

Fig. 1. View, with atom labels, of the two independent complex cations, showing the nickel coordination, and of the four perchlorate anions.

shown in Fig. 2 (deposited). The central Ni atom is square-planar coordinated by two 2-methyl-1,2-propanediamine ligands. An analysis of torsion angles shows that the arrangement of the diamine ligands around the central nickel is nearly centrosymmetric; the average value of the torsion angle N—C—N is 46.0 (1)° which is in good agreement with the value of 47.8 (6)° found by García-Granda & Gómez-Beltrán (1984) in the centrosymmetric octahedral trichloroacetato complex. The average Ni—N(1) and Ni—N(2) distances are respectively 1.905 (8) and 1.916 (9) Å and the average N(1)—Ni—N(2) bite angle is 86.0 (4)° compared with 2.080 (4) and 2.063 (5) Å and 82.5 (2)° in the above-mentioned octahedral complex.

Values of Ni—N distances and N—Ni—N angles for a number of nickel complexes of C-substituted

ethylenediamines with square-planar coordination are collected in Table 3 (deposited). No unusual geometric features are present in the molecule.

SG-G gratefully thanks the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) for a postdoctoral grant and the University of Oviedo for leave of absence.

References

- BEHM, H. J. & BEURSKENS, P. T. (1985). *Z. Kristallogr.* **170**, 10.
 BEURSKENS, P. T., BOSMAN, W. P., DOESBURG, H. M., VAN DEN HARK, TH. E. M., PRICK, P. A. J., NOORDIK, J. H., BEURSKENS, G., GOULD, R. O. & PARTHASARATHI, V. (1982). *Conformation in Biology*, edited by R. SRINIVASAN & R. H. SARMA, pp. 389–406. New York: Adenine Press.
 GARCÍA-GRANDA, S. & GÓMEZ-BELTRÁN, F. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 949–951.
 GRANT, D. F. & GABE, E. J. (1978). *J. Appl. Cryst.* **11**, 114–120.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 580–584.
 MOTHERWELL, W. D. S. (1976). *PLUTO*. Program for plotting molecular and crystal structures. Univ. of Cambridge, England.
 NARDELLI, M. (1983). *Comput. Chem.* **7**, 95–98.
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 SHELDRICK, G. M. (1983). *SHELX84*. Abstr. Eighth Eur. Crystallogr. Meet., Liège, p. 272.
 WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 238–241

Structure du Cyclobutanedicarboxylate-1,1 Acide de Potassium

PAR S. JAULMES ET P. LARUELLE

Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris V, 4 Avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

ET E. FABRÈGUE

Laboratoire de Physique Industrielle Pharmaceutique, Faculté de Pharmacie, Avenue Charles Flahault, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 15 juillet 1985; accepté le 12 septembre 1986)

Abstract. C₆H₇O₄⁻K⁺, *M_r* = 182.23, orthorhombic, *Pbca*, *a* = 24.682 (6), *b* = 9.132 (2), *c* = 6.421 (9) Å, *V* = 1447.3 (3) Å³, *Z* = 8, *D_m* = 1.66 (1), *D_x* = 1.67 g cm⁻³, λ(Mo Kα) = 0.71069 Å, μ = 6.7 cm⁻¹, *F*(000) = 752, *T* = 293 K, final *R* = 0.055 for 820 independent reflections. K⁺ is surrounded by seven O atoms from four different molecules. The four C atoms

in the ring have a typical *sp*³ configuration and the ring has a pleated conformation. The C₆H₇O₄⁻ anions are linked into infinite chains by short hydrogen bonds [O—H...O = 2.523 (5) Å].

Introduction. A l'exception de l'acide cyclobutanedicarboxylique-1,3-*trans* (Margulis & Fisher, 1967), les

acides cyclobutanedicarboxyliques à l'état solide ont un cycle plissé (Soltzberg & Margulis, 1969; Benedetti, Corradini & Pedone, 1970; van der Helm, Hsu & Sims, 1972; Adman & Margulis, 1969). L'analyse des spectres de vibration Raman de l'acide cyclobutanedicarboxylique-1,1 (Fabrègue, Cassanas & Bardet, 1979) nous a permis de montrer que ce plissement se conserve en solution.

Le cyclobutanedicarboxylate-1,1 dipotassique ayant aussi une structure plissée en solution, il est vraisemblable que cette conformation se retrouve dans le cyclobutanedicarboxylate-1,1 acide de potassium $C_4H_6(CO_2)_2HK-1,1$. Cependant dans ce dernier composé, l'analyse spectrale ne nous permettant pas de conclure, il nous a paru nécessaire de déterminer par diffraction des rayons X la structure cristalline de ce sel acide afin d'examiner un plissement éventuel dans le composé à l'état solide.

La connaissance de cette structure cristalline nous est en outre indispensable pour entreprendre une étude spectroscopique de la liaison hydrogène intermoléculaire du sel acide $C_4H_6(CO_2)_2HK-1,1$. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X nous permettront de savoir à quel type de sel acide appartient $C_4H_6(CO_2)_2HK-1,1$. Cependant, la distinction de la symétrie 'réelle ou statistique' de la liaison hydrogène ne pourra être faite qu'après une analyse approfondie des spectres d'absorption infrarouge.

Partie expérimentale. Cristaux de $C_4H_6(CO_2)_2HK-1,1$ obtenus par évaporation à température ambiante d'une solution aqueuse saturée. D_m par flottaison. Cristal sous la forme d'une petite plaquette transparente choisi de dimensions telles qu'il ne soit pas nécessaire de faire des corrections d'absorption ($200 \times 200 \times 200 \mu m \rightarrow \mu l = 0,13$). 907 réflexions enregistrées, diffractomètre automatique à quatre cercles Nonius CAD-4, $\sin\theta/\lambda_{max} = 0,53 \text{ \AA}^{-1}$ ($26 \geq h \geq 0, 9 \geq k \geq 0, 6 \geq l \geq 0$). 25 réflexions utilisées par affiner les paramètres de la maille. Balayage $\omega-2\theta$, 2θ variant de $2\theta_1 - 0,7^\circ$ à $2\theta_2 + 0,7^\circ$, θ_1 et θ_2 étant respectivement les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. 3 réflexions de contrôle (800, 040, 002) vérifiées toutes les 80 mesures, valeur de l'écart-type relatif sur l'instabilité $\sigma_I = 0,018$. Intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Pas de correction d'absorption. Recherche de la structure à l'aide de la chaîne de programmes *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Atomes d'hydrogène placés sur des séries de Fourier des différences effectuées à partir de phases de tous les atomes excepté l'hydrogène. Affinements (basés sur F) réalisés à l'aide du programme *ORXFL* de Busing (1971), facteurs de structure calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Recherche et

affinement des coordonnées des atomes d'hydrogène faits en limitant la sphère de réflexion à $\sin\theta/\lambda < 0,3 \text{ \AA}^{-1}$. Facteur d'agitation thermique isotrope fixe de $3,0 \text{ \AA}^2$ pour tous les atomes d'hydrogène. Affinements alternés de l'ensemble des paramètres de la structure excepté les coordonnées des atomes d'hydrogène, puis seulement les coordonnées des atomes d'hydrogène; et finalement de toutes les coordonnées des atomes avec dispersion et diffusion anormale sur les facteurs de diffusion autres que l'hydrogène. Indice résiduel $R = 0,052$ pour les 820 réflexions indépendantes non nulles. $wR = 0,051$ avec $w = 1/\sigma(F)$, $S = 11,4$.

Les fluctuations de la densité électronique sur la dernière série de Fourier des différences varient de $-0,2$ à $0,2 \text{ e \AA}^{-3}$. Valeur maximale: $\Delta P/\sigma_p = 0,04$, valeur moyenne: $0,002$.

Discussion. Les valeurs finales des coordonnées atomiques sont groupées dans le Tableau 1. La Fig. 1 indique la numérotation des atomes et les distances interatomiques. Les angles de valence sont indiqués sur la Fig. 2.

Le cycle du cyclobutane est plissé: l'angle entre le plan C(1)C(2)C(4) et le plan C(2)C(3)C(4) est de $19,7 (8)^\circ$.

Les distances C—C sont normales: entre 1,50 et 1,54 Å. Il en est de même des distances C—H: entre 0,88 et 1,12 Å.

Les deux groupements CO_2 comportent chacun une distance C=O plus courte (1,227 et 1,235 Å) et une distance plus longue (1,265 et 1,282 Å). Les atomes O(1) et O(2) sont respectivement en dessus et en dessous du plan C(1)C(5)C(6): 1,107 (9) et $-1,068 (8) \text{ \AA}$; il en est de même des atomes O(3) et O(4): $-0,81 (1)$ et $0,852 (8) \text{ \AA}$.

Les quatre atomes de carbone C(1), C(2), C(3) et C(4) ont une configuration typiquement sp^3 ; les plans HCH sont presque perpendiculaires au plan formé par l'atome de carbone qui les porte et les deux atomes de carbone voisins, et les plans C(1)C(5)C(6) et C(1)C(2)C(4) sont également presque perpendiculaires (Tableau 2). L'atome C(3) présente un coefficient d'agitation thermique beaucoup plus grand que les autres carbones, cet atome est le plus éloigné des substituants CO_2 et cela explique sans doute une agitation plus grande autour de sa position moyenne. Nous n'avons pas trouvé, à l'inverse de Soltzberg & Margulis (1969), dans l'acide cyclobutanedicarboxylique-1,1, d'atome ou de fragment d'atome dans le plan C(1)C(2)C(4).

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43397: 7 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 1. Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes (avec écarts-type entre parenthèses)

$$B_{eq} = \frac{8}{3}\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
K	0,22947 (5)	0,8965 (1)	0,4477 (2)	2,81 (7)
C(1)	0,1178 (2)	0,4791 (6)	0,2889 (8)	2,4 (3)
C(2)	0,0603 (2)	0,4744 (7)	0,381 (1)	3,5 (3)
C(3)	0,0451 (3)	0,602 (1)	0,236 (1)	6,1 (3)
C(4)	0,0963 (3)	0,5774 (7)	0,112 (1)	3,7 (4)
C(5)	0,1608 (2)	0,5493 (5)	0,4262 (9)	2,3 (3)
C(6)	0,1435 (2)	0,3369 (5)	0,2140 (8)	2,3 (3)
O(1)	0,1651 (2)	0,5034 (4)	0,6114 (6)	3,0 (2)
O(2)	0,1920 (2)	0,6392 (4)	0,3500 (6)	3,2 (2)
O(3)	0,1143 (1)	0,2214 (4)	0,2297 (6)	2,9 (2)
O(4)	0,1895 (1)	0,3373 (4)	0,1384 (6)	2,9 (2)
H(1)	0,041 (3)	0,364 (7)	0,36 (1)	
H(2)	0,055 (3)	0,491 (8)	0,52 (1)	
H(3)	0,012 (3)	0,614 (8)	0,19 (1)	
H(4)	0,030 (3)	0,507 (8)	0,18 (1)	
H(5)	0,087 (3)	0,532 (8)	0,00 (1)	
H(6)	0,115 (3)	0,658 (7)	0,10 (1)	
H(7)	0,138 (3)	0,396 (7)	0,67 (1)	

Tableau 2. Angles entre les plans (°)

C(1)C(2)C(4) et C(2)H(1)H(2)	94 (3)
C(2)C(3)C(4) et C(3)H(3)H(4)	102 (4)
C(1)C(3)C(4) et C(4)H(5)H(6)	87 (4)
C(1)C(2)C(4) et C(1)C(5)C(6)	91,6 (3)
C(1)C(2)C(4) et C(3)C(4)C(2)	19,7 (8)
C(1)C(2)C(4) et C(5)O(1)O(2)	130,8 (6)
C(1)C(2)C(4) et C(6)O(3)O(4)	115,4 (6)
C(5)O(1)O(2) et C(6)O(3)O(4)	94,4 (7)

Tableau 3. Distances K—O (Å) avec leurs écarts-type entre parenthèses, compte tenu des incertitudes sur les paramètres de la maille

K—O(2)	2,602 (4)	K—O(4)	2,896 (4)
K—O(2)	2,763 (5)	K—O(1)	2,973 (4)
K—O(1)	2,833 (5)	K—O(2)	3,010 (4)
K—O(4)	2,871 (4)		

L'atome H(7) est lié à l'un des groupements CO₂ [distance H(7)···O(1) = 1,26 (7) Å]; il est lié aussi par liaison hydrogène à l'autre groupement CO₂ d'une molécule voisine [distance H(7)···O(3) = 1,27 (7) Å]. L'angle O(3)H(7)O(1) est égal à 173 (6)°. Cet atome H(7) se trouve pratiquement au milieu du segment O(1)···O(3). La distance O(1)···O(3) = 2,523 (5) Å indique bien l'existence d'une liaison hydrogène.

L'ion K⁺ est entouré par sept atomes d'oxygène (Tableau 3) qui proviennent de quatre molécules différentes. C'est un environnement semblable que nous avons déjà rencontré dans le furannedicarboxylate-2,5 acide de potassium (Jaulmes, Cassanas & Laruelle, 1982). Ce sont toutes ces liaisons qui assurent la stabilité de l'ensemble cristallin.

Compte tenu du fait que les deux groupements carboxyliques ont des configurations très semblables et que l'hydrogène de la liaison intermoléculaire est pratiquement au centre de la liaison O(1)···O(3), ce composé serait donc un sel de type pseudo *A* d'après la classification de Speakman (1972). L'étude spectroscopique infrarouge permettra de confirmer ce résultat.

Références

- ADMAN, E. & MARGULIS, T. N. (1969). *J. Phys. Chem.* **73**, 1480–1485.
- BENEDETTI, E., CORRADINI, P. & PEDONE, C. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 493–498.
- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
- FABRÈGUE, E., CASSANAS, G. & BARDET, L. (1979). *J. Raman Spectrosc.* **8**, 218–224.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 71–78. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- JAULMES, S., CASSANAS, G. & LARUELLE, P. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 279–281.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.

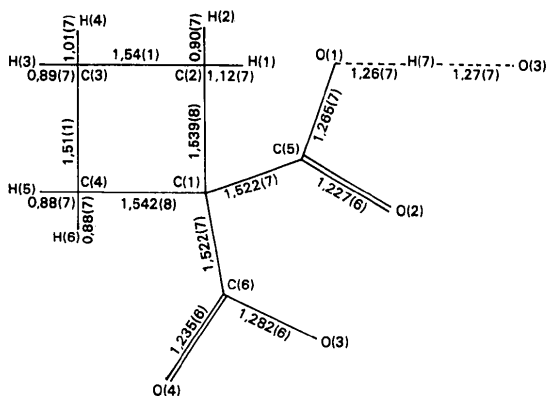


Fig. 1. Longueurs des liaisons (Å) avec leurs écarts-type entre parenthèses.

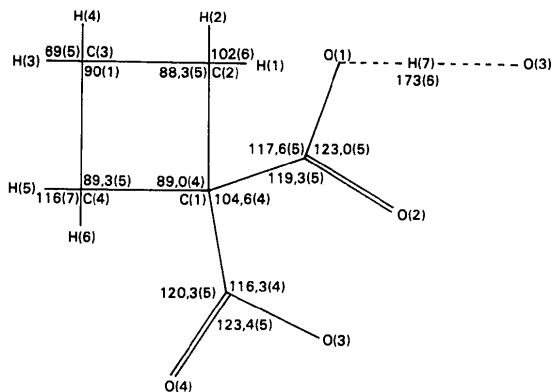


Fig. 2. Angles de valence (°) avec leurs écarts-type entre parenthèses.

MARGULIS, T. N. & FISHER, M. S. (1967). *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 223–226.
 SOLTZBERG, L. & MARGULIS, T. N. (1969). *Chem. Commun.* p. 1446.

SPEAKMAN, J. C. (1972). *Structure and Bonding*, Tome 12, pp. 141–199. Berlin: Springer Verlag.
 VAN DER HELM, D., HSU, I. N. & SIMS, J. M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3109–3114.

Acta Cryst. (1987), **C43**, 241–243

Structure of *catena*-Poly[tri- μ -cyano-(ammine)(4-chloropyridine)cadmium- μ -cyano-nickel]

BY O. BÜYÜKGÜNGÖR* AND D. ÜLKÜ

Department of Physics, Hacettepe University, Beytepe-Ankara, Turkey

(Received 5 February 1985; accepted 31 July 1986)

Abstract. [CdNi(CN)₄(C₅H₄CIN)(NH₃)], $M_r = 405.76$, orthorhombic, *Ima2*, $a = 12.490$ (3), $b = 14.238$ (8), $c = 7.705$ (5) Å, $V = 1370$ (2) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.95$, $D_x = 1.97$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 31$ cm⁻¹, $F(000) = 784$, $T = 293$ (3) K, $R = 0.036$ for 604 unique observed reflections. The structure consists of corrugated polymeric networks made up of tetracyanonickelate ions coordinated to Cd. The 4-chloropyridine and the ammonia molecules bound to Cd in *trans* positions are located on both sides of the network. The corrugated effect occurs because of a departure of the Ni–C–N–Cd sequence of atoms from linearity at the C and N positions.

Introduction. This structure determination is part of a series of studies on the Hofmann-type pyridine complexes, $M(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ where M is a metal of the first transition series. Our previous X-ray investigation of a single crystal of $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (Ülkü, 1975) and the studies of the powder samples of the analogous compounds with $M = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ and Cu (Morehouse, Aytaç & Ülkü, 1977) showed its complex nature, which has frequently been confused in the literature with an analogue of the Hofmann benzene clathrate, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6)$ (Kondo & Kubo, 1957; Nakajima, Bhatnagar & Cole, 1962; Powell, 1964; Jacobs, 1970). In the search for new Hofmann pyridine complexes new compounds with different pyridine derivatives were prepared. Among nine analogous complexes only $\text{Cd}(\text{NH}_3)(\text{Cl}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Ni}(\text{CN})_4$ could be obtained in the form of single crystals. Determination of the crystal structure of the title compound containing a pyridine derivative has been undertaken to permit a comparison of its structure with that of Hofmann pyridine complexes.

Experimental. The preparation of the pyridine complexes with $M = \text{Ni}$ and Cd is described elsewhere

(Hofmann & Küspert, 1897; Ülkü, 1975). Yellow prismatic crystals of the title compound were obtained by the same general procedure, using pyridine derivatives instead of pyridine itself at the appropriate step of the synthesis. Preliminary precession and Weissenberg photographs showed that the crystals are orthorhombic. The unit-cell dimensions were determined by least-squares refinement of 18 reflections with $20 < 2\theta < 60^\circ$ on a diffractometer using Zr-filtered Mo radiation. The density of the sample was determined by flotation technique ($\text{CCl}_4/\text{CHBr}_3$). The observed systematic absences indicated two possible space groups: *Ima2* and *I2/m 2/m 2/a*. Comparisons of the general and special positions of the two space groups with the number of different atoms in the unit cell and calculations of the intensity statistics (Woolfson, 1970) excluded the latter space group. *Ima2* proved to be the correct choice also in later stages of structure determination.

Integrated intensity data were collected on a manual GE-XRD7 three-circle diffractometer using a θ - 2θ scan technique and Mo $K\alpha$ radiation. Scan speed was 2° min^{-1} . For monochromatization a combination of Zr filter and a pulse-height discriminator was used. Calculated scan widths for the three ranges of 2θ , 0–20, 20–40, 40–60°, were 1.50, 1.60, 1.70°, respectively. Background counts were measured over the scan width by shifting the ω angle about 2° . A crystal having the dimensions $0.2 \times 0.2 \times 0.25$ mm was oriented so that the c axis coincided with the ϕ axis of the instrument. Three standard reflections were checked every 50 measurements to ensure the alignment of the crystal but no discrepancy was observed. 1115 reflections were measured, 604 unique with $I > 3\sigma(I)$ were used in refinement ($0 \leq h \leq 16$, $0 \leq k \leq 20$, $0 \leq l \leq 10$, max. $\sin\theta/\lambda = 0.7 \text{ \AA}^{-1}$). Lorentz-polarization corrections but no absorption corrections were applied. For Mo $K\alpha$ μR is ca 0.31; the maximum variation in $|F_o|$ ascribed to absorption would then be 1.5%.

A comparison of the space group *Ima2* equipoints with the number of different atoms in the unit cell

* Present address: Department of Physics, Ondokuzmayis University, Samsun, Turkey.