

The work was supported in part by US Public Health Service NIH Grant 18811. Intensity collection and reduction were performed by the Molecular Structure Corporation, College Station, Texas 77840, USA.

References

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CHERIN, P., HAMILTON, W. C. & POST, B. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 455–460.
- COOPER, J. & MARSH, R. E. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 202–203.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.

- GIBBONS, C. S. & TROTTER, J. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 2058–2062.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LINDLEY, P. F. & WOODWARD, P. (1966). *J. Chem. Soc. A*, pp. 123–126.
- LONG, R. E. & MARSH, R. E. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 448–450.
- METZ, B., MORAS, D. & WEISS, R. (1974). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 785–790.
- MEYER, P., RIMSKY, A. & CHEVALIER, R. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1457–1462.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., pp. 260, 514. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PROSEN, R. J. & TRUEBLOOD, K. N. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 741–746.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-Ray Structure Determination, A Practical Guide*, pp. 454–458. New York: Macmillan.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1753–1756

Struktur von *catena*- μ -(Hexamethylentetramin-*N,N'*)-[tetra- μ -acetato-dikupfer(II)]

VON JOACHIM PICKARDT

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 13. Februar 1981; angenommen am 20. März 1981)

Abstract. $[[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)]_n$, orthorhombic, *Cmma*, $a = 15.616$ (4), $b = 15.459$ (5), $c = 8.066$ (5) Å, $Z = 4$, $D_m = 1.70$ (5), $D_c = 1.72$ Mg m^{-3} , $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 2.3$ mm^{-1} . The final R value for 1528 independent data is 0.045. The compound consists of polymeric chains formed by $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$ moieties analogous to those in cupric acetate hydrate, bridged by hexamethylenetetramine molecules.

Einleitung. Hexamethylentetramin (I) wird in der Anorganischen Chemie häufig als Fällungsmittel für Hydroxide, sowohl im qualitativ-analytischen Trennungsgang als auch für präparative Zwecke, benutzt. Beim Vermischen konzentrierter wässriger Lösungen von Kupfer(II)-acetat und (I) wurde die Bildung eines grünen, feinkristallinen Niederschlages beobachtet, bei dem es sich seinem Aussehen nach nicht um ein Hydroxid handeln konnte. Es wurde vermutet, dass es sich um eine 'Additionsverbindung' mit (I) handeln könnte; derartige 'Additionsverbindungen' von (I) mit Schwermetallsalzen sind in der Literatur beschrieben (Altpeter, 1931), sie sind bisher jedoch kaum näher untersucht worden.

Grössere, säulenförmige Kristalle von bis zu 5 mm Länge konnten durch Eindiffundieren von Kupfer(II)-

acetatlösung in eine wässrige Lösung von (I) erhalten werden.

Ein Kristall von $0,13 \times 0,24 \times 0,33$ mm Grösse wurde für die Strukturbestimmung ausgewählt. Für die Gitterkonstantenbestimmung und die Intensitätsmessung wurde ein Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ verwendet; die Gitterparameter wurden aus den Winkelmessungen für 15 Reflexe ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.

Der Kristall erwies sich als orthorhombisch, die systematischen Auslöschungen der Reflexe hkl für $h + k = 2n + 1$ und $hk0$ für $h = 2n + 1$ und $k = 2n + 1$ entsprachen den Raumgruppen *Cmma* (Nr. 67) und *Cm2a* bzw. *Cm2b* (Nichtstandardaufstellungen von *Abm2*, Nr. 39). Die $|E|$ -Statistik und die Abwesenheit eines piezoelektrischen Effektes (Bunn, 1961) gaben den Ausschlag für die Wahl der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Cmma*. Die erfolgreiche Strukturbestimmung bestätigte die Richtigkeit dieser Annahme, Versuche zur Lösung der Struktur in den anderen Raumgruppen schlugen fehl.

Unter Verwendung monochromatischer Mo $K\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) wurden die Intensitätsdaten von 1528 unabhängigen Reflexen mit $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ nach der ω - 2θ -Methode mit Abtastgeschwindig-

keiten zwischen 1,0 und 29,3° min⁻¹, abhängig von der Reflexintensität, gemessen. Zwei Standardreflexe wurden periodisch nach jeweils 48 Intensitätsmessungen zur Kontrolle vermessen. Für die Datenreduktion (Lorentz- und Polarisationskorrektur und Umrechnung in $|F|$ -Werte, keine Absorptionskorrektur) wurde das XTL-System (Syntex, Nova 1200) verwendet.

Das Kupferatom wurde mit Patterson-Methoden gefunden, es besetzt eine spezielle Lage $x, \frac{1}{4}, z$ [8(*n*)] der Raumgruppe *Cmma*. Die Lagen der Leichtatome wurden sowohl mit Differenz-Fouriersynthesen (Programmsystem *SHELX*, Sheldrick, 1976) als auch durch Anwendung direkter Methoden auf Differenzstrukturfaktoren (Programmsystem *DIRDIF*, Beurskens, Bosman, Gould, van den Hark & Prick, 1978) lokalisiert. Die Positionen der Methylenwasserstoffatome in (I) wurden zunächst geometrisch berechnet (*sp*³-Hybridisierung), die Acetat-Methylgruppe als starke Gruppe verfeinert. Später wurden die H-Positionen freigegeben.

Die Verfeinerung der Parameter erfolgte unter Minimalisierung von $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0,001F_o^2$. Die Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Methylenwasserstoffatome in (I) wurden mit einem gemeinsamen mittleren Temperaturfaktor versehen, der bei der Verfeinerung den Wert $U = 0,033 \text{ \AA}^2$ annahm; entsprechend wurde mit den Methylwasserstoffen verfahren ($U = 0,104 \text{ \AA}^2$). Es wurden die Streufaktoren für Cu²⁺ und für ungeladene Atome C, O und N nach Cromer & Mann (1968) und für H nach Stewart, Davidson & Simpson (1965) verwendet (die Acetatgruppen sind zwar formal einfach negativ geladen, da die Ladung jedoch delokalisiert ist, erschien die Verwendung der Streukurven der ungeladenen Atome zweckmässig), bei Kupfer wurden die Korrekturfaktoren für anomale Dispersion berücksichtigt (Cromer & Liberman, 1970). Die Verfeinerung (volle Matrix, 93 Parameter) konvergierte für 1528 unabhängige Reflexe bei einem *R*-Wert von 0,045 bzw. $R_w = \{ \sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2 \}^{1/2}$ von 0,041; Shift/Error im letzten Zyklus: Mittelwert 0,003, Maximalwert 0,02 für *y* von H^{''}(C5) [für Nichtwasserstoffatome 0,003 für *x* von C(5)]. In Tabelle 1 sind die Lageparameter der Atome in der asymmetrischen Einheit angegeben, die Bezifferung der Atome geht aus Fig. 1 hervor. Wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt.*

Diskussion. Die Strukturanalyse ergab, dass es sich bei der kristallinen Substanz um eine polymere Verbindung

* Tabellen der H-Atomkoordinaten, der anisotropen Temperaturfaktoren sowie der beobachteten und berechneten Strukturparameter sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36069: 12 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren *U*

Die Atomkoordinaten stellen das Ergebnis der anisotropen Verfeinerung dar; die isotropen Temperaturfaktoren sind die des letzten isotropen Verfeinerungszyklus mit $R = 0,077$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (Å ² × 10 ²)
Cu	0,30909 (2)	0,25	0,11567 (4)	2,14 (2)
N(1)	0,4214 (1)	0,25	0,2826 (3)	1,92 (9)
N(2)	0,5	0,3288 (2)	0,4984 (4)	2,63 (10)
C(1)	0,5	0,25	0,5993 (5)	3,06 (19)
C(2)	0,5	0,25	0,1804 (5)	2,10 (15)
C(3)	0,4238 (1)	0,3275 (1)	0,3918 (3)	2,58 (8)
C(4)	0,1754 (1)	0,1293 (1)	0,1567 (3)	2,44 (8)
C(5)	0,1343 (2)	0,0510 (2)	0,2345 (4)	3,85 (11)
O(1)	0,2409 (1)	0,1596 (1)	0,2256 (2)	3,87 (8)
O(2)	0,1422 (1)	0,1576 (1)	0,0258 (2)	3,58 (8)

Tabelle 2. Bindungsabstände (Å) und Winkel (°)

Cu—Cu ^I	2,624 (1)	N(1)—C(2)	1,478 (3)
Cu—O(1)	1,969 (2)	N(1)—C(3)	1,488 (2)
Cu—O(2)	1,981 (2)	N(2)—C(1)	1,465 (4)
Cu—N(1)	2,212 (2)	N(2)—C(3)	1,468 (3)
O(1)—C(4)	1,254 (3)	C(4)—C(5)	1,507 (3)
O(2)—C(4)	1,254 (3)		
Cu ^I —Cu—O(1)	86,5 (1)	O(2)—Cu—O(2 ^{iv})	92,3 (1)
Cu—Cu ^I —O(2)	82,0 (1)	C(2)—N(1)—C(3)	108,1 (2)
Cu ^I —Cu—N(1)	172,2 (1)	C(3)—N(1)—C(3 ^{iv})	107,3 (2)
N(1)—Cu—O(1)	98,9 (1)	C(1)—N(2)—C(3)	108,3 (2)
N(1)—Cu—O(2)	145,1 (1)	C(3)—N(2)—C(3 ^{iv})	108,3 (2)
Cu—O(1)—C(4)	120,5 (1)	N(1)—C(2)—N(1 ^{iv})	112,2 (3)
Cu ^I —O(2)—C(4)	125,3 (1)	N(1)—C(3)—N(2)	112,1 (2)
C(2)—N(1)—Cu	108,6 (2)	N(2)—C(1)—N(2 ^{iv})	112,5 (4)
C(3)—N(1)—Cu	112,3 (1)	O(1)—C(4)—O(2)	125,4 (2)
O(1)—Cu—O(1 ^{iv})	90,5 (1)	O(1)—C(4)—C(5)	117,6 (2)
O(1)—Cu—O(2)	87,4 (1)	O(2)—C(4)—C(5)	117,1 (2)

Symmetriecode: (i) $\frac{1}{2} - x, y, -z$; (ii) $1 - x, y, z$; (iv) $x, \frac{1}{2} - y, z$ (vgl. Fig. 1).

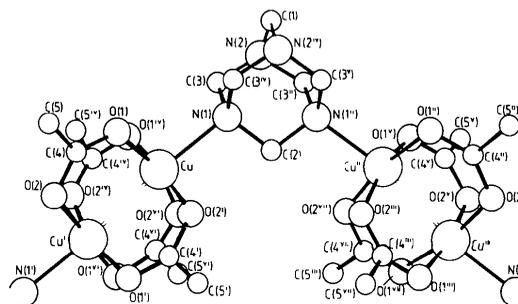


Fig. 1. Ausschnitte aus einer Kette und Bezifferung der Atome (die Wasserstoffatome sind weggelassen). Symmetrieeoperationen: (i) $\frac{1}{2} - x, y, -z$; (ii) $1 - x, y, z$; (iii) $\frac{1}{2} + x, y, -z$; (iv) $x, \frac{1}{2} - y, z$; (v) $1 - x, \frac{1}{2} - y, z$; (vi) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$; (vii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z$.

bindung, *catena-μ*-(Hexamethylentetramin-*N,N'*)-[tetra-*μ*-acetato-dikupfer(II)] handelt. Sie besteht aus kettenförmigen Molekülen, die sich entlang der Spiegelebenen bei $y = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ durch den Kristall ziehen; in Fig. 2 ist die

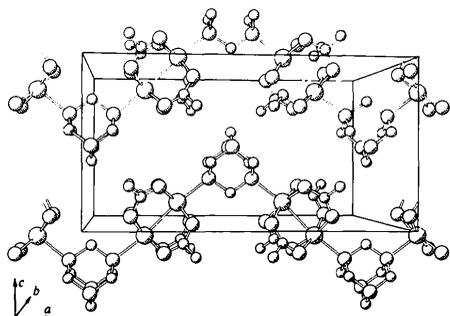


Fig. 2. Anordnung der Kettenmoleküle in der Elementarzelle, Blick in Richtung der b -Achse. Zur besseren Übersicht sind nur die Atome zwischen $y = 0$ und $\frac{1}{2}$ eingezeichnet und die Wasserstoffatome weggelassen.

Lage der Ketten in der Elementarzelle dargestellt (der Übersichtlichkeit wegen ist nur der Inhalt der Zelle bis $y = \frac{1}{2}$ eingezeichnet). Fig. 1 zeigt ein Bruchstück einer solchen Kette. Sie ist aus Tetra- μ -acetatodikupfer(II)-Einheiten aufgebaut, ähnlich denen, die auch im Kupfer(II)acetathydrat auftreten (van Niekerk & Schoening, 1953; Brown & Chidambaram, 1973). Diese Einheiten sind über Hexamethylenetetraminmoleküle verbrückt, derart, dass ein Molekül mit jeweils zwei Stickstoffatomen die Kupferatome zweier Einheiten koordiniert, was zu einer zickzackförmigen Anordnung führt. Zwischen benachbarten Ketten bestehen offenbar nur schwache van der Waals-Bindungen, was sich in einer ausgeprägten Spaltbarkeit der Kristalle in der Längsrichtung widerspiegelt.

Die $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$ -Einheit besitzt die Symmetrie C_{2h} . Der Kupfer-Kupfer-Abstand beträgt 2,624 (1) Å. Er liegt damit im Bereich der Abstände, die für verschiedene andere Kupferacetat-Addukte gefunden wurden, nämlich 2,582 (1) für das Essigsäure-Addukt (Mohan Rao & Manohar, 1979), 2,6143 (17) für das Hydrat (Brown & Chidambaram, 1973) und 2,645 (3) Å für ein Pyridin-Addukt (Hanic, Štempelová & Hanicová, 1964). Die Cu-O-Abstände unterscheiden sich mit 1,969 (2) für Cu-O(1) bzw. 1,981 (2) für Cu-O(2¹) geringfügig. Dies mag auf eine schwache Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Atomen C(2) und O(2) [Abstand C(2)···O(2¹) 3,121 (3) Å] zurückzuführen sein, obwohl der Abstand O(2)···H(2) mit 2,55 (1) Å dafür etwas zu lang erscheint (Hamilton & Ibers, 1968). Die Bindungslängen in den Acetatgruppen entsprechen den Erwartungswerten (vgl. Morosin, Hughes & Soos, 1975).

Der Abstand zwischen dem Kupferatom und dem komplexbildenden Stickstoffatom N(1) des Liganden beträgt 2,212 (2) Å. Verglichen mit den Bindungsabständen in anderen Kupferacetatkomplexen mit N-haltigen Liganden, 2,171 (6) Å im Pyrazin-Addukt (Morosin, Hughes & Soos, 1975), 2,186 (8) im

orthorhombischen Pyridin-Addukt (Hanic, Štempelová & Hanicová, 1964) und 2,17 Å im Chinolin-Addukt (Tarkhova & Ablov, 1968), weist die hier gefundene Bindungslänge den grössten Wert auf. Mohan Rao & Manohar (1979) haben versucht, die Kupfer-Kupfer-Bindungslängen in verschiedenen Kupferacetat-Addukten mit dem Cu-X(Ligand)-Bindungsabstand zu korrelieren, um daraus Aussagen über eine eventuelle Metall-Metall-Bindung treffen zu können. Für einige Liganden konnten sie in der Tat eine lineare Beziehung zwischen den beiden Parametern finden, derart, dass mit steigender Cu-X-Bindungslänge der Cu-Cu-Abstand abnimmt. Das Chinolin-Addukt, das orthorhombische Pyridin-Addukt und der hier untersuchte Komplex mit (I) fügen sich jedoch nicht in dieses Schema ein; mit diesen Liganden wären wesentlich kürzere Cu-Cu-Abstände zu erwarten, als sie experimentell gefunden werden. Dem langen Abstand N(1)-Cu im (I)-Addukt würde danach sogar ein extrem kurzer Cu-Cu-Abstand von etwa 2,57 Å entsprechen. Offenbar lässt sich das Modell nur auf sterisch anspruchslose Liganden anwenden, nicht jedoch auf sperrige Liganden wie Chinolin oder (I).

Während in Kristallen von (I) das Molekül die hohe Symmetrie T_d aufweist, ist sie im Kupferacetat-Addukt auf C_{2v} erniedrigt. Die Bindungslängen und -winkel von (I) im Komplex entsprechen grössenordnungsmässig denen in reinem (I) (Becka & Cruickshank, 1963), wobei die Bindungsabstände N(1)-C durch die Komplexbildung erwartungsgemäss etwas zunehmen.

Dem Verband der Chemischen Industrie danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- ALTPETER, J. (1931). *Das Hexamethylentetramin und seine Verwendung*, S. 31-65. Halle: Knapp.
- BECKA, L. N. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1963). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **273**, 435-454.
- BEURSKENS, P. T., BOSMAN, W. P., GOULD, R. O., VAN DEN HARK, TH. E. M. & PRICK, P. A. J. (1978). *DIRDIF. Direct Methods for Difference Structures*. Tech. Rep. 1978/1. Crystallogr. Lab., Univ. Nijmegen.
- BROWN, G. M. & CHIDAMBARAM, R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2393-2403.
- BUNN, C. W. (1961). *Chemical Crystallography*, S. 321. Oxford Univ. Press.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891-1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321-324.
- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, S. 182. New York: Benjamin.
- HANIC, F., ŠTEMPELOVÁ, D. & HANICOVÁ, K. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 633-639.
- MOHAN RAO, V. & MANOHAR, H. (1979). *Inorg. Chim. Acta*, **34**, L213-L214.
- MOROSIN, B., HUGHES, R. C. & SOOS, Z. G. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 762-770.

NIEKERK, J. N. VAN & SCHOENING, F. R. L. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 227–232.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Programme für die Strukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.

STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 TARKHOVA, T. N. & ABLOV, A. V. (1968). *Kristallografiya*, **13**, 611–615.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1756–1758

Structure et Configuration du Bis{[O,O'-bis(diméthyl-2,6 phényl)-dithiophosphato]-S,S'}palladium

PAR R. ROQUES

Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences, Université Nationale de Côte d'Ivoire,
 04 BP Abidjan 04, Côte d'Ivoire

C. BLONSKI, A. KLAÉBÉ ET J. PÉRIÉ

Groupe de Chimie Bioorganique, Bât. IIR₁, Université P. Sabatier, 31062 Toulouse CEDEX, France

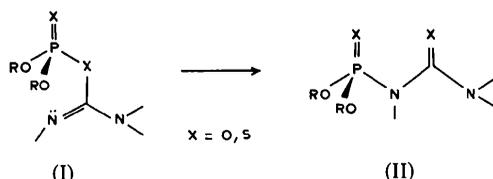
ET J. P. DECLERCQ ET G. GERMAIN

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, 1348 Louvain la Neuve, Belgique

(Reçu le 3 octobre 1980, accepté le 23 mars 1981)

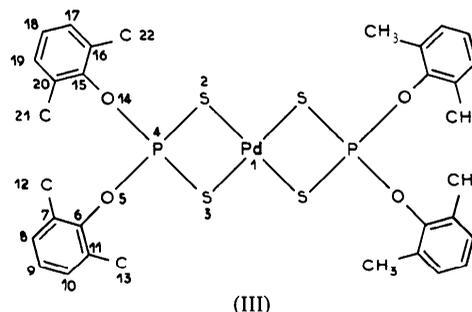
Abstract. C₃₂H₃₆O₄P₂PdS₄, monoclinic, *P*2₁/*a*, *a* = 16.075 (5), *b* = 8.353 (2), *c* = 14.268 (6) Å, β = 115.46 (3)°, *Z* = 4. The structure was solved by the heavy-atom method (*R* = 4.0% for 2124 observed reflexions). In the diaryldithiophosphate ligands around the square-planar Pd, the two phenyl rings lie in perpendicular planes and thus their methyl substituents protect the P atom group from external attack.

Introduction. Au cours d'un travail sur des modèles de *O*-phosphobiotine de type (I) [activation du coenzyme biotine par phosphorylation par l'ATP dans les réactions enzymatiquement catalysées de carboxylation (Wood, 1976)] qui subissent un réarrangement rapide en (II), il est apparu possible de ralentir ce processus (et donc d'étudier la réactivité de l'azote imino vis à vis des agents de carboxylation) en introduisant un encombrement suffisant autour de l'atome de phosphore.



Les ligands dithiophosphate donnant des complexes stables avec les composés du palladium (Hartley, 1973), le complexe (III) a été préparé et sa structure déterminée en vue d'évaluer la protection que deux

ligands aryl 2,6-disubstitués peuvent réaliser autour de l'atome de phosphore, ceci aussi bien dans le cas de la structure (III) que celui de la structure (I).



Le spectre de diffraction a été enregistré sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex *P*2₁ (rayonnement Mo *K*α). 2559 réflexions ont été mesurées pour une valeur maximum de 2θ = 47°; 2124 réflexions ont une intensité suffisante pour être considérées comme observées [*I* ≥ 2,5σ(*I*)]. Les coordonnées de l'atome de palladium ont été déterminées à partir de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Une synthèse de Fourier exécutée à partir des coordonnées du palladium nous a permis de localiser les autres atomes.

La structure a été affinée par moindres carrés grâce au programme *SHELX 76* (Sheldrick, 1976). Le poids