

## Tétrachloroplatinate(II) de Bis(péfloxacinium) Dihydrate

PAR P. TOFFOLI, P. KHODADAD ET N. RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 5 rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

(Reçu le 30 mars 1987, accepté le 9 novembre 1987)

**Abstract.** Bis[4-(3-carboxy-1-ethyl-6-fluoro-1,4-dihydro-4-oxo-7-quinoly)-1-methylpiperazinium] tetrachloroplatinate(II) dihydrate,  $[\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{FN}_3\text{O}_3]_2[\text{PtCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_r = 1041.7$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 12.094$  (3),  $b = 7.165$  (3),  $c = 12.417$  (3) Å,  $\alpha = 93.70$  (4),  $\beta = 109.35$  (2),  $\gamma = 89.76$  (4)°,  $V = 1013$  (1) Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_x = 1.708$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 3.83$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 520$ ,  $T = 296$  (1) K,  $R = 0.044$  for 3127 independent reflections [ $I > 2\sigma(I)$ ]. The Pt atom is a centre of symmetry. Its coordination is square planar. The geometry of the pefloxacinium cation does not exhibit significant deviations from that of the same cation in pefloxacinium methanesulfonate. The quinoline group is approximately planar. The dihedral angle between the plane of the *N*-ethyl group and the quinoline ring system measures 82.7 (6)°. An intramolecular hydrogen bond forms a pseudo-six-membered ring.

**Introduction.** Le tétrachloroplatinate de bis(péfloxacinium) dihydrate a d'abord été reconstruit dans une préparation réalisée dans le but de coordonner la molécule de péfloxacine à l'atome de platine. Il a ensuite été obtenu en ajoutant, à la température ambiante, le tétrachloroplatinate(II) de potassium à la solution aqueuse de méthanesulfonate de bis(péfloxacinium). Après filtration, lavage et séchage, on obtient un produit microcristallin rose-brun. Des cristaux, ayant la forme de plaquettes, se sont formés dans une suspension aqueuse placées dans une ampoule scellée sous le vide de la trompe à eau et maintenue pendant 15 jours à 333 K.

**Partie expérimentale.** Cristal aciculaire: 0,030 × 0,100 × 0,500 mm. Dimensions de la maille déterminées sur monocristal avec 25 réflexions telles que  $5,35 \leq \theta \leq 13,98^\circ$ . Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. Scan  $\theta/2\theta$  d'amplitude  $S(^\circ) = 1,20 + 0,35\text{tg}\theta$ .  $0,044 \leq (\sin\theta)/\lambda \leq 0,595$  Å<sup>-1</sup>;  $-14 \leq h \leq 14$ ,  $0 \leq k \leq 8$  et  $-14 \leq l \leq 14$ . Réflexions de contrôle: 310, 300 et 434.  $\sigma(I)/I_{\text{moyen}}$  (contrôle):  $3 \times 10^{-3}$ . 3579 réflexions indépendantes mesurées, 452 réflexions inobservées [ $I \leq 2\sigma(I)$ ]. Corrections d'absorption (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965); valeurs maximale et minimale du coefficient de transmission 0,904 et 0,651. Méthode de l'atome lourd. H des CH<sub>3</sub>, H liés à N(19) et

à O(13): série de Fourier des  $\Delta F$ , H de H<sub>2</sub>O non localisés, autres H: coordonnées calculées. Affinement sur les *F*. Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) corrigés de  $f'$  et de  $f''$ . Programme d'affinement à matrice entière. Paramètres affinés:  $x, y, z$  et  $\beta_{ij}$  de Pt, Cl, F, C, O et N.  $R = 0,044$ ;  $wR = 0,051$ .  $w = 1/\sigma^2(F)$ ,  $S = 1,67$ .  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,01$ .  $|\Delta\rho|_{\text{max}} = 1,6(2)e \text{ Å}^{-3}$ . Les pics résiduels les plus importants sont situés au voisinage des atomes de platine et de chlore. Programmes de calcul du système *SDP* (Frenz, 1982). Angles de torsion: *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964). Angles des plans moyens: *BEST-PLANE PROGRAM* (Ito & Sugawara, 1983). Fig. 1: programme *ORTEPII* (Johnson, 1976). Ordinateur DEC PDP11-44.

**Discussion.** Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs de température isotropes équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1, les longueurs et les angles des liaisons dans le Tableau 2.\* Les numéros des atomes de l'ion péfloxacinium sont indiqués sur la Fig. 1 et les noms des autres atomes sur la Fig. 2. La maille contient un anion  $\text{PtCl}_4^{2-}$ , deux cations péfloxacinium et deux molécules d'eau.

L'anion  $\text{PtCl}_4^{2-}$  possède la symétrie  $\bar{1}$ . Il est donc plan. De plus, les distances Pt–Cl(1) [2,300 (2) Å] et Pt–Cl(2) [2,290 (3) Å] sont pratiquement égales et l'angle Cl(1)–Pt–Cl(2) mesure 91,37 (9)°. Il en résulte que le quadrilatère formé par les quatre atomes de chlore est peu différent d'un carré. Des liaisons Pt–Cl comparables aux précédentes existent dans  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (Ohba, Sato, Saito, Ohshima & Harada, 1983) [2,310 (1) Å] ou dans le tétrachloroplatinate(II) d'éthyl-9 guaninium dihydrate (Goodrich Purnell & Hodgson, 1976) [2,298 (10) et 2,299 (3) Å].

Dans le cation péfloxacinium (Fig. 1), les cycles *A* et *B* sont proches de la planéité. Le paramètre  $\chi^2$  relatif à leurs plans moyens vaut 49 pour le premier et 19 pour le second. L'angle  $P(A)P(B)$  est égal à 1,7 (2)°. Le

\* 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 44520: 23 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 atomiques relatives, facteurs de température isotropes équivalents et écarts-type*

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

Pt	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Pt	0	0	0	3,099 (8)
Cl(1)	0,1986 (2)	-0,0263 (3)	0,0371 (2)	4,95 (5)
Cl(2)	-0,0393 (2)	-0,1892 (4)	-0,1646 (2)	8,17 (6)
OW	0,0435 (9)	0,328 (2)	0,484 (1)	13,1 (4)
N(1)	0,6437 (4)	0,1905 (7)	0,6171 (4)	2,6 (1)
C(2)	0,5842 (6)	0,1739 (9)	0,6887 (5)	2,7 (1)
C(3)	0,4654 (6)	0,1943 (9)	0,6591 (5)	2,8 (1)
C(4)	0,3975 (6)	0,2309 (9)	0,5448 (6)	2,9 (1)
C(4a)	0,4637 (5)	0,2555 (8)	0,4692 (5)	2,4 (1)
C(5)	0,4076 (5)	0,3018 (9)	0,3555 (5)	2,8 (1)
C(6)	0,4689 (6)	0,3291 (9)	0,2857 (5)	2,9 (1)
C(7)	0,5909 (5)	0,3092 (9)	0,3179 (5)	2,6 (1)
C(8)	0,6464 (5)	0,2595 (9)	0,4289 (5)	2,6 (1)
C(8a)	0,5865 (5)	0,2372 (8)	0,5048 (5)	2,2 (1)
C(9)	0,7713 (6)	0,157 (1)	0,6596 (5)	3,0 (1)
C(10)	0,8422 (7)	0,335 (1)	0,6987 (8)	5,2 (2)
C(11)	0,4096 (6)	0,1670 (9)	0,7476 (6)	3,5 (2)
O(12)	0,4641 (5)	0,1566 (8)	0,8477 (4)	4,8 (1)
O(13)	0,2939 (4)	0,1556 (8)	0,7088 (4)	4,3 (1)
O(14)	0,2872 (4)	0,2396 (7)	0,5114 (4)	3,9 (1)
F(15)	0,4113 (3)	0,3887 (6)	0,1806 (3)	4,08 (9)
N(16)	0,6524 (5)	0,3504 (8)	0,2449 (4)	3,1 (1)
C(17)	0,6127 (6)	0,273 (1)	0,1257 (6)	3,4 (2)
C(18)	0,6563 (6)	0,399 (1)	0,0548 (5)	3,5 (2)
N(19)	0,7878 (5)	0,4119 (8)	0,0984 (4)	3,1 (1)
C(20)	0,8296 (6)	0,475 (1)	0,2210 (6)	3,4 (2)
C(21)	0,7805 (6)	0,357 (1)	0,2911 (6)	3,8 (2)
C(22)	0,8323 (7)	0,534 (1)	0,0289 (7)	5,1 (2)

noyau quinoléine est donc approximativement plan ( $\chi^2 = 137$ ). Les distances au plan moyen  $P(AB)$ , des atomes C(9), C(11), O(14), F(15) et N(16) liés au noyau quinoléine, ne dépassent pas 0,147 (6) Å. Le plan N(1)C(9)C(10) du groupement *N*-éthyle fait avec  $P(AB)$  un angle de 82,7 (6)°. Le groupement carboxylique est plan puisque la somme des angles de sommet C(11) est égale à 360°. Son plan est incliné d'environ 11° par rapport à  $P(AB)$ . Le cycle *C* présente la forme chaise; N(16) et N(19) sont situés de part et d'autre du plan  $P(C)$  défini par C(17), C(18), C(20) et C(21), le premier à 0,685 (6) Å, le second à 0,649 (6) Å. La liaison hydrogène intramoléculaire O(13)—H(13)...O(14) [2,536 (8) Å] forme le pseudo-cycle *D*.

Les longueurs des liaisons présentes dans le cation ne sont pas significativement différentes de celles de leurs homologues respectives dans le méthanesulfonate de péfloxacinium (Toffoli, Rodier, Céolin & Blain, 1987) ou dans l'argent(I) péfloxacin tétrahydrate (Baenziger, Fox & Modak, 1986) si l'on excepte, dans le deuxième cas, les liaisons réalisées par les atomes O(12), O(13) et N(19) coordonnés aux atomes d'argent ou par leurs voisins immédiats. Dans le cycle *A* et les trois groupements qui lui sont liés, les distances interatomiques sont aussi très voisines de celles qui leur correspondent dans l'acide nadilixique (Huber, Sake Gowda & Acharya, 1980), l'acide oxolinique (Cygler &

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

Pt—Cl(1)	2,300 (2)	C(6)—F(15)	1,356 (7)
Pt—Cl(2)	2,290 (3)	C(7)—C(8)	1,387 (8)
N(1)—C(2)	1,33 (1)	C(7)—N(16)	1,39 (1)
N(1)—C(8a)	1,397 (7)	C(8)—C(8a)	1,38 (1)
N(1)—C(9)	1,481 (8)	C(9)—C(10)	1,50 (1)
C(2)—C(3)	1,369 (9)	C(11)—O(12)	1,206 (8)
C(3)—C(4)	1,425 (8)	C(11)—O(13)	1,322 (8)
C(3)—C(11)	1,49 (1)	N(16)—C(17)	1,469 (8)
C(4)—C(4a)	1,44 (1)	N(16)—C(21)	1,463 (8)
C(4)—O(14)	1,261 (8)	C(17)—C(18)	1,51 (1)
C(4a)—C(5)	1,409 (8)	C(18)—N(19)	1,502 (9)
C(4a)—C(8a)	1,410 (8)	N(19)—C(20)	1,477 (8)
C(5)—C(6)	1,34 (1)	N(19)—C(22)	1,49 (1)
C(6)—C(7)	1,405 (9)	C(20)—C(21)	1,51 (1)
Cl(1)—Pt—Cl(2)	91,37 (9)	C(8)—C(7)—N(16)	122,5 (6)
C(2)—N(1)—C(8a)	120,4 (5)	C(7)—C(8)—C(8a)	122,4 (6)
C(2)—N(1)—C(9)	118,1 (5)	N(1)—C(8a)—C(4a)	117,9 (6)
C(8a)—N(1)—C(9)	121,5 (6)	N(1)—C(8a)—C(8)	121,8 (5)
N(1)—C(2)—C(3)	123,9 (6)	C(4a)—C(8a)—C(8)	120,3 (5)
C(2)—C(3)—C(4)	120,2 (7)	N(1)—C(9)—C(10)	112,4 (6)
C(2)—C(3)—C(11)	118,1 (5)	C(3)—C(11)—O(12)	123,6 (7)
C(4)—C(3)—C(11)	121,6 (6)	C(3)—C(11)—O(13)	115,0 (5)
O(12)—C(11)—O(13)	115,2 (6)	O(12)—C(11)—O(13)	121,4 (8)
C(3)—C(4)—O(14)	122,7 (7)	C(7)—N(16)—C(17)	120,3 (5)
C(4a)—C(4)—O(14)	122,1 (6)	C(7)—N(16)—C(21)	118,2 (5)
C(4)—C(4a)—C(5)	120,9 (6)	C(17)—N(16)—C(21)	110,4 (6)
C(4)—C(4a)—C(8a)	122,2 (5)	N(16)—C(17)—C(18)	108,7 (5)
C(5)—C(4a)—C(8a)	117,0 (6)	C(17)—C(18)—N(19)	110,4 (5)
C(4a)—C(5)—C(6)	121,1 (6)	C(18)—N(19)—C(20)	109,9 (6)
C(5)—C(6)—C(7)	123,4 (6)	C(18)—N(19)—C(22)	111,2 (5)
C(5)—C(6)—F(15)	118,3 (6)	C(20)—N(19)—C(22)	112,2 (5)
C(7)—C(6)—F(15)	118,2 (6)	N(19)—C(20)—C(21)	112,5 (6)
C(6)—C(7)—C(8)	115,8 (7)	N(16)—C(21)—C(20)	110,5 (5)
C(6)—C(7)—N(16)	121,5 (5)		

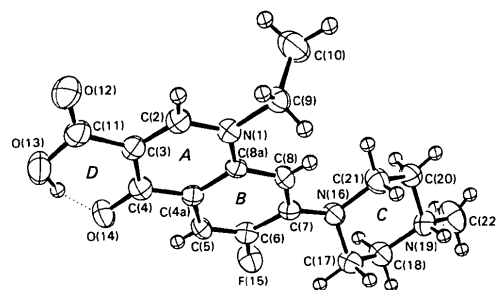


Fig. 1. Vue en perspective de l'ion péfloxacinium, numéros attribués à ses atomes et lettres utilisées pour désigner les cycles.

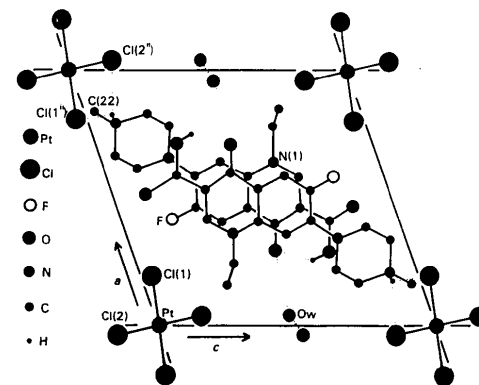


Fig. 2. Dessin de la structure vue selon [010]. Les traits en pointillé représentent les liaisons hydrogène.

Huber, 1985) et l'acide aminooxolinique (Czugler, Argay, Franck, Mészáros, Kutschabsky & Reck, 1976).

Comme dans ces composés, la présence du cycle *B* se manifeste dans le cycle *A* par une dissymétrie entre les liaisons des contours N(1)–C(2)–C(3)–C(4) et N(1)–C(8a)–C(4a)–C(4). N(1)–C(2), N(1)–C(8a) et C(7)–N(16) sont comparables aux liaisons N–C présentes dans les cycles pyridiniques. Toutes les autres liaisons N–C sont des liaisons simples; leurs longueurs sont comprises entre 1,463 (8) et 1,502 (9) Å. Dans le cation, seule C(4)–O(14) [1,261 (8) Å] possède une longueur inhabituelle. Celle-ci paraît en relation avec l'existence de la liaison hydrogène O(13)–H(13)···O(14) et avec la conjugaison des électrons  $\pi$  de C(4)–O(14) avec ceux de C(2)–C(3) d'une part et avec ceux du cycle *B* d'autre part.

Deux liaisons hydrogène O–H···O et deux liaisons N–H···Cl participent à la cohésion de la structure. Les deux premières s'établissent entre Ow et Ow' d'une part [(i):  $-x, 1-y, 1-z$ ], Ow et O(14) d'autre part. Leurs longueurs respectives sont de 2,73 (2) et de 2,92 (1) Å. Les deux autres sont N(19)–H(19)···Cl(1<sup>ii</sup>) [3,173 (6) Å, 141°] et N(19)–H(19)···Cl(2<sup>ii</sup>) [3,308 (6) Å, 132°] [(ii):  $1-x, -y, -z$ ].

*Acta Cryst.* (1988). C44, 472–474

### Références

- BAENZIGER, N. C., FOX, C. L. JR & MODAK, S. L. (1986). *Acta Cryst.* C42, 1505–1509.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). ORFFE. Rapport ORNL-TM306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, E.-U.
- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* 18, 1035–1038.
- CYGLER, M. & HUBER, C. P. (1985). *Acta Cryst.* C41, 1052–1055.
- CZUGLER, M., ARGAY, G., FRANCK, J., MÉSZÁROS, Z., KUTSCHABSKY, L. & RECK, G. (1976). *Acta Cryst.* B32, 3124–3126.
- FRENZ, B. A. (1982). *Structure Determination Package*. College Station, Texas, E.-U., et Enraf–Nonius, Delft, Pays-Bas.
- GOODRICH PURNELL, L. & HODGSON, D. J. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* 98, 4759–4763.
- HUBER, C. P., SAKI GOWDA, D. S. & ACHARYA, K. R. (1980). *Acta Cryst.* B36, 497–499.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 99 et 149. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- ITO, T. & SUGAWARA, Y. (1983). *BEST-PLANE PROGRAM*, 3<sup>e</sup> version (BPTC). Institute of Physical and Chemical Research, Wako-Shi, Saitama 351, Japon.
- JOHNSON, C. K. (1976). ORTEPII. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, E.-U.
- OHBA, S., SATO, S., SAITO, Y., OHSHIMA, K. & HARADA, J. (1983). *Acta Cryst.* B39, 49–53.
- TOFFOLI, P., RODIER, N., CEOLIN, R. & BLAIN, Y. (1987). *Acta Cryst.* C43, 1745–1748.

## Nonacarbonylbis{ $\mu_3$ -[(pentacarbonylrhenio)germanio(IV)]-Ge}-triangulo-triiron(Fe–Fe)

BY HANS-JÜRGEN HAUPT AND ULRICH FLÖRKE

*Anorganische und Analytische Chemie, Universität-GH Paderborn, D-4790 Paderborn, Warburger Straße 100, Federal Republic of Germany*

(Received 15 July 1987; accepted 23 November 1987)

**Abstract.** *closo*-[Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>{ $\mu_3$ -Ge[Re(CO)<sub>5</sub>]}<sub>2</sub>],  $M_r = 1217.3$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.096$  (2),  $b = 9.991$  (2),  $c = 16.870$  (4) Å,  $\alpha = 99.16$  (2),  $\beta = 97.55$  (2),  $\gamma = 98.38$  (2)°,  $U = 1478.5$  (6) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 2.733$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 117.3$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1116$ ,  $T = 298$  (1) K,  $R = 0.076$  for 3578 unique reflections. The diamagnetic title compound shows an iron–iron bonded triangular Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> framework capped by two  $\mu_3$ -GeRe(CO)<sub>5</sub> groups forming a trigonal bipyramidal metal-atom polyhedron. Each iron atom has a facial-CO ligand arrangement. The mean values of the metal–metal bond lengths are Ge–Fe = 2.379 (4), Ge–Re = 2.542 (3) and Fe–Fe = 2.719 (4) Å.

**Introduction.** In the course of our investigations on bonding capabilities between transition-metal carbonyl

fragments and main-group metals in cluster compounds (Haupt, Flörke & Preut, 1986) the title compound was synthesized and its crystal structure determined. The polyhedral heteronuclear metal–metal framework was previously unknown for Ge<sup>IV</sup> atoms, and the related bond parameters are valid with respect to the continuation of an earlier characterization of heteronuclear metal–metal bonds by Mössbauer spectroscopic measurements (Barbieri, Alonzo, Haupt & Preut, 1977).

**Experimental.** The dark red crystals were prepared by reaction of MnRe(CO)<sub>10</sub>, GeCl<sub>2</sub> and Fe(CO)<sub>5</sub> in a sealed glass tube at 493 K (Haupt, Götze & Flörke, 1987). Crystal size 0.25 × 0.40 × 0.65 mm, Nicolet R3m/V diffractometer, graphite-monochromated Mo *K* $\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å, lattice parameters