

- Fujii, Y., Kyuno, E. & Tsuchiya, R. (1970). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **43**, 786–789.
- Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Khodadad, P. & Rodier, N. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 1690–1692.
- Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. of Cambridge, England.
- Spek, A. L. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, C-34.
- Spek, A. L. (1993). *HELENA. Program for Data Reduction*. Utrecht Univ., The Netherlands.
- Walba, D. M., Richards, R. M., Hermsmeier, M. & Haltiwanger, R. C. (1987). *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 7081–7087.
- Walker, N. & Stuart, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.

*Acta Cryst.* (1994). **C50**, 1574–1576

## Sels de *S,S'*-(Alcane- $\alpha,\omega$ -diyle)bis-(thiouronium). II. Tétrachloroplatinate(II) de *S,S'*-(Butane-1,4-diyle)bis(thiouronium) Monohydrate

NGUYEN-HUY DUNG ET N. RODIER

Laboratoire de Chimie Physique,  
Minérale et Bioinorganique,  
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques,  
Université de Paris XI, 5 Rue J.-B. Clément,  
92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

B. VIOSSAT

Laboratoire de Chimie Générale,  
UFR de Médecine et de Pharmacie,  
Université de Poitiers, 34 Rue de Jardin des Plantes,  
86034 Poitiers CEDEX, France

J. C. LANCELOT

Laboratoire de Chimie Thérapeutique,  
UFR de Pharmacie, Université de Caen,  
1 Rue Vaubénard, 14032 Caen CEDEX, France

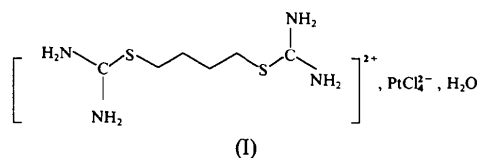
(Reçu le 18 octobre 1993, accepté le 8 février 1994)

### Abstract

The structure of *S,S'*-(1,4-butanediyl)bis(thiouronium) tetrachloroplatinate(II), (C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)[PtCl<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O, consists of square-planar PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> anions and BTUB<sup>2+</sup> cations [where BTUB<sup>2+</sup> is the bis-protonated form of the organic ligand 1,4-butanediylbis(thiourea)]. This ligand exhibits a centre of symmetry and packs in an extended *trans* configuration. The water molecule is involved in an O—H...N hydrogen bond with the BTUB<sup>2+</sup> cation.

### Commentaires

Les tétrahalogénométallates(II) d'alcane- $\alpha,\omega$ -diyle-bis(ammonium) présentant une structure feuilletée du type perovskite ont fait l'objet de nombreuses études structurales (Tichy, Benes, Kind & Arend, 1980). Leur formule générale peut s'écrire LH<sub>2</sub>, MX<sub>4</sub> [L = H<sub>3</sub>N—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—NH<sub>3</sub>, M = Cu, Mn, Fe, etc., et X = Cl, Br ou I]. La famille à laquelle appartient le produit étudié peut être représentée par la même formule à condition de désigner par L le composé *S,S'*-(alcane- $\alpha,\omega$ -diyle)bis(thiourée). Le nombre n d'atomes de carbone contenus dans L (Lancelot, 1993) peut varier de 4 à 12. Ce mémoire est consacré à [(H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CS(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][PtCl<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O (I). L'étude cristallographique de ce dernier a été entreprise dans le but de préciser la géométrie du cation. Elle fait suite à celle du tétrachloroplatinate(II) de *S,S'*-(octane-1,8-diyl)bis(thiouronium) (Viossat, Nguyen-Huy Dung & Lancelot, 1994).



Le platine étant centre de symétrie, les quatre atomes de chlore auxquels il est lié réalisent un quadrilatère plan. Celui-ci est très proche d'un carré puisque les différences entre les distances Pt—Cl sont de l'ordre des incertitudes et que l'angle Cl(1)—Pt—Cl(2) est égal à 90,65 (6)°.

Comme l'anion, le cation possède la symétrie  $\bar{1}$ . La Fig. 1 et les angles de torsion rapportés dans le Tableau 2 montrent que sa configuration est tout *trans*. Il est approximativement plan puisque les distances des atomes qui le constituent au plan moyen calculé avec les mêmes atomes ne dépassent pas 0,196 (6) Å. Il résulte de la protonation que les distances C(11)—N(12) et C(11)—N(13) sont égales aux incertitudes près, alors que dans le coordination isothiourée présent dans [Au{SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Br (Porter, Fackler, Costamagna & Schmidt, 1992), elles sont longues respectivement de 1,40 (2) et de 1,26 (2) Å. La différence entre S—C(1) [1,799 (7) Å] et S—C(11) [1,734 (5) Å] est due au caractère partiel de double liaison de S—C(11).

Ces distances ne sont pas significativement différentes de leurs homologues respectives dans le *p*-chlorobenzoate de *S*-méthylthiouronium (Kennard & Walker, 1963). Quant aux liaisons C<sub>sp<sup>2</sup></sub>—C<sub>sp<sup>3</sup></sub>, leurs longueurs sont comparables à celles rencontrées dans le butane-1,4-disulfonate d'argent(I) (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1981). Des liaisons hydrogène, N—H...O, O—H...Cl et N—H...Cl, participent à la cohésion cristalline. Leurs caractéristiques géométriques sont rapportées dans le Tableau 2.

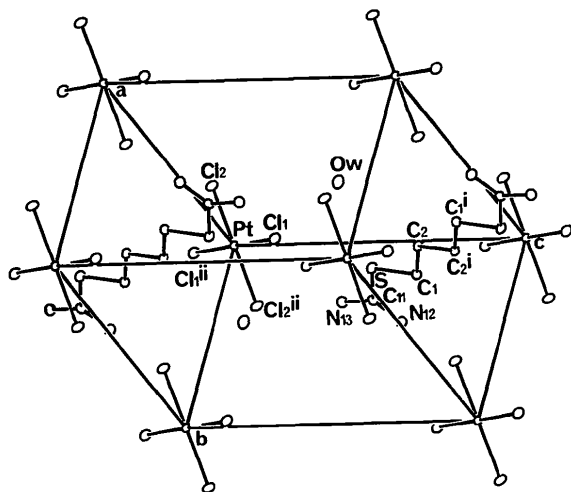


Fig. 1. Vue du contenu de la maille (l'atome de platine étant placé à l'origine).

**Partie expérimentale**

Le composé a été obtenu vers 320 K par action de  $K_2[PtCl_4]$  sur le *S,S'*-(butane-1,4-diyle)bis(thiouronium) en solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique (1 mol  $l^{-1}$ ). Les réactifs sont pris en quantités équimolaires. Densité mesurée par flottaison dans un mélange  $C_2H_4Br_2/CCl_4$ .

**Données cristallines**

$(C_6H_{16}N_4S_2)[PtCl_4] \cdot H_2O$

$M_r = 563,3$

Triclinique

$P\bar{1}$

$a = 7,709 (3) \text{ \AA}$

$b = 7,333 (2) \text{ \AA}$

$c = 10,819 (4) \text{ \AA}$

$\alpha = 98,28 (2)^\circ$

$\beta = 119,64 (2)^\circ$

$\gamma = 113,26 (2)^\circ$

$V = 442,1 (4) \text{ \AA}^3$

$Z = 1$

$D_x = 2,12 \text{ Mg m}^{-3}$

$D_m = 2,16 \text{ Mg m}^{-3}$

Mo  $K\alpha$  radiation

$\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

$\theta = 9,06\text{--}16,90^\circ$

$\mu = 8,85 \text{ mm}^{-1}$

$T = 292 \text{ K}$

Plaquette

$0,25 \times 0,20 \times 0,09 \text{ mm}$

Orangée

**Collection des données**

Diffractomètre Enraf-Nonius

CAD-4

Balayage  $\omega$ - $2\theta$

Pas de correction

d'absorption

1723 réflexions mesurées

1723 réflexions

indépendantes

1703 réflexions observées

$[I \geq 3\sigma(I)]$

$\theta_{max} = 26^\circ$

$h = -9 \rightarrow 8$

$k = 0 \rightarrow 9$

$l = -13 \rightarrow 12$

3 réflexions de référence

fréquence: 120 min

variation d'intensité: non

significative

**Affinement**

Affinement basé sur les  $F$

$R = 0,031$

$\Delta\rho_{max} = 1,7 (2) e \text{ \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{min} = -1,7 (2) e \text{ \AA}^{-3}$

$wR = 0,039$

$S = 1,54$

1703 réflexions

89 paramètres

Les paramètres des atomes

d'hydrogène en position

théorique

$w = 1/\sigma^2(F_o)$

$(\Delta/\sigma)_{max} = 0,01$

Correction d'extinction:

Stout & Jensen (1968)

Coefficient d'extinction:

$5 (1) \times 10^{-7}$

Facteurs de diffusion des

International Tables for

X-ray Crystallography

(1974, Tome IV)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents ( $\text{\AA}^2$ )

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

	x	y	z	$U_{eq}$
Pt	0	0	0	0,03058 (5)
Cl(1)	0,2267 (2)	0,1733 (3)	0,2691 (2)	0,0474 (3)
Cl(2)	0,2580 (2)	-0,0990 (3)	0,0220 (2)	0,0600 (3)
S	0,1858 (2)	0,3139 (2)	0,6069 (2)	0,0394 (3)
C(1)	0,2223 (8)	0,3864 (8)	0,7880 (6)	0,036 (1)
C(2)	0,4748 (8)	0,4603 (9)	0,9192 (5)	0,036 (1)
C(11)	-0,1078 (8)	0,2223 (8)	0,4634 (6)	0,031 (1)
N(12)	-0,2541 (7)	0,2120 (8)	0,4937 (5)	0,045 (1)
N(13)	-0,1730 (8)	0,1677 (8)	0,3195 (5)	0,045 (1)
OW	0,7499 (8)	0,3487 (9)	0,7496 (6)	0,084 (1)

Tableau 2. Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ), angles des liaisons et de torsion ( $^\circ$ ) et liaisons hydrogène ( $\text{\AA}, ^\circ$ )

Pt—Cl(1)	2,301 (1)	C(1)—C(2)	1,520 (7)
Pt—Cl(2)	2,294 (2)	C(2)—C(2')	1,549 (9)
S—C(1)	1,799 (7)	C(11)—N(12)	1,30 (1)
S—C(11)	1,734 (5)	C(11)—N(13)	1,313 (9)
Cl(1)—Pt—Cl(2)	90,65 (6)	S—C(11)—N(12)	123,5 (4)
C(1)—S—C(11)	104,3 (3)	S—C(11)—N(13)	115,0 (6)
S—C(1)—C(2)	107,1 (5)	N(12)—C(11)—N(13)	121,5 (5)
C(1)—C(2)—C(2')	110,2 (6)		
C(11)—S—C(1)—C(2)	177,9 (4)	C(1)—S—C(11)—N(13)	177,4 (5)
C(1)—S—C(11)—N(12)	-1,1 (6)	S—C(11)—C(2)—C(2')	176,4 (4)

D	H	A	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
N(12)	H(12)	OW <sup>iii</sup>	2,79 (1)	149
N(12)	H'(12)	Cl(1 <sup>iii</sup> )	3,360 (6)	151
N(13)	H(13)	Cl(1)	3,371 (7)	169
N(13)	H(13)	Cl(2 <sup>ii</sup> )	3,339 (7)	110
N(13)	H'(13)	Cl(2 <sup>iii</sup> )	3,297 (4)	160
OW	H'(OW)	Cl(2 <sup>iv</sup> )	3,290 (7)	153

Codes de symétrie: (i)  $1-x, 1-y, 2-z$ ; (ii)  $-x, -y, -z$ ; (iii)  $x-1, y, z$ ; (iv)  $1-x, -y, 1-z$ .

La structure résolue par la méthode de l'atome lourd et la figure réalisée le programme ORTEPII (Johnson, 1976). Tous les programmes utilisés appartiennent au système SDP (B. A. Frenz & Associates, Inc., 1982).

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des distances des atomes d'hydrogène et des plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: PA1087). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

**Références**

B. A. Frenz & Associates, Inc. (1982). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas, EU  
 Charbonnier, F., Faure, R. & Loiseleur, H. (1981). *Acta Cryst.* B37, 822-826.

- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Kennard, O. & Walker, J. (1963). *J. Chem. Soc.* pp. 5513–5533.
- Lancelot, J. C. (1993). Communication privée.
- Porter, L. C., Fackler, J. P. Jr, Costamagna, J. & Schmidt, R. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 1751–1754.
- Stout, G. H. & Jensen, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, pp. 410–412. Londres: Macmillan.
- Tichy, K., Benes, J., Kind, R. & Arend, H. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1355–1367.
- Viosat, B., Nguyen-Huy Dung & Lancelot, J. C. (1994). *Acta Cryst.* **C50**, 362–364.

*Acta Cryst.* (1994). **C50**, 1576–1578

### Tris(trimethylphenylammonium) Hexaiodotricuprate(I)

GUOZHI HU AND ELIZABETH M. HOLT

Department of Chemistry, Oklahoma State University,  
Stillwater, Oklahoma 74078, USA

(Received 18 January 1994; accepted 13 April 1994)

#### Abstract

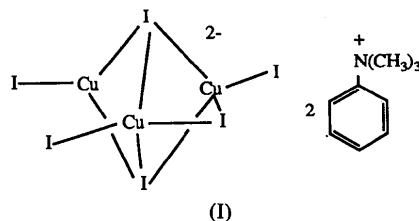
An anionic cuprous iodide complex of a previously unreported type,  $[C_9H_{14}N]_3[Cu_3I_6]$ , exists as an isosceles triangle of three Cu atoms [one unique edge 2.551 (3) Å and two longer edges averaging 2.707 (2) Å] each bound to a terminal I atom [Cu—I<sub>terminal</sub> 2.506 (3) Å average]. Cu atoms at the unique edge are bridged by an I atom [Cu—I<sub>bridging</sub> 2.646 (2) Å average] and the triangle is capped on both faces by two additional I atoms [Cu—I<sub>face capping</sub> 2.750 (3) Å average]. Thus two Cu atoms have fourfold coordination to I atoms and the other is three-coordinate. The cuprous iodide complex and one trimethylphenylammonium group are found about mirror planes at  $y = \frac{1}{4}$  and  $\frac{3}{4}$ . Additional trimethylphenylammonium groups are packed between these layers.

#### Comment

Copper and halide combine in a variety of stoichiometries to form anionic complexes  $Cu_yX_z$ ,  $z > y$  (Jagner & Helgesson, 1991). The number of larger discrete (non-polymeric) complexes with  $3 < y < 56$  that have been identified by single-crystal X-ray diffraction are more notable for their differences than for their similarities. I atoms are seen in terminal,  $\mu_2$ ,  $\mu_3$  and  $\mu_4$  positions with the larger coordination numbers associated with longer Cu—I bonds. Cu atoms may be two-, three- or four-coordinate. Cu...Cu non-bonded distances vary from

2.5 to >3.0 Å. Rhombohedra with Cu and halide atoms at alternate corners are common building blocks, and are found sharing corners or edges to form the motifs of higher nuclearity.

$[Co(C_5H_5)_2]_3Cu_3I_6$ , the structure of greatest resemblance to the title compound (I), is similar as it contains an isosceles triangle of Cu atoms, but with two short Cu...Cu distances [average 2.518 (6) Å] and one long distance [3.178 (6) Å], doubly face-capped by I atoms. The two short edges are bridged by I atoms and only the two Cu atoms of the long side have terminal I atoms. Thus transformation to the allotropic motif of the title structure requires the rupture of one bridging iodide bond with the lengthening of that side of the triangle (Hartl, 1987).



There is no obvious relationship to any of the motifs of higher copper content. The bridged tetrahedron of Cu atoms seen in  $Cu_4X_6^{2-}$ , isolated with  $X = I$  and triphenylmethylphosphonium (Bowmaker, Clark & Yuen, 1976) and  $K[12\text{-crown-}4]$  (Rath & Holt 1985) cations, and with  $X = Br$  and butyltriphenylphosphonium (Andersson & Jagner, 1986) and tetrapropylammonium (Asplund & Jagner, 1984) cations, is unrelated, as are the corner-sharing rhombohedra of tris(tetrapropylammonium) $Cu_4I_7$  (Hartl, Brudgam & Mahdjour, 1990) and  $[Co(C_5H_5)_2]_4[Cu_4I_8]$  (Hartl, 1987), and the pentagons of Cu atoms, edge bridged and doubly face capped by halide atoms, as seen in bis(tetrapropylammonium) $Cu_5I_7$  (Hartl & Abadi, 1984) and bis(methyltributylammonium) $Cu_5Br_7$  (Andersson & Jagner, 1988).  $Cu_6X_{11}$ , a trigonal prism with five face-capping I atoms and a terminal I atom bound to each Cu atom, has been observed only with  $X = I$  {hexakis(tetraethylammonium)( $Cu_6I_{11}$ )I (Abadi, Hartl & Fuchs, 1984) and  $[Co(C_5H_5)_2]_9(Cu_6I_{11})(Cu_6I_8)_2$  (Hartl & Brudgam, 1989)}. Similarly, the known motifs with greater copper content,  $[K_7(12\text{-crown-}4)]_6(Cu_8I_{13})(Cu_4I_6)$  (Rath & Holt, 1985),  $[N,N\text{-}(\text{dimethyl})\text{isopropylideneammonium}]_5Cu_8I_{13}$  (Herrschaft, 1990) and  $(\text{pyridinium})_{24}(Cu_{36}I_{56})L_4$  (Hartl & Fuchs, 1986), are known only with  $X = I$ . However, there are known  $X = Br$  and  $X = Cl$  varieties of higher copper stoichiometry, such as  $[Co(NH_3)_6]_4(Cu_5Cl_{16})Cl$  (Murray-Rust, Day & Prout, 1966), tris(methyltriethylammonium) $Cu_6Br_9$  (Andersson & Jagner, 1989), tetrakis(phenyltrimethylammonium) $Cu_6Br_{10}$  (Hu & Holt, 1994) and  $Rb_4Cu_9Cl_{13}$  (Gaines & Geller, 1986).