

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

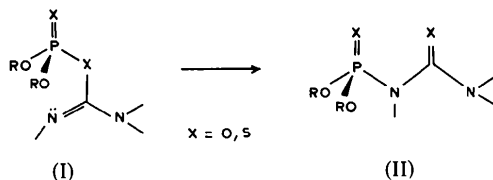
ET J. P. DECLERCQ ET G. GERMAIN

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)

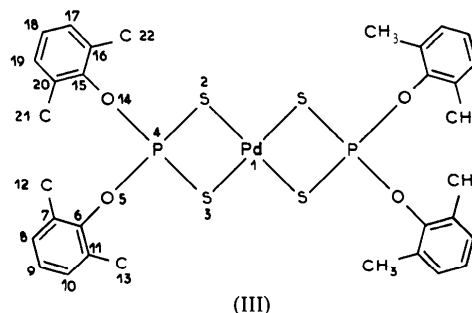
Abstract. C₃₂H₃₆O₄P₂PdS₄, monoclinic, *P*2₁/*a*, *a* = 16.075 (5), *b* = 8.353 (2), *c* = 14.268 (6) Å, β = 115.46 (3)°, *Z* = 4. The structure was solved by the heavy-atom method (*R* = 4.0% for 2124 observed reflexions). In the diaryldithiophosphate ligands around the square-planar Pd, the two phenyl 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

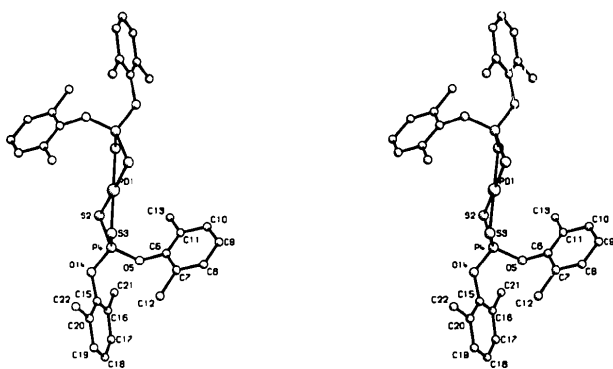


Fig. 1. Vue stéréoscopique.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) des atomes de palladium, carbone, oxygène, phosphore et facteur thermique isotrope équivalent (Å^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq}^\dagger
Pd(1)	0	0	0	2,7
S(2)	1053 (1)	962 (2)	1623 (1)	3,6
S(3)	-78 (1)	-2253 (2)	939 (1)	3,2
P(4)	499 (1)	-756 (2)	2133 (1)	2,7
O(5)	-215 (2)	-178 (4)	2558 (3)	3,0
C(6)	-1198 (3)	-95 (6)	1951 (4)	2,9
C(7)	-1700 (4)	-1416 (7)	1986 (4)	3,6
C(8)	-2654 (4)	-1330 (8)	1446 (5)	4,6
C(9)	-3060 (5)	89 (9)	908 (6)	5,6
C(10)	-2533 (4)	1361 (8)	916 (5)	4,4
C(11)	-1565 (4)	1308 (6)	1461 (4)	3,6
C(12)	-1264 (4)	-2909 (7)	2608 (5)	5,2
C(13)	-995 (5)	2789 (7)	1520 (6)	5,4
O(14)	1290 (2)	-1463 (4)	3155 (3)	3,3
C(15)	1235 (3)	-2086 (6)	4043 (4)	3,1
C(16)	1277 (4)	-1015 (7)	4804 (4)	4,0
C(17)	1300 (6)	-1674 (11)	5721 (5)	6,5
C(18)	1241 (6)	-3315 (11)	5803 (6)	7,1
C(19)	1198 (6)	-4332 (9)	5021 (6)	6,3
C(20)	1200 (4)	-3722 (7)	4129 (5)	4,1
C(21)	1346 (5)	772 (7)	4711 (5)	5,2
C(22)	1210 (6)	-4831 (7)	3290 (6)	5,9

$$\dagger B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j; \bar{\sigma} = 0,3 \text{ Å}^2.$$

de chaque réflexion a été calculé d'après la relation: $W^{-1} = \sigma^2(F) + 0,00291F^2$.

Après trois cycles d'affinement avec facteur d'agitation thermique isotrope et trois cycles avec facteur d'agitation thermique anisotrope nous avons obtenu un indice résiduel $R = 4,0\%$.*

La Fig. 1 représente le tracé de la molécule exécuté

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ainsi que la vue stéréoscopique de l'empilement moléculaire ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35950: 15 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 2. Distances interatomiques (Å) et angles de valence ($^\circ$)

S(2)—Pd(1)	2,346 (1)	C(10)—C(9)	1,356 (9)
S(3)—Pd(1)	2,344 (1)	C(11)—C(10)	1,409 (7)
P(4)—S(2)	1,984 (2)	C(13)—C(11)	1,520 (8)
P(4)—S(3)	1,992 (2)	C(15)—O(14)	1,407 (6)
O(5)—P(4)	1,586 (4)	C(16)—C(15)	1,386 (8)
O(14)—P(4)	1,581 (3)	C(20)—C(15)	1,375 (8)
C(6)—O(5)	1,440 (6)	C(17)—C(16)	1,405 (9)
C(7)—C(6)	1,380 (7)	C(21)—C(16)	1,507 (9)
C(11)—C(6)	1,362 (7)	C(18)—C(17)	1,383 (12)
C(8)—C(7)	1,391 (7)	C(19)—C(18)	1,381 (8)
C(12)—C(7)	1,517 (8)	C(20)—C(19)	1,372 (9)
C(9)—C(8)	1,410 (9)	C(22)—C(20)	1,519 (9)
S(3)—Pd(1)—S(2)	84,5 (0)	C(11)—C(10)—C(9)	121,2 (6)
P(4)—S(2)—Pd(1)	82,4 (1)	C(10)—C(11)—C(6)	116,2 (5)
P(4)—S(3)—Pd(1)	82,3 (1)	C(13)—C(11)—C(6)	123,6 (5)
S(3)—P(4)—S(2)	104,9 (1)	C(13)—C(11)—C(10)	120,1 (5)
O(5)—P(4)—S(2)	115,6 (1)	C(15)—O(14)—P(4)	129,2 (3)
O(5)—P(4)—S(3)	111,8 (1)	C(16)—C(15)—O(14)	117,7 (5)
O(14)—P(4)—S(2)	107,4 (1)	C(20)—C(15)—O(14)	117,9 (5)
O(14)—P(4)—S(3)	116,7 (1)	C(20)—C(15)—C(16)	124,2 (5)
O(14)—P(4)—O(5)	100,8 (2)	C(17)—C(16)—C(15)	116,7 (6)
C(6)—O(5)—P(4)	124,9 (3)	C(21)—C(16)—C(15)	123,4 (5)
C(7)—C(6)—O(5)	116,5 (4)	C(21)—C(16)—C(17)	119,8 (6)
C(11)—C(6)—O(5)	118,1 (4)	C(18)—C(17)—C(16)	119,5 (7)
C(11)—C(6)—C(7)	125,1 (5)	C(19)—C(18)—C(17)	121,5 (8)
C(8)—C(7)—C(6)	117,5 (5)	C(20)—C(19)—C(18)	120,1 (7)
C(12)—C(7)—C(6)	123,2 (5)	C(19)—C(20)—C(15)	117,9 (6)
C(12)—C(7)—C(8)	119,3 (5)	C(22)—C(20)—C(15)	121,5 (5)
C(9)—C(8)—C(7)	119,1 (6)	C(22)—C(20)—C(19)	120,6 (6)
C(10)—C(9)—C(8)	120,9 (6)		

Tableau 3. Angles de torsion ($^\circ$) ($\bar{\sigma} = 1^\circ$)

O(5)—C(6)—C(7)—C(8)	177	O(14)—C(15)—C(16)—C(17)	-175
O(5)—C(6)—C(7)—C(12)	-1	O(14)—C(15)—C(16)—C(21)	2
C(11)—C(6)—C(7)—C(8)	2	C(20)—C(15)—C(16)—C(17)	1
C(11)—C(6)—C(7)—C(12)	-175	C(20)—C(15)—C(16)—C(21)	178
O(5)—C(6)—C(11)—C(10)	-177	O(14)—C(15)—C(20)—C(19)	176
O(5)—C(6)—C(11)—C(13)	0	O(14)—C(15)—C(20)—C(22)	0
C(7)—C(6)—C(11)—C(10)	-3	C(16)—C(15)—C(20)—C(19)	0
C(7)—C(6)—C(11)—C(13)	174	C(16)—C(15)—C(20)—C(22)	-176
C(6)—C(7)—C(8)—C(9)	-1	C(15)—C(16)—C(17)—C(18)	-3
C(12)—C(7)—C(8)—C(9)	177	C(21)—C(16)—C(17)—C(18)	180
C(7)—C(6)—C(9)—C(10)	0	C(16)—C(17)—C(18)—C(19)	3
C(8)—C(9)—C(10)—C(11)	0	C(17)—C(18)—C(19)—C(20)	-1
C(9)—C(10)—C(11)—C(6)	1	C(18)—C(19)—C(20)—C(15)	0
C(9)—C(10)—C(11)—C(13)	-176	C(18)—C(19)—C(20)—C(22)	176

avec *PLUTO* (Motherwell & Clegg, 1978). Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau 1. Les distances interatomiques et les angles de valence sont portés dans le Tableau 2. Les angles de torsion, suivant la convention de Klyne & Prelog (1960), sont consignés dans le Tableau 3.

Discussion. La molécule est centrosymétrique autour de l'atome de palladium, lequel est engagé dans un complexe mononucléaire. Ceci présente un premier intérêt du point de vue de la chimie du palladium puisque l'on sait que ce métal conduit aussi bien à la formation de complexes mono- que dinucléaires.

Les longueurs des deux liaisons P–S sont comparables ce qui signifie que les atomes de soufre sont dicoordinés et non pas di- et tricoordinés comme cela est observé dans d'autres complexes métalliques stabilisés par un ligand analogue (Lefferts, Hossain, Molloy, van der Helm & Zuckerman, 1980). Dans ces conditions, les conclusions que l'on peut tirer de cette structure en ce qui concerne l'atome de phosphore sont transposables au modèle (I).

Pour ce qui est de l'environnement de l'atome de phosphore, les deux cycles phényle sont situés dans deux plans sensiblement perpendiculaires (95°) de sorte que les substituants en position 2 et 6 sur chaque cycle réalisent une 'protection' autour de l'atome de phosphore. Cet arrangement est bien la conséquence d'interactions stériques entre cycles phényle et non pas le fait d'interactions stabilisantes de type π entre cycles

phényle appartenant à des molécules voisines dans le cristal.

Références

- HARTLEY, F. R. (1973). *The Chemistry of Platinum and Palladium*, p. 183. London: Applied Sciences.
 KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.
 LEFFERTS, J. L., HOSSAIN, M. B., MOLLOY, K. C., VAN DER HELM, D. & ZUCKERMAN, J. J. (1980). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**(4), 309–310.
 MOTHERWELL, S. & CLEGG, B. (1978). *PLUTO*. Programme pour le dessin de structures cristallines et moléculaires. Univ. de Cambridge, Angleterre.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
 WOOD, H. G. (1976). *Trends Biochem. Sci.* **1**, 4–6.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1758–1760

μ -Oxo- μ -sulphido-bis{[(O,O'-diisopropylphosphorodithioato)-S,S']}oxomolybdenum(V)}

BY MICHAEL G. B. DREW, PHILIP C. H. MITCHELL AND ALAN R. READ

Department of Chemistry, The University, Whiteknights, Reading RG6 2AD, England

AND TERENCE COLCLOUGH

Esso Chemical Research Centre, PO Box 1, Abingdon OX13 6BG, England

(Received 18 November 1980; accepted 27 March 1981)

Abstract. [$\{\text{Mo}(\text{O})[\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2]\}_2\text{OS}$], $M_r = 698.3$, orthorhombic, *Pbca*, $a = 23.021$ (11), $b = 16.030$ (9), $c = 14.792$ (12) Å, $U = 5458.6$ Å³, $Z = 8$, $d_m = 1.68$ (3), $d_c = 1.70$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 1.29$ mm⁻¹, $F(000) = 2800$; systematic absences: $h0l, l = 2n + 1, hk0, h = 2n + 1, 0kl, k = 2n + 1$. $R = 0.083$ for 1001 reflections. In the binuclear complex the two Mo atoms are bridged *via* one S atom [2.370 (4), 2.333 (4) Å] and one O atom [1.967 (10), 2.011 (10) Å]. There is also a weak interaction between the Mo atoms [Mo...Mo 2.690 (2) Å]. The coordination sphere around each Mo atom is completed by a terminal O atom [1.654 (8), 1.632 (8) Å] and two S atoms from the bidentate ligand. The geometry around the metal atoms is distorted square pyramidal.

Introduction. The complex [$\{\text{Mo}(\text{O})[\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2]\}_2\text{OS}$] was prepared during an investigation of molybdenum–sulphur compounds of possible value as soluble friction- and wear-reducing additives to lubricating oils (Black, Dunster & Sanders, 1969). Crystals were obtained from the reaction of aqueous

solutions of sodium molybdate and diisopropylphosphorodithioic acid. Details of the preparative chemistry and properties of this and related compounds will be reported elsewhere.

A crystal approximately 0.1 × 0.5 × 0.2 mm was mounted with the (100) planes parallel to the instrument axis of a General Electric XRD5 diffractometer. 1907 independent reflections with $2\theta < 35^\circ$ were measured by the stationary-crystal–stationary-counter method with 10 s counts. Of these, 1001 with $I > 2\sigma(I)$ were used in subsequent calculations. The positions of the metal atoms were located from the Patterson map and those of all other atoms except H were obtained from subsequent Fourier maps. H atoms were included in the calculation in tetrahedral positions with thermal parameters fixed at values equivalent to those of the C atoms to which they were bonded. For five of the eight methyl groups the H atoms were successfully refined as rigid groups. H atoms from the remaining three groups were not located. The final R with Mo, S, P anisotropic and C, O isotropic was 0.083. The weighting scheme was $w^{1/2} = 1$ for $F_o < 80$ and $w^{1/2} = 80/F_o$ for $F_o > 80$.