

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters, H-atom coordinates and complete geometry have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 71523 (10 pp.). Copies may be obtained through The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF reference: ST1073]

## References

- Brintzinger, H. H. (1988). In *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*, edited by W. Kaminsky & H. Sinn. Berlin: Springer-Verlag.
- Burger, P., Diebold, J., Gutman, S., Hund, H.-U. & Brintzinger, H.-H. (1991). *Organometallics*, **11**, 1319-1327.
- Burk, M. J., Colletti, S. L. & Halterman, R. L. (1991). *Organometallics*, **10**, 2998-3000.
- Ewen, J. A. (1986). In *Catalytic Polymerization of Olefins*, edited by T. Keii & K. Soga. New York: Elsevier.
- Nantz, M. H., Hitchcock, S. R., Sutton, S. C. & Smith, M. D. (1993). *Organometallics*. In preparation.
- Sheldrick, G. M. (1990). *SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*. Version 4.2. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Sheldrick G. M. (1993). *J. Appl. Cryst.* In preparation.
- Siemens (1989a). *P3/PC Diffractometer Program*. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Siemens (1989b). *XDISK. Data Reduction Program*. Version 3.11. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Sutton, S. C., Nantz, M. H. & Parkin, S. R. (1993). *Organometallics*. In the press.

*Acta Cryst.* (1994). **C50**, 171-173

## Tetra(*N*-methylimidazol)-kupfer(II)-bis(triiodid) $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4](\text{I}_3)_2^*$

KARL-FRIEDRICH TEBBE UND SHIDA NAFEPOUR

*Institut für Anorganische Chemie, der Universität zu Köln, Greinstraße 6, D-50939 Köln, Germany*

(Eingegangen am 15. Februar 1993; angenommen am 6. Juli 1993)

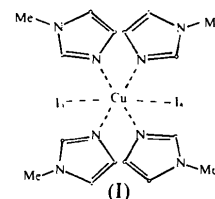
### Abstract

The structure of the title compound, tetrakis(1-methylimidazole-*N*<sup>3</sup>)copper(II) bis(triiodide), consists of square-planar coordinated  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4]^{2+}$  cations and symmetric triiodide anions  $\text{I}_3^-$ , which form long contacts with the cations. In the neutral complex, four coplanar N atoms and two triiodide ions form the expected quasi-octahedral coordination around Cu.

\* Untersuchungen an Polyhalogeniden. 13. Teil 12: Tebbe & Kavoozian (1993).

## Kommentar

Die Lageparameter sind in Tabelle 1 und die wichtigeren geometrischen Größen in Tabelle 2 aufgelistet. Die Bezeichnung der Atome geht aus Fig. 1 hervor. Die Kristallstruktur von Tetra(*N*-methylimidazol)-kupfer(II)-bis(triiodid) (I) wird aus dem isolierten, neutralen, koor-



dinativ abgesättigten Komplex  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4](\text{I}_3)_2$  der Punktsymmetrie 2 aufgebaut, der sich in das quadratisch planare Kation  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4]^{2+}$  und die nahezu unverzerrten und schwach gewinkelten Triiodidionen  $\text{I}_3^-$  zerlegen läßt, welche die Koordination des Zentralatoms zu einer gestreckt oktaedrischen ergänzen. Diese quasi-oktaedrische Koordination vom Typ 4+2 ist für Komplexe des zweiwertigen Kupfers mit vier sterisch anspruchslosen Stickstoff- und zwei Iodliganden charakteristisch, wie der Vergleich mit den Strukturen der Verbindungen  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{I}_4]$  (Dubler & Linowsky, 1975),  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{I}_6]$  (Tebbe, 1982),  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{TII}_4)_2]$  (Tebbe, 1989) und  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{CuI}_2)_2]$  (Hoyer & Hartl, 1991) zeigt. Hier führt die schwache koordinative Bindung zu keiner merklichen Verzerrung des Triiodidions. Die Geometrie des Liganden *N*-Methylimidazol entspricht ebenfalls der Erwartung, wie ein Vergleich mit den Standardgrößen (Allen, Kennard, Watson, Brammer, Orpen & Taylor, 1987) und mit den Strukturen z.B. der Verbindungen  $[\text{Cu}(\text{imMe})_4][\text{CuCl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Clegg, Nicholson, Collison & Garner, 1988, und dort zitierte Literatur) und  $[\text{CuCl}(\text{imMe})(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})]$  (Norman, Rose & Stenkamp, 1990) zeigt. Wegen der weitergehenden Substitution des Liganden, den unterschiedlichen Koordinationseigenschaften des Zentralatoms und nicht zuletzt wegen der Fehlordnung im Komplex und der merkwürdigen Verzerrung des Triiodidions (die Verkürzung des einen Schenkels ist der Verlängerung des anderen gleich) ist die Struktur der Verbindung  $\text{Pt}(\text{imMe}_2)_4(\text{I}_3)_2$  (Korte, Krebs, van Kralingen, Marcelis & Reedijk, 1981) trotz ähnlicher Zusammensetzung für einen Vergleich weniger geeignet. Die Packung der neutralen Komplexe im Kristall folgt den bekannten Prinzipien (Kitaigorodskii, 1979). Gliedert man diese in kationische Bereiche  $\text{Cu}(\text{imMe})_4^{2+}$  und anionische Bereiche  $\text{I}_3^-$ , so deutet sich senkrecht zu  $[001]$  ein schichtartiger Aufbau der Kristallstruktur an. Die Triiodidionen  $\text{I}_3^-$  sind in solchen anionischen Schichten um  $z = 0, \frac{1}{2}$  jeweils parallel ausgerichtet, ohne dabei bemerkenswerte Kontakte zu knüpfen. Diese wechseln sich mit den kationischen Schichten um  $z = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$  ab, wobei aber die Liganden imMe in die Iodsicht hineinragen und die Triiodidionen voneinander trennen.

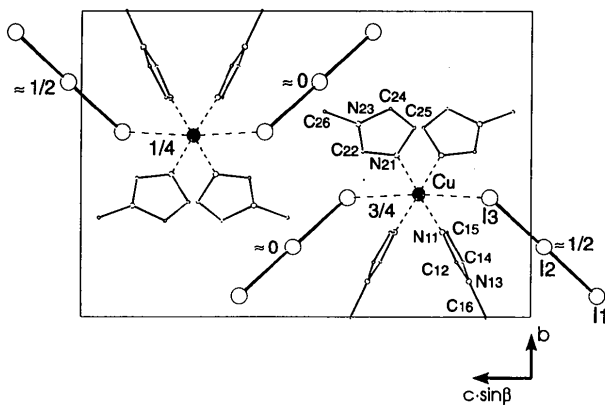


Fig. 1. Kristallstruktur.

## Experimentelles

### Kristalldaten

[Cu(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub> $M_r = 1153,393$ 

Monoklin

 $P2_1/n$  $a = 8,116 (2) \text{ \AA}$  $b = 11,246 (3) \text{ \AA}$  $c = 17,243 (3) \text{ \AA}$  $\beta = 101,49 (1)^\circ$  $V = 1542,3 (6) \text{ \AA}^3$  $Z = 2$  $D_x = 2,483 \text{ Mg m}^{-3}$ Mo  $K\alpha$  Strahlung $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ 

### Datensammlung

Enraf-Nonius CAD-4

Diffraktometer

 $\omega/\theta$  Abtastung

Absorptionskorrektur:

empirisch

 $T_{\min} = 0,73, T_{\max} = 0,99$ 

5737 gemessene Reflexe

2671 unabhängige Reflexe

2328 beobachtete Reflexe

 $[F > 4,0\sigma(F)]$ 

### Verfeinerung

Verfeinerung auf  $F$  $R = 0,0296$  $wR = 0,0292$  $S = 3,171$ 

2328 Reflexe

180 Parameter

Nur H-Atom Temperatur-

faktoren verfeinert, außer

H161, H162, H163, H164,

H165, H166, H261, H262,

H263, H264, H265, H266

nur H-Atom Koordinaten

verfeinert

Berechnete Gewichtungen

 $w = 1/[\sigma^2(F) + 0,0001F^2]$ 

Gitterparameter aus 24 Reflexen

 $\theta = 10,26 - 15,54^\circ$  $\mu = 6,673 \text{ mm}^{-1}$  $T = 293 \text{ K}$ 

Platte

 $0,20 \times 0,20 \times 0,16 \text{ mm}$ 

Rotschwarz

Kristallquelle: erstma-

lige Darstellung im

stöchiometrischen Ansatz

aus den Komponenten

 $R_{\text{int}} = 0,016$  $\theta_{\max} = 25^\circ$  $h = -9 \rightarrow 9$  $k = 0 \rightarrow 13$  $l = -20 \rightarrow 20$ 

3 Kontrollreflexe

Häufigkeit: 120 min

Intensitätsschwankung:

1,2%

 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,001$  $\Delta\rho_{\max} = 0,868 \text{ e \AA}^{-3}$  $\Delta\rho_{\min} = -0,843 \text{ e \AA}^{-3}$ 

Extinktionskorrektur:

Zachariasen-Typ

(SHELX76; Sheldrick,

1976)

Extinktionskoeffizient:

0,00235 (4)

Atomformfaktoren aus *Inter-**national Tables for X-ray**Crystallography* (1974,

Bd. IV, Tabelle 2.2B)

Tabelle 1. *Fractionelle Atomkoordinaten und isotrope Äquivalente der Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ )*

$$U_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
I1	0,41203 (5)	0,93148 (4)	0,14731 (3)	0,0644 (2)
I2	0,49986 (4)	0,76992 (3)	0,02885 (2)	0,0491 (1)
I3	0,57605 (4)	0,60728 (4)	-0,09276 (2)	0,0544 (1)
Cu	1/4	0,59509 (7)	3/4	0,0379 (3)
N11	0,1360 (4)	0,7198 (3)	0,8027 (2)	0,037 (1)
C12	0,2015 (6)	0,8207 (4)	0,8336 (3)	0,039 (2)
N13	0,0876 (5)	0,8834 (3)	0,8625 (2)	0,042 (1)
C14	-0,0602 (6)	0,8209 (5)	0,8489 (3)	0,051 (2)
C15	-0,0291 (6)	0,7204 (5)	0,8122 (3)	0,046 (2)
C16	0,1172 (8)	1,0007 (4)	0,9003 (4)	0,068 (2)
N21	0,1338 (5)	0,4685 (4)	0,7994 (2)	0,043 (1)
C22	0,1228 (6)	0,4565 (4)	0,8742 (3)	0,041 (2)
N23	0,0231 (5)	0,3672 (4)	0,8846 (2)	0,041 (1)
C24	-0,0329 (8)	0,3172 (5)	0,8129 (3)	0,065 (2)
C25	0,0373 (8)	0,3793 (5)	0,7603 (3)	0,063 (2)
C26	-0,0197 (7)	0,3272 (6)	0,9593 (2)	0,064 (3)

Tabelle 2. *Geometrische Parameter ( $\text{\AA}, ^\circ$ )*

I2—I1	2,9260 (9)	C15—N11	1,382 (6)
I2—I3	2,9318 (8)	N13—C16	1,470 (6)
Cu—I3	3,3999 (7)	N21—C22	1,317 (6)
Cu—N11	1,996 (4)	C22—N23	1,324 (6)
Cu—N21	1,990 (4)	N23—C24	1,352 (6)
N11—C12	1,320 (6)	C24—C25	1,357 (9)
C12—N13	1,336 (6)	C25—N21	1,365 (7)
N13—C14	1,370 (6)	N23—C26	1,470 (6)
C14—C15	1,344 (8)		
I1—I2—I3	178,11 (2)	C16—N13—C12	125,1 (4)
N21—Cu—N21'	88,7 (3)	C16—N13—C14	126,6 (5)
N21—Cu—N11	90,3 (2)	N21—C22—N23	111,9 (4)
N21—Cu—N11'	178,3 (1)	C22—N23—C24	107,1 (4)
N11—Cu—N11'	90,7 (2)	N23—C24—C25	106,7 (5)
N11—C12—N13	110,6 (4)	C24—C25—N21	108,9 (4)
C12—N13—C14	108,2 (4)	C25—N21—C22	105,3 (4)
N13—C14—C15	105,8 (4)	C26—N23—C22	127,5 (4)
C14—C15—N11	109,7 (4)	C26—N23—C24	125,4 (5)
C15—N11—C12	105,7 (4)	Cu—I3—I2	110,71 (2)

Die bisher nicht beschriebene Verbindung [Cu(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kristallisiert bei Raumtemperatur aus der Lösung stöchiometrischer Mengen von 0,3 g (1,57 mmol) Kupfer(Diodid), 0,5 g (6,09 mmol) 1-Methylimidazol und 1,19 g (4,6 mmol) Iod in einer Mischung von 60 ml Chloroform und Aceton (Volumenverhältnis 2:1) beim Eindunsten aus. Die Kristalle fallen in rot-schwarzen Platten an, deren Schmelzpunkt 423 K beträgt. Die Verbindung ist an der freien Luft stabil. Durch eine analytische Charakterisierung wurde die Zusammensetzung Cu(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bestätigt (I<sup>-</sup> argentometrisch nach Reduktion mit Zink, Cu<sup>2+</sup> durch Atomabsorptionsspektroskopie, C, H, N durch Verbrennungsanalyse, theoretische Werte/Messwerte: 66,03/63,05% I<sup>-</sup>, 5,5/5,2% Cu, 16,6/16,9% C, 9,7/9,8% N und 2,08/2,2% H). Deren Identität wurde durch einen Vergleich des beobachteten mit dem berechneten (LAZY PULVERIX; Yvon, Jeitschko & Parthé, 1977) Pulverdiagramm gesichert. Die röntgenographische Vorcharakterisierung erfolgte mit der Drehkristall- und Weissenberg-Technik  $\{[001], (hk0), (hk1)\}$ , Mo  $K\alpha$  und die Sammlung der Daten mit dem Vierkreis diffraktometer CAD-4. Die Zuordnung der Raumgruppe  $P2_1/n$  erfolgte über die Laue-Symmetrie und die Auslöschungen. Die Zellbesetzung  $Z = 2$  wurde über Volumeninkremente (Biltz, 1934) abgeschätzt. Die Lagen der Iodatome konnten aus der Patterson-Synthese entnommen werden. Mit Fourier-Methoden ließ sich das Strukturmodell schrittweise vervollständigen und isotrop bis  $R = 0,101$  verfeinern.

Bei der abschließenden Verfeinerung wurden die Wasserstofflagen an den Imidazolringen geometrisch berechnet. Die Wasserstofflagen der Methylgruppen wurden entsprechend zwei Orientierungen aufgespalten und geometrisch streng an die C-Atome angebunden. Den beiden Sorten H-Lagen wurden jeweils gemeinsame isotrope Temperaturkoeffizienten zugeordnet. Datensammlung: Enraf-Nonius CAD-4. Gitterverfeinerung: Enraf-Nonius CAD-4. Datenreduktion: Programmsystem *SDP-Plus* (Frenz, 1978). Lösung der Struktur mit Programm: *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). Verfeinerung der Struktur mit Programm: *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Zeichenprogramm: *SCHAKAL88* (Keller, 1988). Programme zur Berechnung der geometrischen Daten und zur Erstellung der Tabellen: *KRISTALL-ST* (Tebbe, 1992), *ORFFE4* (Busing, Martin, Levy, Brown, Johnson & Thiessen, 1976), *PARST* (Nardelli, 1983).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Die Listen der Strukturdaten, anisotropen Temperatur, H-Atom Koordinaten Koeffizienten und vollständigen geometrischen Daten sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 71514: 21 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF Aktenzeichen: SE1026]

## Literatur

- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1-S19.
- Biltz, W. (1934). *Raumchemie der festen Stoffe*. Verlag von Leopold Voss, Leipzig.
- Busing, W. R., Martin, K. O., Levy, H. A., Brown, G. M., Johnson, C. K. & Thiessen, W. E. (1976). *ORFFE4*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.
- Clegg, W., Nicholson, J. R., Collison, D. & Garner, C. D. (1988). *Acta Cryst. C44*, 453-461.
- Dubler, E. & Linowsky, L. (1975). *Helv. Chim. Acta*, **58**, 2604-2609.
- Frenz, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4 SDP - a Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Solution. Computing in Crystallography*, herausgegeben von H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld & G. C. Bassi, S. 64-71. Delft Univ. Press.
- Hoyer, M. & Hartl, H. (1991). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **598**, 151-162.
- Keller, E. (1988). *SCHAKAL88. Fortran Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*. Univ. Freiburg, Deutschland.
- Kitaigorodskii, A. I. (1979). *Molekülkristalle*. Akademie-Verlag, Leipzig.
- Korte, H.-J., Krebs, B., van Kralingen, C. G., Marcelis, A. T. M. & Reedijk, J. (1981). *Inorg. Chim. Acta*, **52**, 61-67.
- Nardelli, M. (1983). *Comput. Chem.* **7**, 95-98.
- Norman, R. E., Rose, N. J. & Stenkamp, R. E. (1990). *Acta Cryst. C46*, 1-6.
- Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. Cambridge, England.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. Göttingen, Deutschland.
- Tebbe, K.-F. (1982). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **489**, 93-110.
- Tebbe, K.-F. (1989). *Acta Cryst. C45*, 180-182.
- Tebbe, K.-F. (1992). *KRISTALL-ST. Ein Programmsystem zur Erstellung von Eingabefiles, Tabellen und Pulverdiagrammen*. Univ. Köln, Deutschland.

Tebbe, K.-F. & Kavosian, A. (1993). *Z. Naturforsch. Teil B*, **48**, 438-442.

Yvon, K., Jeitschko, W. & Parthé, E. (1977). *J. Appl. Cryst.* **10**, 73-74.

*Acta Cryst.* (1994). **C50**, 173-175

## Bis(2-ethoxycarbonylamino-6-methylpyridine N-oxide)copper(II)

DOUGLAS X. WEST

*Department of Chemistry, Illinois State University, Normal, IL 61761, USA*

EUGENE J. ZALUZEC AND STEPHEN F. PAVKOVIC

*Department of Chemistry, Loyola University of Chicago, 6525 N. Sheridan Road, Chicago, IL 60626-5385, USA*

(Received 21 August 1992; accepted 31 August 1993)

## Abstract

The complex has a distorted square-planar structure with bidentate ligands chelated to Cu in a *cis* (*N,O:O',N'*) arrangement. The average distance from Cu to N is 1.929 (4) Å and from Cu to O is 1.906 (4) Å. The N—Cu—N' angle of 110.9 (1)° differs markedly from the O—Cu—O' angle of 91.6 (1)° because of large substituents attached to N. Some measure of the deviation from idealized square-planar coordination is indicated by angles of 154.9 (1) and 157.9 (2)° between nominally *trans* N and O donor atoms spanning Cu. Molecular packing in the crystal results in parallel alignment of neighboring aromatic rings.

## Comment

Several different types of coordination complexes have been isolated in an ongoing study involving the preparation of 2-substituted pyridine *N*-oxide ligands and their reaction products with various metal ions (West & Huffman 1989; West & Borowy, 1991). One series of ligands was prepared by converting an amino group at the 2 position into a urethane (Ertem, Severns & West, 1986). Subsequent reaction with copper(II) perchlorate resulted in the isolation of tetrakis complexes,  $\text{CuL}_4(\text{ClO}_4)_2$ , in which the ligand is presumed to be monodentate. However, reaction with copper(II) acetate resulted in deprotonation of the amino function and isolation of neutral bis complexes,  $\text{CuL}_2$ . These became of interest because the formula implied ligand chelation in the presence of a large substituent at the 2 position. Consequently, the structure determina-