1 zeigt die Struktur der Titelverbindung.

Diskussion. Wie bei bereits bekannten M -(CS)-Dreiring-Komplexen stellt sich für die Titelverbindung die Frage nach den Bindungsverhältnissen des Ringes. Unterscheidet man als Extremfälle des Koordinationstyps: (a) M -Ligand-Rückbindung und (b) reine σ -dativ-Bindung (Ligand $\rightarrow M$), so ist in jedem Fall zu erwarten, daß die Atome P(1), P(2), Pd, C(1) und S nahezu in einer Ebene liegen. In $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{S}\}$ -

* Die Listen der Strukturdaten, anisotropen Temperaturparameter, H-Atomkoordinaten und aller Bindungslängen und -winkel sind bei der British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43297: 19 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

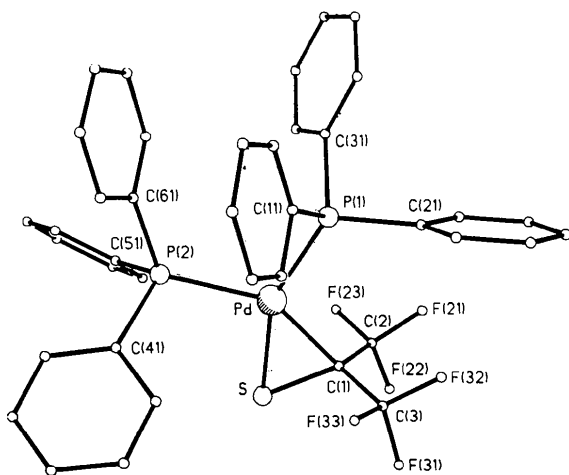


Fig. 1. Kristallstruktur der Titelverbindung.

(PPh₃)₂] findet man die größte Abweichung von dieser Ebene für Pd mit 0,079 Å. Die Pd–P(1)–P(2)-Ebene bildet mit der S–C(1)–Pd-Ebene einen Winkel von 7,5°, eine im Sinne beider obengenannten Modelle akzeptable Abweichung von der quadratisch-planaren Struktur.

Die Bindungswinkel um C(1) und die Pd–C(1)-Bindungslänge lassen für C(1) einen Hybridisierungszustand zwischen *sp*² und *sp*³ vermuten. Legt man das Dewar–Chatt–Duncanson-Modell (Dewar, 1951; Chatt & Duncanson, 1953) zugrunde, so ist für den Bindungstyp (a) eine schwache σ -Bindung und eine starke π -Bindung zu erwarten. Durch die Erhöhung der Elektronendichte des antibindenden Liganden- π -Orbitals läßt sich wahrscheinlich die Verkürzung der C(1)–C-Bindungen (1,498 Å im Mittel) und die Verlängerung der C(1)–S-Bindung erklären; letztere weist

mit 1,762 Å auf einen partiellen Doppelbindungscharakter hin.

Der beobachtete geringe Transeinfluß [Pd–P(2), *trans* zu C(1): 2,342 (1) Å; Pd–P(1), *trans* zu S: 2,318 (1) Å] spricht jedoch für eine Pd–C(1)- σ -Bindung [Fall (b)]. Die Pd–S-Bindungslänge und die Bindungswinkel um das Pd-Atom sind nicht ungewöhnlich (Jones *et al.*, 1986; Kashiwagi, Yasuoka, Kehi, Kasai & Kakudo, 1968).

Man kann also die 'wahre' Struktur am besten als Resonanzhybrid der obengenannten Extremfälle beschreiben. Die Titelverbindung zeigt keine signifikanten Unterschiede zur nicht isotypen Pt-analogen Verbindung.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- CHATT, J. & DUNCANSON, L. A. (1953). *J. Chem. Soc.* S. 2939–2943.
 CLEGG, W. (1981). *Acta Cryst.* A37, 22–28.
 DEWAR, M. J. S. (1951). *Bull. Soc. Chim. Fr.* 18, C71–C79.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler D. Reidel, Dordrecht.)
 JONES, P. G., ROESKY, H. W., GRIES, T., MEYER-BÄSE, K. & SHELDRIK, G. M. (1986). *Z. Allg. Anorg. Chem.* Im Druck.
 KASHIWAGI, T., YASUOKA, N., KEHI, T., KASAI, N. & KAKUDO, M. (1968). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 41, 296–303.
 MASON, R. & RAE, A. J. M. (1970). *J. Chem. Soc. A*, S. 1767–1770.
 MIKI, K., KAI, Y., YASUOKA, N. & KASAI, N. (1981). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54, 3639–3647.
 SHELDRIK, G. M. (1978). *SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data.* Univ. Göttingen.

Acta Cryst. (1987). C43, 34–37

{ Aqua[N,N'-bis(β -carbamoyl)ethyl]trimethylenediamine}perchlorato}copper(II) Perchlorate Monohydrate*

BY CHING-YOU HONG, TSENG-YUH LEE, TSONG-JEN LEE,† MIN-SHIUN CHAO AND CHUNG-SUN CHUNG

National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan 30043

(Received 15 April 1986; accepted 4 August 1986)

Abstract. [Cu(ClO₄)(C₉H₂₀N₄O₂)(H₂O)]ClO₄·H₂O, *M_r* = 514.76, triclinic, *P* $\bar{1}$, *a* = 8.103 (2), *b* =

10.853 (2), *c* = 12.198 (2) Å, α = 110.93 (2), β = 100.74 (2), γ = 94.88 (2)°, *U* = 970.78 (7) Å³, *Z* = 2, *D_x* = 1.761 Mg m⁻³, *Mo K α* , λ = 0.71069 Å, μ = 1.513 mm⁻¹. *F*(000) = 530, *T* = 296 (4) K, *R*(*F*) = 0.062 for 3704 observed reflections [*I* > 2.5 σ (*I*)]. The coordination geometry about Cu^{II} is a tetragonally

* Aqua(4,8-diazaundecanediamide)perchloratocopper(II) perchlorate monohydrate.

† Author to whom correspondence should be addressed.