

P1—Re—P2	175.35 (5)	N1—Re—O	87.6 (2)
P1—Re—N1	90.7 (1)	N2—Re—N3	91.1 (2)
P1—Re—N2	85.5 (1)	N2—Re—O	85.3 (2)
P1—Re—N3	90.5 (1)	N3—Re—O	176.2 (2)
P1—Re—O	90.4 (1)	Re—N1—C1	173.3 (4)
P2—Re—N1	85.0 (1)	Re—N2—C2	163.9 (4)
P2—Re—N2	98.6 (1)	Re—N3—C3	170.0 (5)
P2—Re—N3	91.5 (1)	N1—C1—S1	177.2 (6)
P2—Re—O	87.8 (1)	N2—C2—S2	178.4 (6)
N1—Re—N2	171.8 (1)	N3—C3—S3	179.4 (5)
N1—Re—N3	96.1 (1)	Re—O—H	111 (3)

The positions of the H atoms on the phenyl rings were calculated and were included in the structure-factor calculations. Cell refinement: *SET4* (de Boer & Duisenberg, 1984). Data reduction: *SDP* (Enraf-Nonius, 1985). Program used to solve structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). Program used to refine structure: *SDP*. Molecular graphics: *SCHAKAL89* (Keller, 1989). Software used to prepare material for publication: *SDP*, *UTABLE* (Kretschmar, 1989). Programs were run on a DEC VAX Station 3100.

We gratefully acknowledge financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Fonds der Chemischen Industrie.

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters and complete geometry have been deposited with the IUCr (Reference: KA1086). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

References

- Boer, J. L. de & Duisenberg, A. J. M. (1984). *Acta Cryst.* **A40**, C-410.
- Bombieri, G., Mazzi, U., Gilli, G. & Hernández-Cano, F. (1978). *J. Organomet. Chem.* **159**, 53–62.
- Carrondo, C. T. de M. A. A., Shakir, R. & Skapski, A. C. (1978). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 841–848.
- Chatt, J., Garforth, J. D., Johnson, N. P. & Rowe, G. A. (1964). *J. Chem. Soc.* pp. 1012–1020.
- Conner, K. A. & Walton, R. A. (1987). Editors. *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 4, 1st ed., pp. 125–213. Oxford: Pergamon Press.
- Drew, M. G. B., Tisley, D. G. & Walton, R. A. (1970). *Chem. Commun.* pp. 600–601.
- Enraf-Nonius (1985). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- Fergusson, J. (1966). *Coord. Chem. Rev.* **1**, 459–503.
- Hahn, J. E., Nimry, T., Robinson, W. R., Salmon, D. J. & Walton, R. A. (1978). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1232–1236.
- Hübener, R. & Abram, U. (1993). *Inorg. Chim. Acta*, **211**, 121–123.
- Hübener, R., Abram, U. & Strähle, J. (1994a). *Inorg. Chim. Acta*, **216**, 223–228.
- Hübener, R., Abram, U. & Strähle, J. (1994b). *Inorg. Chim. Acta*, **224**, 193–197.
- Keller, E. (1989). *SCHAKAL89. Fortran Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*. Univ. of Freiburg, Germany.
- Kretschmar, M. (1989). *UTABLE. Program for Calculation of U_{eq}*. Univ. of Tübingen, Germany.
- Rouschias, G. (1974). *Chem. Rev.* **74**, 531–566.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. of Göttingen, Germany.
- Walker, N. & Stuart, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.
- Zachariasen, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139–1144.

Acta Cryst. (1995). **C51**, 878–880

Chlorure de *cis*-Chloro(diméthyl sulfoxyde)(metformine)platine(II)

BERNARD VIOSSAT

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

NGUYEN-HUY DUNG, N. RODIER ET F. BENTEFRIT

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

(Reçu le 29 mars 1994, accepté le 22 août 1994)

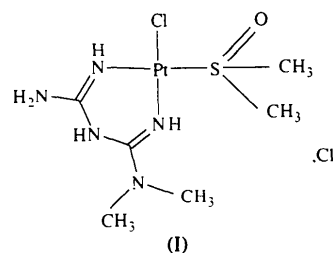
Abstract

In this *cis*-chloro(dimethyl sulfoxide)(metformin)platinum(II) chloride complex (metformin is 1,1-dimethylbiguanide), [PtCl(C₄H₁₁N₅)(C₂H₆OS)]Cl, the coordination about the Pt atom is square planar, involving Cl, S and two N atoms. The N atoms are in *cis* positions and belong to the metformin ligand. In the complex cation, the metformin–Pt ring is approximately planar. There is a delocalized orbital over the biguanide group. An N—H···O intramolecular hydrogen bond [2.75 (1) Å] forms a pseudo five-membered ring. Several N—H···Cl intermolecular hydrogen bonds take part in the cohesion of the structure.

Commentaire

La synthèse et l'étude structurale des composés de coordination formés par le platine(II) et la metformine (1,1-diméthylbiguanide) ont été entreprises dans la perspective d'obtenir des produits possédant une activité antitumorale.

L'unité asymétrique de (I) contient un anion Cl[−] et un cation *cis*-chloro-*S*-(diméthyl sulfoxyde)(metformine)-platine(II). L'atome de platine a un environnement de type plan-carré constitué par Cl(1), S, N(2) et N(4). S appartient à la molécule de diméthyl sulfoxyde, N(2) et N(4) à la molécule de metformine qui se comporte donc comme un coordinaat bidentate.



L'ensemble formé par le quadrilatère Cl(1), S, N(2), N(4) et l'atome métallique est presque plan. En effet, les distances des atomes qui le constituent au plan moyen P(1) calculé avec ces mêmes atomes sont comprises entre 0,010 (1) et 0,043 (8) Å. Les longueurs des liaisons Pt—Cl, Pt—S, Pt—N, S—C et S—O sont comparables à celles de leurs homologues respectives dans des composés similaires (Melanson, Hubert & Rochon, 1976; Melanson & Rochon, 1977; Khodadad & Rodier, 1987; Viossat, Toffoli, Khodadad & Rodier, 1988). Les angles formés par les droites joignant Pt à deux sommets contigus du quadrilatère N(2)—N(4)—S—Cl(1) appartiennent à l'intervalle 87,0 (2)—93,6 (1)°.

Les distances des atomes du cycle Pt—N(2)—C(1)—N(3)—C(2)—N(4) à son plan moyen P(2) ne dépassent pas 0,102 (8) Å. Donc, le cycle est approximativement plan. N(1) et N(5) sont situés respectivement à 0,052 (9) et à 0,088 (8) Å de P(2). Les valeurs des angles de torsion endocycliques vont de -15,2 (8) à 10 (1)°. A l'exception de N(5)—C(51) et N(5)—C(52), les distances N—C entre atomes contigus du groupement metformine sont comprises entre 1,29 (1) et 1,41 (1) Å. Elles indiquent que les liaisons correspondantes possèdent un caractère π partiel. C(1) et C(2) présentent une hybridation sp^2 et il a été vérifié dans la molécule de biguanide que N(3) ne porte pas d'atome d'hydrogène (Ernst & Cagle, 1977). On peut donc admettre l'existence, sur le contour N(2)—C(1)—N(3)—C(2)—N(4) et sur C(1)—N(1) et C(2)—N(5), d'une orbitale délocalisée à laquelle participent, outre les doublets 'non partagés' de N(1), de N(3) et de N(5), trois électrons fournis respectivement par C(1), C(2) et N(3).

La quasi-planéité du cycle obtenu lors de la coordination de la biguanide ou de ses dérivés à un cation métallique, ainsi que la présence d'une orbitale délocalisée sur la molécule de biguanide, ont déjà été signalées par Sen (1969) et par Saha, Sen & Guya (1975).

Plusieurs distances N—Cl et une distance N—O sont susceptibles de correspondre à des liaisons hydrogène. Leurs longueurs sont rapportées dans le Tableau 2. Les distances N—Cl appartiennent à l'intervalle 3,070 (8)—

3,297 (8) Å. Quant à la distance N—O, 2,75 (1) Å, elle correspond à la liaison hydrogène intramoléculaire qui s'établit entre N(4) et O et forme un pseudo-cycle pentagonal.

La structure peut être considérée comme formée de couches de molécules qui s'étendent le long des plans $x = 0$ et $x = 1/2$, et entre lesquelles s'intercalent les ions Cl^- .

Partie expérimentale

Le composé étudié (I) a été obtenu en chauffant, pendant une heure, vers 340 K, un mélange équimolaire de *cis*-dichlorobis(diméthyl sulfoxyde)platine(II) et de chlorhydrate de metformine en solution aqueuse. Source du cristal: évaporation d'une solution méthanolique. La masse volumique a été mesurée par flottaison.

Données cristallines

[PtCl(C ₄ H ₁₁ N ₅)(C ₂ H ₆ OS)]Cl	Mo $K\alpha$ radiation
$M_r = 473,30$	$\lambda = 0,7107$ Å
Monoclinique	Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
C2/c	$\theta = 8,79-13,38^\circ$
$a = 18,169$ (3) Å	$\mu = 10,47$ mm ⁻¹
$b = 10,932$ (3) Å	$T = 293$ K
$c = 16,120$ (3) Å	Parallélépipède
$\beta = 117,17$ (2)°	0,25 × 0,12 × 0,10 mm
$V = 2842$ (8) Å ³	Jaune pâle
$Z = 8$	
$D_x = 2,21$ Mg m ⁻³	
$D_m = 2,20$ Mg m ⁻³	

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4	$\theta_{\max} = 26^\circ$
Balayage $\omega-2\theta$	$h = -22 \rightarrow 19$
Correction d'absorption: affiné (basé sur les ΔF)	$k = 0 \rightarrow 13$
2877 réflexions mesurées	$l = 0 \rightarrow 19$
2877 réflexions indépendantes	3 réflexions de référence
1816 réflexions observées	fréquence: 120 min
$[I \geq 3\sigma(I)]$	variations d'intensité: non significatives

Affinement

Affinement basé sur les F	$\Delta\rho_{\max} = 0,9$ (2) e Å ⁻³
$R = 0,032$	$\Delta\rho_{\min} = -0,9$ (2) e Å ⁻³
$wR = 0,038$	Correction d'extinction: aucune
$S = 1,20$	Facteurs de diffusion des <i>International Tables for X-ray Crystallography</i> (1974, Tome IV)
1816 réflexions	
145 paramètres	
$w = 1/\sigma^2(F_o)$	
$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,01$	

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å²)

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

	x	y	z	U_{eq}
Pt	1,00855 (2)	0,16633 (4)	0,60610 (2)	0,04113 (8)
Cl(1)	1,0719 (2)	0,3542 (2)	0,6232 (2)	0,0573 (8)
Cl(2)	0,8116 (1)	0,6548 (3)	0,7144 (2)	0,0563 (6)

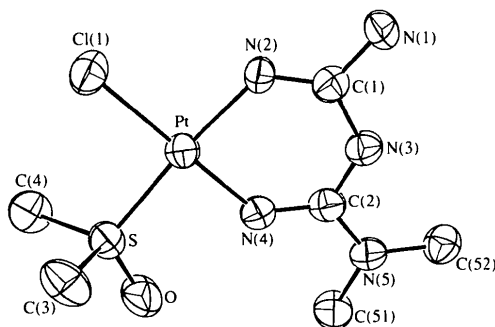


Fig. 1. Vue en perspective du cation complexe et numérotation des atomes. Les ellipsoïdes d'agitation thermique représentent 50% de probabilité.

S	0,8829 (1)	0,2463 (2)	0,5514 (2)	0,0490 (6)
O	0,8181 (4)	0,1531 (7)	0,5176 (6)	0,071 (3)
N(1)	1,2132 (5)	-0,0715 (8)	0,7385 (6)	0,052 (3)
N(2)	1,1188 (4)	0,0829 (7)	0,6607 (5)	0,044 (2)
N(3)	1,0743 (4)	-0,1175 (7)	0,6754 (5)	0,044 (2)
N(4)	0,9554 (4)	0,0048 (8)	0,5890 (5)	0,052 (2)
N(5)	0,9428 (4)	-0,2033 (7)	0,6069 (5)	0,049 (2)
C(1)	1,1349 (5)	-0,0284 (9)	0,6900 (6)	0,045 (3)
C(2)	0,9899 (5)	-0,1012 (9)	0,6212 (6)	0,046 (3)
C(3)	0,8749 (6)	0,331 (1)	0,6409 (6)	0,072 (3)
C(4)	0,8594 (6)	0,361 (1)	0,4635 (7)	0,065 (3)
C(51)	0,8529 (6)	-0,192 (1)	0,5493 (8)	0,058 (4)
C(52)	0,9746 (6)	-0,329 (1)	0,6245 (7)	0,056 (3)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

Pt—Cl(1)	2,308 (3)	N(2)—C(1)	1,29 (1)
Pt—S	2,216 (3)	N(3)—C(1)	1,41 (1)
Pt—N(2)	2,003 (7)	N(3)—C(2)	1,39 (1)
Pt—N(4)	1,971 (9)	N(4)—C(2)	1,31 (1)
S—O	1,462 (8)	N(5)—C(2)	1,36 (1)
S—C(3)	1,78 (1)	N(5)—C(51)	1,47 (1)
S—C(4)	1,79 (1)	N(5)—C(52)	1,46 (1)
N(1)—C(1)	1,36 (1)		
Cl(1)—Pt—S	93,6 (1)	Pt—N(2)—C(1)	127,2 (7)
Cl(1)—Pt—N(2)	90,5 (2)	C(1)—N(3)—C(2)	124,9 (8)
Cl(1)—Pt—N(4)	178,5 (3)	Pt—N(4)—C(2)	128,6 (6)
S—Pt—N(2)	175,0 (3)	C(2)—N(5)—C(51)	117,8 (8)
S—Pt—N(4)	87,0 (2)	C(2)—N(5)—C(52)	125,1 (8)
N(2)—Pt—N(4)	88,9 (3)	C(51)—N(5)—C(52)	115,4 (8)
Pt—S—O	112,4 (3)	N(1)—C(1)—N(2)	122,8 (9)
Pt—S—C(3)	109,6 (3)	N(1)—C(1)—N(3)	113,0 (8)
Pt—S—C(4)	114,9 (4)	N(2)—C(1)—N(3)	124,3 (7)
O—S—C(3)	108,4 (6)	N(3)—C(2)—N(4)	123,8 (8)
O—S—C(4)	109,4 (5)	N(3)—C(2)—N(5)	115,5 (8)
C(3)—S—C(4)	101,4 (6)	N(4)—C(2)—N(5)	120,7 (7)
N(4)—Pt—N(2)—C(1)	-15,2 (8)		
N(2)—Pt—N(4)—C(2)	10,4 (8)		
Pt—N(2)—C(1)—N(1)	-169,9 (7)		
Pt—N(2)—C(1)—N(3)	10 (1)		
C(2)—N(3)—C(1)—N(1)	-174,1 (8)		
C(2)—N(3)—C(1)—N(2)	6 (1)		
C(1)—N(3)—C(2)—N(4)	-11 (1)		
C(1)—N(3)—C(2)—N(5)	172,3 (8)		
Pt—N(4)—C(2)—N(3)	0 (1)		
Pt—N(4)—C(2)—N(5)	176,2 (6)		
C(51)—N(5)—C(2)—N(3)	-179,5 (8)		
C(51)—N(5)—C(2)—N(4)	4 (1)		
C(52)—N(5)—C(2)—N(3)	-15 (1)		
C(52)—N(5)—C(2)—N(4)	168,2 (9)		
N(1)···Cl(2 ⁱ)	3,18 (1)	N(2)···Cl(2 ⁱ)	3,297 (8)
N(1)···Cl(2 ⁱⁱ)	3,169 (9)	N(3)···Cl(2 ⁱⁱ)	3,208 (8)
N(2)···Cl(1)	3,070 (8)	N(4)···O	2,75 (1)

Codes de symétrie: (i) $\frac{1}{2} + x, y - \frac{1}{2}, z$; (ii) $2 - x, y - 1, \frac{3}{2} - z$.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd et la Fig. 1 réalisée avec le programme ORTEPII (Johnson, 1976). Tous les programmes utilisés appartiennent au système SDP (B. A. Frenz & Associates, Inc., 1982): affinement des paramètres x, y, z, β_{ij} pour les atomes non hydrogène; les H n'ont été ni trouvés par différence Fourier, ni placés.

Nous remercions le groupe Lipha de nous avoir fourni le chlorhydrate de metformine.

Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: PA1121). 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.
- Ernst, S. & Cagle, F. W. Jr (1977). *Acta Cryst.* B33, 235–237.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Khodadad, P. & Rodier, N. (1987). *Acta Cryst.* C43, 1690–1692.
- Melanson, R., Hubert, J. & Rochon, F. D. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1914–1916.
- Melanson, R. & Rochon, F. D. (1977). *Acta Cryst.* B33, 3571–3573.
- Saha, C. R., Sen, D. & Guya, S. (1975). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 16, 1701–1706.
- Sen, D. (1969). *J. Chem. Soc. A*, pp. 2900–2903.
- Viossat, B., Toffoli, P., Khodadad, P. & Rodier, N. (1988). *Acta Cryst.* C44, 92–94.

Acta Cryst. (1995). C51, 880–884

Schiff Bases and Their Complexes with Metal Ions. I. 2-Hydroxy-*N-n*-propyl-1-naphthaldimine (1) and Bis(2-hydroxy- κO -*N-n*-propyl-1-naphthaldimino- κN)nickel(II) (2)

TUNCER HÖKELEK*

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

NECLA GÜNDÜZ, ZELİHA HAYVALI AND ZEYNEL KILIÇ

Ankara University, Department of Chemistry, Tandoğan, Ankara, Turkey

(Received 21 March 1994; accepted 15 August 1994)

Abstract

(1) [systematic name: 1-(2-aza-1-penten-1-yl)-2-naphthol], C₁₄H₁₅NO, is a bidentate ligand used for the preparation of (2), [Ni(C₁₄H₁₄NO)₂]. It has an unexpectedly short C2—O [1.254(8) Å] bond length, and a H···N intramolecular close contact [2.403(7) Å]. In (2), the asymmetric unit comprises two half-complexes. The coordination of the Ni^{II} ions is square planar with bond angles between 88.0(1) and 92.0(1)°. The Ni—O distances are 1.826(2) and 1.913(2) Å and the Ni—N distances are 1.827(2) and 1.911(2) Å in the two complexes.

Comment

Schiff bases and their biologically active complexes have been studied during the last decade. Several complexes of salicylaldimine (Kessissoglou, Raptopoulou, Bakalbassis, Terzis & Mrozinski, 1992; Bhatia, Bindlish,