

smaller than the value of 120° reported for trimethylstibine dichloride (Wells, 1938) but larger than the corresponding value of 90.4 (8)° observed in the related five-membered-ring structure (Meinema, Noltes, Spek & Duisenberg, 1987).

No short intermolecular Sb...Cl contacts of the type observed in the related five-membered-ring compound are found.

The data were collected by A. J. M. Duisenberg. The investigations were supported in part (ALS) by the Netherlands Foundation for Chemical Research (SON) with financial aid from the Netherlands Organization for the Advancement of Pure Research (ZWO).

References

- BARBIERI, R., BERTAZZI, N., GIBB, T. C., MEINEMA, H. A. & NOLTES, J. G. (1979). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1925–1928.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- HOLMES, R. R. (1984). *Prog. Inorg. Chem.* **32**, 119–235.
- LE PAGE, Y. (1982). *J. Appl. Cryst.* **15**, 255–259.
- MEINEMA, H. A., NOLTES, J. G., SPEK, A. L. & DUISENBERG, A. J. M. (1987). *J. Organomet. Chem.* To be submitted.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- SPEK, A. L. (1982). *Computational Crystallography*, edited by D. SAYRE, p. 528. Oxford: Clarendon Press.
- WELLS, A. F. (1938). *Z. Kristallogr.* **99**, 367–377.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 1690–1692

Bis[trichloro(diméthylsulfoxyde)platinate(II)] de Tétramineplatine(II)

PAR P. KHODADAD ET N. RODIER

Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

(Reçu le 5 janvier 1987, accepté le 27 avril 1987)

Abstract. [Pt(NH₃)₄][PtCl₃(CH₃)₂SO]₂, *M_r* = 1022.4, monoclinic, *C*2/*c*, *a* = 21.438 (4), *b* = 7.098 (2), *c* = 14.655 (3) Å, β = 102.55 (1)°, *V* = 2176.6 (9) Å³, *Z* = 4, *D_x* = 3.12 Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$ = 0.7107 Å, μ = 20.4 mm⁻¹, *F*(000) = 1840, *T* = 295 (1) K. *R* = 0.040 for 2162 independent reflections [*I* > 3σ(*I*)]. The structure contains [Pt(NH₃)₄]²⁺ and [PtCl₃(CH₃)₂SO]⁻ ions. The coordination around the two Pt atoms is square planar. Bond distances and angles agree with previously published values. The structure can be regarded as constituted of layers parallel to the (100) plane. In each layer, there is a sheet of cations between two sheets of anions. Anions and cations belonging to the same layer are linked together by N–H...O and N–H...Cl hydrogen bonds.

platinate(II) de potassium, pris à l'état cristallisé, est ensuite ajouté en quantité stoechiométrique à une solution aqueuse de chlorure de tétraammineplatine(II). Il se forme des cristaux orangés que l'on sépare par filtration, lave à l'éthanol et sèche à l'air. La détermination de leurs teneurs en platine, carbone, azote et hydrogène a donné des résultats en bon accord avec la formule indiquée ci-dessus.

Partie expérimentale. Cristal prismatique: 0,12 × 0,15 × 0,35 mm. Dimensions de la maille déterminées sur monocristal avec 25 réflexions telles que 5,65 ≤ θ ≤ 17,75°. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. 0,049 ≤ (sin θ)/ λ ≤ 0,661 Å⁻¹; -28 ≤ *h* ≤ 26; 0 ≤ *k* ≤ 19; 0 ≤ *l* ≤ 19. Balayage $\theta/2\theta$ d'amplitude *s*(°) = 0,90 + 0,35 tg θ . Réflexions de contrôle: 14,0,0, $\bar{4}\bar{2}\bar{4}$ et $5\bar{1}0$. $\sigma(I)/I$ (réflexions de contrôle): 0,0025. 2625 réflexions indépendantes mesurées, 463 réflexions inobservées [*I* ≤ 3σ(*I*)]. Méthode de l'atome lourd et calcul de la densité électronique. H non localisés. Corrections d'absorption selon Walker & Stuart (1983). Affinement basé sur les *F*. Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Paramètres affinés: *x*, *y*, *z* et β_{ij} de Pt, Cl, S, O, N et C. *wR* = 0,052, *w* = 1/σ²(*F*), *S* = 1,99, (*A*/σ)_{max} = 0,05, |Δρ|_{max} = 1,6 (4) e Å⁻³. Programmes de calcul du système *SDP* (B. A. Frenz & Associates, Inc., 1982). Ordinateur PDP 11/44.

Introduction. La détermination de la structure cristalline du composé décrit dans le présent mémoire s'inscrit dans le cadre de l'étude des composés de coordination formés par le platine(II) avec l'ammoniac et les amines aliphatiques. Elle fait suite à celle du bis[trichloro(diméthylsulfoxyde)platinate(II)] de bis(propandiamine-1,3)platine(II) (Viossat, Toffoli, Khodadad & Rodier, 1987a). Pour obtenir le produit utilisé, nous avons d'abord préparé K[PtCl₃(CH₃)₂SO] selon la méthode indiquée par Kukushkin, Vyazmenskii & Zorina (1968) et reprise par Melanson, Hubert & Rochon (1976). Le trichloro(diméthylsulfoxyde)-

Discussion. Les noms des atomes sont indiqués sur la Fig. 1. Le Tableau 1 rassemble les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotropes équivalents et le Tableau 2 les longueurs et les angles des liaisons.*

La structure est formée de cations $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ et d'anions $[\text{PtCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{SO}]^-$. L'atome Pt(1) contenu dans le cation est centre de symétrie. Les distances Pt(1)–N(1) et Pt(1)–N(2) sont égales [2,05 (1) Å] et l'angle N(1)–Pt(1)–N(2) vaut 88,4 (4)°. Il en résulte que l'atome de platine et les quatre atomes d'azote qui l'entourent sont situés dans un même plan et que le quadrilatère formé par ces derniers est très proche d'un carré. Des liaisons Pt–N comparables aux précédentes existent dans le *trans* diamminedichloroplatine(II) [2,05 (4) Å] (Milburn & Truter, 1966) ou dans le chlorure de bis(propanediamine-1,3)platine(II) [2,055 (3) Å] (Viossat, Toffoli, Khodadad & Rodier, 1987b).

L'atome Pt(2), présent dans l'anion, est lié à trois atomes de chlore et à un atome de soufre qui réalisent un quadrilatère légèrement gauche. Pt(2) et S se trouvent du même côté du plan défini par les atomes de chlore, le premier à 0,033 (1) Å, le second à 0,183 (3) Å. Les angles formés par les droites joignant Pt(2) à deux sommets voisins de ce quadrilatère vont de 88,3 (1) à 93,1 (1)°. Les longueurs des liaisons Pt–Cl appartiennent à l'intervalle 2,282 (3)–2,321 (2) Å. Leurs homologues mesurent 2,318 (5) Å dans K- $[\text{PtCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$ (Melanson *et al.*, 1976) et 2,312 (2) Å dans le chlorure de *trans*-diamminechloro(diméthylsulfoxyde)platine(II) (Delafontaine,

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44005: 15 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.

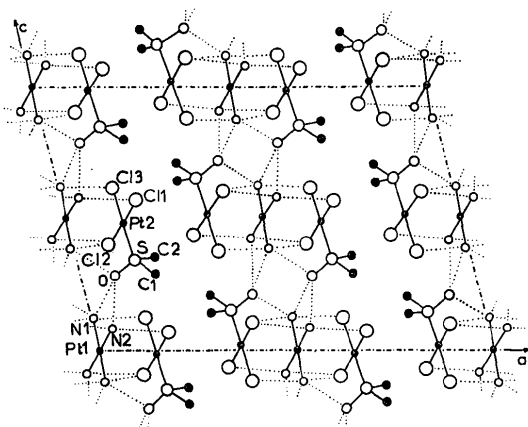


Fig. 1. Représentation de la structure vue parallèlement à l'axe *b* et numérotation des atomes. ····· Liaison hydrogène.

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température isotropes équivalents et écarts-type

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}ab\cos\gamma + \beta_{13}accos\beta + \beta_{23}bccos\alpha).$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Pt(1)	0	0	0	1,534 (9)
Pt(2)	0,14037 (2)	0,22168 (5)	0,48299 (3)	1,539 (7)
Cl(1)	0,1892 (2)	−0,0297 (4)	0,5659 (2)	3,27 (6)
Cl(2)	0,0881 (2)	0,4757 (5)	0,4024 (3)	4,27 (8)
Cl(3)	0,1374 (2)	0,3735 (5)	0,6222 (2)	3,52 (6)
S	0,1460 (1)	0,0962 (4)	0,3478 (2)	1,79 (5)
O	0,0844 (4)	0,048 (1)	0,2839 (6)	2,9 (2)
N(1)	0,0045 (5)	−0,154 (1)	0,1196 (7)	2,8 (2)
N(2)	0,0443 (5)	0,217 (1)	0,0818 (8)	3,0 (2)
C(1)	0,1867 (6)	0,255 (2)	0,2895 (9)	3,1 (2)
C(2)	0,1937 (7)	−0,113 (2)	0,356 (1)	3,6 (3)

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å), angles des liaisons (°) et écarts-type

Pt(1)–N(1)	2,05 (1)	Pt(2)–S	2,200 (3)
Pt(1)–N(2)	2,05 (1)	S–O	1,484 (8)
Pt(2)–Cl(1)	2,282 (3)	S–C(1)	1,76 (1)
Pt(2)–Cl(2)	2,307 (3)	S–C(2)	1,79 (1)
Pt(2)–Cl(3)	2,321 (3)		
N(1)–Pt(1)–N(2)	88,4 (4)	Pt(2)–S–O	116,4 (4)
Cl(1)–Pt(2)–Cl(2)	177,9 (2)	Pt(2)–S–C(1)	107,9 (5)
Cl(1)–Pt(2)–Cl(3)	89,5 (1)	Pt(2)–S–C(2)	114,5 (5)
Cl(1)–Pt(2)–S	93,1 (1)	O–S–C(1)	108,1 (5)
Cl(2)–Pt(2)–Cl(3)	89,1 (1)	O–S–C(2)	105,7 (6)
Cl(2)–Pt(2)–S	88,3 (1)	C(1)–S–C(2)	103,4 (7)
Cl(3)–Pt(2)–S	175,9 (1)		

Khodadad, Toffoli & Rodier, 1985). La liaison Pt–S [2,200 (3) Å] n'est pas significativement différente des liaisons Pt–S rencontrées dans les deux derniers composés cités ou dans le *cis*-dichloro(diméthylsulfoxyde)(picoline-2)platine(II) (Melanson & Rochon, 1977).

Dans le coordinat $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, les longueurs des liaisons S–C [1,76 (1) et 1,79 (1) Å] et S–O [1,484 (8) Å] sont voisines des longueurs trouvées respectivement pour les mêmes liaisons dans le chlorure de *trans*-diamminechloro(diméthylsulfoxyde)platine(II) ou citées par Thomas, Shoemaker & Ericks (1966) à propos de $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$. Les angles formés par les liaisons issues de S sont compris entre 103,4 (7) et 116,4 (4)°.

Bien que les atomes d'hydrogène n'aient pas été localisés, les distances entre les atomes d'azote et les atomes d'oxygène ou de chlore permettent de considérer comme très vraisemblable l'existence de plusieurs liaisons hydrogène. Ainsi, N(1) paraît lié à O [3,00 (1) Å], à Oⁱ [2,98 (1) Å; (i): $-x, y, \frac{1}{2}-z$], à Cl(2ⁱⁱ) [3,27 (1) Å; (ii): $-x, -1+y, \frac{1}{2}-z$] et à Cl(3ⁱⁱⁱ) [3,24 (1) Å; (iii): $x, -y, -\frac{1}{2}+z$] et N(2) à O [3,14 (1) Å], à Cl(1ⁱⁱⁱ) [3,43 (1) Å] et à Cl(2ⁱ) [3,43 (1) Å]. Des liaisons N–H···O et N–H···Cl, comparables respectivement aux dernières distances citées, existent dans $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Schlemper & Hamilton, 1966) et dans $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O})_2\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (Schlemper, Hamilton & La Placa, 1971).

La Fig. 1 montre que la structure peut être considérée comme formée de couches comprenant chacune un feuillet de cations inséré entre deux feuillets d'anions. Les positions moyennes de ces couches sont les plans $x = 0$ et $x = \frac{1}{2}$. Les liaisons hydrogène unissent les anions et les cations appartenant à une même couche.

Références

B. A. FRENZ & ASSOCIATES, INC. (1982). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas, et Enraf-Nonius, Delft.
 DELAFONTAINE, J.-M., KHODADAD, P., TOFFOLI, P. & RODIER, N. (1985). *Acta Cryst.* C41, 702–703.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, p. 99 et p. 149. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)

KUKUSHKIN, Y. N., VYAZMENSII, Y. E & ZORINA, L. I. (1968). *Russ. J. Inorg. Chem.* 13, 1573–1576.
 MELANSON, R., HUBERT, J. & ROCHON, F. D. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1914–1916.
 MELANSON, R. & ROCHON, F. D. (1977). *Acta Cryst.* B33, 3571–3573.
 MILBURN, G. H. W. & TRUTER, M. R. (1966). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1609–1616.
 SCHLEMPER, E. O. & HAMILTON, W. C. (1966). *J. Chem. Phys.* 44, 4498–4509.
 SCHLEMPER, E. O., HAMILTON, W. C. & LA PLACA, S. J. (1971). *J. Chem. Phys.* 54, 3990–4000.
 THOMAS, R., SHOEMAKER, C. B. & ERICKS, K. (1966). *Acta Cryst.* 21, 12–20.
 VIOSSAT, B., TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1987a). A paraître.
 VIOSSAT, B., TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1987b). *Acta Cryst.* C43, 855–857.
 WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* A39, 159–166.

Acta Cryst. (1987). C43, 1692–1694

Structure of the Tetra-*n*-butylammonium Salt of the Tetrachloro(methanol)nitrosyltechnetium(II) Anion

BY D. S. BROWN, J. L. NEWMAN AND J. R. THORNBACK

Department of Chemistry, Loughborough University of Technology, Loughborough, Leics. LE11 3TU, England

AND A. DAVISON

Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139, USA

(Received 12 March 1987; accepted 14 April 1987)

Abstract. [(C₄H₉)₄N][Tc(NO)Cl₄(CH₃OH)], $M_r = 545.3$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 11.350$ (10), $b = 11.450$ (5), $c = 22.154$ (10) Å, $\beta = 91.5$ (2)°, $U = 2878.85$ Å³, $Z = 4$, D_m not measured, $D_x = 1.256$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 8.0$ cm⁻¹, $F(000) = 932$, $T = 293$ K, $R = 0.051$ for 2282 observed reflexions with $I > 3\sigma(I)$. The anion [Tc(NO)Cl₄(CH₃OH)]⁻ has a distorted octahedral geometry with the four Cl atoms lying in an equatorial plane and the other two ligands axial. The nitrosyl group is bonded almost linearly to the Tc and the coordinated methanol *trans* to it was found to be hydrogen-bonded to a methanol of solvation.

Introduction. The use of technetium-99m in the field of nuclear medicine is well established; technetium-99 enables extensive research into the coordination chemistry of the element. We are interested, in particular, in the synthesis of technetium complexes as possible radiopharmaceuticals in which the Tc atom is in a low oxidation state.

The exact structure of the [Tc(NO)X₄₋₅]^{1- or 2-} complexes has been a matter of discussion. The ESR data

for the complexes where $X = \text{Br}$ or I suggest that the species are five coordinate with no ligand *trans* to the nitrosyl (Kirmse, Stach, Lorenz & Marov, 1984; Kirmse, Stach & Abram, 1985). Since the data for $X = \text{Cl}$ are difficult to assign to either five- or six-coordinated species (Yang, Heitzmann, Ford & Benson, 1982; Orvig, Davison & Jones, 1981), it was decided to undertake a structure determination.

The determination of the structure of the title compound has confirmed the identity of a species prepared by the same methods for both technetium-99 and technetium-99m. The complex may be made in a form amenable to intravenous injection and, since it readily undergoes ligand exchange with amines, arsines, phosphines and Schiff bases, it may find use as a precursor to a novel series of radiopharmaceuticals.

Experimental. Preparation by the method of Cheah, Newman, Nowotnik & Thornback (1987); bright green crystals grown from methanol/diethyl ether; two forms of crystal, rectangular plate and needle; crystal (0.63 × 0.39 × 0.13 mm) rectangular plate mounted about a: Stoe Weissenberg diffractometer, $(\sin\theta)/\lambda <$