

- OFTEDAL, I. (1928). *Z. Phys. Chem.* **134**, 301–310.
 PREWITT, C. T. & YOUNG, H. S. (1965). *Science*, **149**, 535–537.
 PUGH, W. (1930). *J. Chem. Soc.* 2369–2373.
 RIBES, P. M., OLIVIER-FOURCADE, J., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1391–1395.
 RUBENSTEIN, M. & ROLAND, G. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 505–506.
 SCHÄFER, H., SCHÄFER, G. & WEISS, A. (1965). *Z. Naturforsch.* **20b**, 811.
 VIAENE, W. & MOH, G. H. (1970). *Neues Jb. Miner. Mh.* **S.** 283–285.
 ZACHARIASEN, W. H. (1936). *J. Chem. Phys.* **4**, 618–619.
 ZINTL, E. & LOOSEN, K. (1935). *Z. Phys. Chem.* **174A**, 301–311.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 2064

Structure Cristalline du (1RS, 2SR, 9SR) Tricyclo[7,5,0,0^{2,8}]tétradécène-7 Ol-1

PAR ALAIN COURTOIS ET JEAN PROTAS

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 162, Université de Nancy I, Case officielle n° 140, 54037 Nancy Cedex, France

ET BERNARD FIXARI ET JEAN JACQUES BRUNET

Laboratoire de Chimie Organique I, Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 476, Université de Nancy I, Case officielle n° 140, 54037 Nancy Cedex, France

(Reçu le 14 février 1975, accepté le 3 mars 1975)

The crystal structure of (1RS, 2SR, 9SR)-tricyclo[7,5,0,0^{2,8}]tetradeca-7-en-1-ol has been determined by the symbolic addition procedure. The crystals are monoclinic, space group *C2/c*, with eight molecules in a cell of dimensions $a=16.88$, $b=12.36$, $c=25.92$ Å and $\beta=111^\circ 50'$. Least-squares refinement with anisotropic temperature factors yielded the final *R* value of 0.076. The molecules form tetramers through hydrogen bonds in which each oxygen atom is linked to two other oxygens.

Introduction

La condensation, en présence de bases, d'énolates de cétones alicycliques sur le chloro-1 cycloheptène conduit, dans certaines conditions, à des tricyclo[7,*n*,0,0^{2,8}]alcène-7 ols-1 (Brunet, Fixari & Caubère, 1974a). En milieu peu polaire (tétrahydrofurane ou diméthoxy-1,2 éthane), l'énolate de la cycloheptanone conduit, en présence d'amidure de sodium, à un mélange de deux alcools A1 et A2.

Les spectres infrarouge, de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone ¹³C de ces alcools présentent les caractéristiques habituelles du motif méthylène cyclobutanique (Skattebol & Solomon, 1965; Gotthardt, Steinmetz & Hammond, 1968; Matsumoto *et al.*, 1971). Ces données et nos résultats antérieurs sur ce type de condensation (Caubère & Brunet, 1972) nous permettent de définir le squelette carboné général de deux tricyclo[7,5,0,0^{2,8}]tétradécène-7 ols-1 (Fig. 1).

L'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire du proton en présence de complexes paramagnétiques de l'euporium, selon une technique mise au point antérieurement (Caubère & Brunet, 1972), conduit à proposer pour A1 la stéréochimie indiquée sur la Fig. 2(a), par contre il y a ambiguïté en ce qui concerne celle de A2: Figs. 2(b) ou 2(c).

Un second problème reste à résoudre: la condensation citée plus haut conduit d'une manière majoritaire à l'alcool A2 or des expériences ultérieures (Brunet, Fixari & Caubère, 1974b) ont montré que l'alcoolate de A2 est moins stable que celui de A1 et s'isomérisent lentement en ce dernier. Une explication plausible à l'obtention prépondérante de l'alcoolate le moins stable lors de la condensation ne peut être trouvée que dans le mécanisme intime de la réaction. Pour déterminer ce mécanisme il est indispensable de connaître la stéréochimie exacte de A2. Comme indiqué plus haut, elle ne peut pas être atteinte par les méthodes spectroscopiques habituelles et nous avons été conduits à déterminer la structure cristalline de l'alcool A2 par diffraction X.

Détermination de la structure

Les paramètres cristallins et le groupe spatial ont été étudiés à l'aide d'une chambre de Weissenberg (rayonnement Cu *K*α) et d'une chambre de précession (rayonnement Mo *K*α). L'alcool A2 cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial *C2/c* (n°. 15 des *International Tables for X-ray Crystallography*) avec les paramètres $a=16,88$ (2), $b=12,36$ (2), $c=25,92$ (3) Å et $\beta=111^\circ 50'$ (10)'. La masse volumique calculée est de 1,09 g cm⁻³ pour huit molécules d'alcool A2 par maille soit deux molécules par unité asymétrique.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur un diffractomètre automatique Nonius CAD 3 avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. 2078 réflexions enregistrées dans le quart de la sphère de diffraction, ont permis de déterminer et affiner la structure. Chaque intensité a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation; l'absorption a été négligée. Les facteurs de structures normalisés ont alors été calculés et la valeur $\langle |E(H)|^2 \rangle$ normalisée à l'unité dans chaque groupe de parité.

La structure a été résolue par une méthode d'addition symbolique (*LSAM*: Logical Symbolic Addition Method. Germain, Main & Woolfson, 1971). Les sections de la densité électronique, effectuées avec les facteurs de structure normalisés comme coefficients des séries de Fourier, ont fait apparaître, parmi une quarantaine de pics, les 30 atomes composant le squelette des deux molécules de l'unité asymétrique.

L'affinement, par une méthode de moindres carrés, avec approximation diagonale, des coordonnées atomiques a d'abord été mené avec coefficient d'agitation thermique isotrope général puis individuel. Les positions des atomes d'hydrogène portés par les carbones ont été calculées. Celles des deux atomes d'hydrogène des fonctions alcools ont été déterminées par sections de la densité électronique en fin d'affinement. Un facteur d'agitation thermique individuel et isotrope, calculé par la relation $B_H = 1,6B_C - 2$ où B_C est le facteur d'agitation thermique individuel et isotrope du carbone porteur (Goldstein, Seff & Trueblood, 1968), a été attribué à chaque atome d'hydrogène. L'affinement final, en tenant compte de l'anisotropie d'agitation thermique des atomes autres que les hydrogènes conduit à $R = 0,076$.

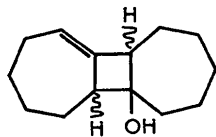


Fig. 1. Schéma général des triciclo[7,5,0,0^{2,8}]tétradécène-7ols-1.

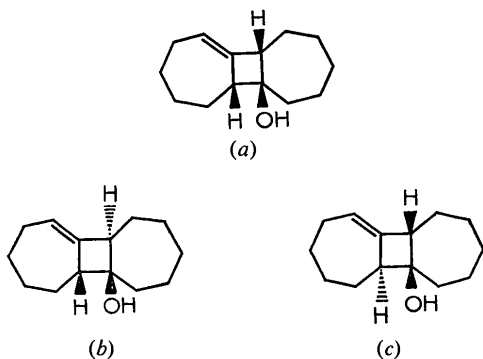


Fig. 2. Stéréochimies possibles des alcools A1 et A2.

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires et écarts types ($\times 10^4$)

	x	y	z
C(1)	6607 (4)	1294 (5)	3710 (3)
C(2)	6408 (4)	2516 (5)	3732 (4)
C(3)	5835 (9)	3088 (9)	3187 (5)
C(4)	5516 (9)	4198 (8)	3317 (5)
C(5)	4857 (7)	4143 (9)	3589 (5)
C(6)	5180 (8)	3924 (9)	4195 (7)
C(7)	5531 (5)	2777 (6)	4359 (4)
C(8)	6038 (3)	2254 (5)	4158 (3)
C(9)	6384 (3)	1096 (5)	4237 (3)
C(10)	7126 (5)	902 (6)	4790 (3)
C(11)	7496 (7)	-243 (8)	4822 (5)
C(12)	8127 (5)	-381 (8)	4523 (3)
C(13)	7732 (5)	-162 (9)	3889 (4)
C(14)	7499 (4)	1026 (7)	3732 (3)
O(1)	5985 (3)	722 (3)	3248 (2)
C(15)	1310 (3)	5041 (4)	1856 (4)
C(16)	1023 (3)	3852 (4)	1705 (3)
C(17)	406 (4)	3341 (7)	1954 (3)
C(18)	77 (5)	2234 (7)	1670 (5)
C(19)	-544 (5)	2276 (6)	1075 (2)
C(20)	-168 (8)	2517 (7)	638 (3)
C(21)	159 (5)	3690 (6)	650 (3)
C(22)	653 (4)	4197 (5)	1107 (4)
C(23)	995 (4)	5338 (4)	1231 (3)
C(24)	1670 (4)	5644 (5)	978 (3)
C(25)	2091 (4)	6760 (8)	1188 (3)
C(26)	2804 (6)	6736 (9)	1763 (5)
C(27)	2555 (7)	6405 (7)	2238 (6)
C(28)	2255 (4)	5216 (5)	2217 (4)
O(2)	817 (3)	5638 (3)	2122 (2)

Tableau 2. Coefficients du tenseur d'agitation thermique ($\times 10^5$) et coefficients atomiques d'agitation thermique isotrope B_{eq}

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
C(1)	339	675	140	-52	160	73	3,57
C(2)	452	682	182	-17	245	8	4,22
C(3)	885	956	246	36	337	55	6,74
C(4)	1062	917	297	196	255	57	7,83
C(5)	712	882	361	23	273	-60	7,09
C(6)	667	980	320	48	376	93	6,60
C(7)	497	884	259	-44	288	-108	5,39
C(8)	352	522	128	16	160	157	3,16
C(9)	330	604	130	0	146	28	3,34
C(10)	441	779	173	-3	161	-66	4,47
C(11)	558	1210	308	-2	208	-295	6,81
C(12)	628	924	195	95	156	256	5,57
C(13)	532	1585	283	44	225	-280	7,15
C(14)	339	1014	226	-126	248	-53	4,76
O(1)	370	745	149	118	65	26	4,08
C(15)	256	605	128	71	130	101	3,05
C(16)	300	497	123	-7	135	45	2,97
C(17)	531	834	199	-2	272	-45	4,92
C(18)	578	837	273	-30	331	-63	5,64
C(19)	491	785	234	40	208	-36	5,12
C(20)	710	1104	297	12	258	-285	6,99
C(21)	525	617	145	-5	192	155	5,13
C(22)	329	643	124	35	113	25	3,42
C(23)	333	507	100	144	116	106	2,91
C(24)	470	820	212	-50	297	-78	4,72
C(25)	631	910	284	213	329	82	6,08
C(26)	546	972	258	-98	347	40	5,62
C(27)	513	1148	297	-131	278	-229	6,29
C(28)	334	821	185	-127	148	-88	4,25
O(2)	367	763	223	-68	288	-46	4,29

Tableau 3. Coordonnées fractionnaires ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique individuels et isotropes des atomes d'hydrogène

	x	y	z	B
H(C2)	6971	3005	3892	5,02
H(C3)	6195	3216	2929	9,24
H'(C3)	5297	2585	2973	9,24
H(C4)	6057	4634	3590	10,07
H'(C4)	5238	4631	2934	10,07
H(C5)	4531	4903	3520	8,88
H'(C5)	4414	3515	3387	8,88
H(C6)	5681	4487	4397	8,18
H'(C6)	4668	4045	4337	8,18
H(C7)	5350	2364	4661	6,28
H(C9)	5901	495	4176	3,40
H(C10)	7618	1479	4832	4,47
H'(C10)	6902	1005	5123	4,47
H(C11)	7821	-445	5251	6,85
H'(C11)	6976	-792	4639	6,85
H(C12)	8646	169	4704	7,33
H'(C12)	8362	-1194	4585	7,33
H(C13)	8182	-410	3711	8,38
H'(C13)	7164	-636	3717	8,38
H(C14)	7950	1534	4035	5,24
H'(C14)	7527	1176	3332	5,24
H(O1)	6200	700	2950	5,00
H(C16)	1547	3303	1793	2,93
H(C17)	735	3221	2390	5,01
H'(C17)	-123	3872	1885	5,01
H(C18)	619	1774	1679	6,92
H'(C18)	-231	1828	1909	6,92
H(C19)	-856	1507	978	5,89
H'(C19)	-1005	2890	1047	5,89
H(C20)	356	1978	702	7,72
H'(C20)	-650	2373	238	7,72
H(C21)	-26	4119	265	4,69
H(C23)	504	5939	1112	2,93
H(C24)	2156	5037	1091	4,79
H'(C24)	1363	5673	535	4,79
H(C25)	2354	7056	897	7,82
H'(C25)	1607	7303	1202	7,82
H(C26)	3280	6181	1747	7,63
H'(C26)	3071	7531	1850	7,63
H(C27)	3095	6517	2616	6,97
H'(C27)	2046	6919	2239	6,97
H(C28)	2631	4729	2053	4,14
H'(C28)	2359	4961	2631	4,14
H(O2)	5200	600	1870	5,00

Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées fractionnaires des atomes autres que les hydrogènes ainsi que leurs écarts types. Le Tableau 2 indique les valeurs des coefficients du tenseur d'agitation thermique de ces atomes selon la relation

$$T_j = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)]$$

et celles des coefficients d'agitation thermique équivalents. Le Tableau 3 rassemble les coordonnées fractionnaires des atomes d'hydrogène et du coefficient d'agitation thermique individuel et isotrope qui leur a été attribué.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30978: 20 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Description de la structure

La Fig. 3 est une projection de chacune des molécules indépendantes sur les plans moyens définis respectivement par C(4), C(6), C(11), C(13) et C(18), C(20), C(25), C(27). Les schémas de la Fig. 4 indiquent les angles entre différents plans de chaque molécule. Ces figures illustrent l'identité de conformation des deux entités indépendantes du motif asymétrique. Les Tableaux 4 et 5 donnent les distances interatomiques, les angles valentiels et leurs écarts types.

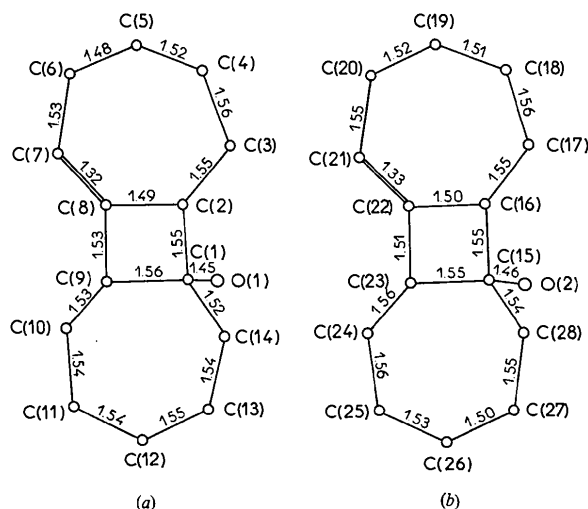


Fig. 3. Projection des molécules indépendantes de l'alcool A2.

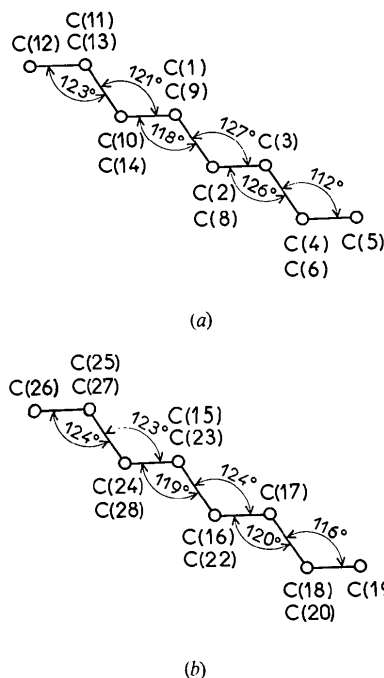


Fig. 4. Angles entre les plans de chaque molécule indépendante de l'alcool A2.

Tableau 4. Distances interatomiques et écarts types (Å)

1ère molécule		2ème molécule	
C(1)—O(1)	1,450 (7)	C(15)—O(2)	1,462 (9)
C(1)—C(2)	1,553 (9)	C(15)—C(16)	1,551 (7)
C(1)—C(9)	1,565 (12)	C(15)—C(23)	1,551 (11)
C(1)—C(14)	1,523 (9)	C(15)—C(28)	1,536 (8)
C(2)—C(3)	1,554 (13)	C(16)—C(17)	1,548 (11)
C(2)—C(8)	1,494 (13)	C(16)—C(22)	1,502 (11)
C(3)—C(4)	1,556 (17)	C(17)—C(18)	1,555 (12)
C(4)—C(5)	1,524 (22)	C(18)—C(19)	1,510 (11)
C(5)—C(6)	1,482 (21)	C(19)—C(20)	1,519 (15)
C(6)—C(7)	1,534 (13)	C(20)—C(21)	1,547 (12)
C(7)—C(8)	1,323 (12)	C(21)—C(22)	1,325 (9)
C(8)—C(9)	1,531 (8)	C(22)—C(23)	1,512 (8)
C(9)—C(10)	1,532 (8)	C(23)—C(24)	1,559 (11)
C(10)—C(11)	1,536 (12)	C(24)—C(25)	1,555 (11)
C(11)—C(12)	1,543 (18)	C(25)—C(26)	1,530 (11)
C(12)—C(13)	1,549 (12)	C(26)—C(27)	1,497 (20)
C(13)—C(14)	1,536 (13)	C(27)—C(28)	1,548 (11)

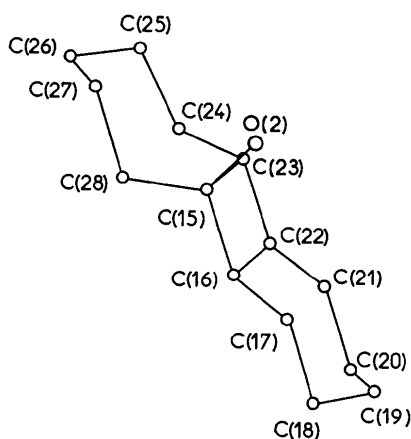


Fig. 5. Conformation moléculaire de l'alcool A2.

Les cycles à sept atomes de carbone présentent des formes 'chaises' illustrées par la Fig. 5, projection de l'une des molécules. La liaison éthylénique de chaque molécule est localisée respectivement entre les atomes C(7) et C(8) et les atomes C(21) et C(22). Les atomes C(2), C(6), C(7), C(8), C(9) d'une part et C(16), C(20), C(21), C(22), C(23) d'autre part définissent des plans à 0,04 Å et 0,03 Å près (Tableau 6). Cette valeur est identique (0,04 Å) à celle relevée dans le cas du composé analogue dans lequel le cycle possédant la liaison éthylénique comporte six atomes de carbone au lieu de sept (Courtois, Protas, Brunet & Caubère, 1972).

Tableau 6. Equations des plans $Ax + By + Cz = D$ où x, y, z sont les coordonnées (en Å) par rapport à un repère orthonormé défini par $X||\mathbf{a}$, $Y||\mathbf{b}$ et $Z||\mathbf{c}^*$ et D la distance du plan à l'origine

Plan	Atomes	Déviations (Å)	A	B	C	D
I	C(2)	-0,002	2,256	1,375	2,874	46,391
	C(6)	-0,025				
	C(7)	0,017				
	C(8)	0,040				
	C(9)	-0,030				
II	C(16)	-0,001	-3,703	1,250	0,578	8,011
	C(20)	0,023				
	C(21)	-0,021				
	C(22)	-0,031				
	C(23)	0,030				
	C(23)	0,030				

La Fig. 6 schématise la géométrie du cycle à quatre atomes de carbone dans les deux molécules indépendantes. Ce cycle n'est pas plan: l'atome C(1) porteur de la fonction alcool est à 0,29 Å du plan défini par les trois autres atomes du cycle C(2), C(4), C(5); de même l'atome C(15) est à 0,14 Å du plan défini par

Tableau 5. Angles valentiels (°)

1ère molécule		2ème molécule	
O(1)—C(1)—C(2)	113,8 (0,5)	O(2)—C(15)—C(16)	114,7 (0,5)
O(1)—C(1)—C(9)	108,0 (0,5)	O(2)—C(15)—C(23)	109,8 (0,5)
O(1)—C(1)—C(14)	109,1 (0,5)	O(2)—C(15)—C(28)	106,7 (0,5)
C(2)—C(1)—C(9)	89,8 (0,5)	C(16)—C(15)—C(23)	90,4 (0,4)
C(2)—C(1)—C(14)	115,7 (0,6)	C(16)—C(15)—C(28)	116,3 (0,5)
C(9)—C(1)—C(14)	119,3 (0,5)	C(23)—C(15)—C(28)	118,6 (0,5)
C(1)—C(2)—C(3)	118,7 (0,7)	C(15)—C(16)—C(17)	118,5 (0,5)
C(1)—C(2)—C(8)	88,4 (0,5)	C(15)—C(16)—C(22)	87,9 (0,5)
C(3)—C(2)—C(8)	118,7 (0,7)	C(17)—C(16)—C(22)	117,3 (0,5)
C(2)—C(3)—C(4)	110,6 (0,9)	C(16)—C(17)—C(18)	109,9 (0,6)
C(3)—C(4)—C(5)	115,6 (1,0)	C(17)—C(18)—C(19)	116,4 (0,7)
C(4)—C(5)—C(6)	116,9 (1,0)	C(18)—C(19)—C(20)	116,3 (0,7)
C(5)—C(6)—C(7)	114,5 (1,0)	C(19)—C(20)—C(21)	114,5 (0,7)
C(6)—C(7)—C(8)	125,6 (0,8)	C(20)—C(21)—C(22)	124,2 (0,7)
C(7)—C(8)—C(9)	132,4 (0,6)	C(21)—C(22)—C(23)	134,0 (0,6)
C(7)—C(8)—C(2)	134,0 (0,6)	C(21)—C(22)—C(16)	132,1 (0,6)
C(2)—C(8)—C(9)	93,3 (0,5)	C(16)—C(22)—C(23)	93,8 (0,5)
C(8)—C(9)—C(10)	114,2 (0,5)	C(22)—C(23)—C(24)	114,7 (0,5)
C(8)—C(9)—C(1)	86,6 (0,4)	C(22)—C(23)—C(15)	87,6 (0,5)
C(1)—C(9)—C(10)	117,6 (0,5)	C(15)—C(23)—C(24)	118,5 (0,5)
C(9)—C(10)—C(11)	111,6 (0,6)	C(23)—C(24)—C(25)	112,3 (0,5)
C(10)—C(11)—C(12)	114,7 (0,8)	C(24)—C(25)—C(26)	114,5 (0,7)
C(11)—C(12)—C(13)	114,1 (0,8)	C(25)—C(26)—C(27)	116,6 (0,9)
C(12)—C(13)—C(14)	114,6 (0,7)	C(26)—C(27)—C(28)	114,7 (0,9)
C(13)—C(14)—C(1)	111,7 (0,6)	C(27)—C(28)—C(15)	114,0 (0,7)

C(16), C(22), C(23). Dans ces deux cas, l'atome de carbone porteur de la fonction alcool se trouve du même côté du plan que l'atome d'oxygène.

Liaisons intermoléculaires et empilement cristallin

A l'état cristallin, les molécules de l'alcool étudié sont liées par des ponts hydrogènes et forment des tétramères associant quatre molécules de même configuration autour des axes binaires du groupe spatial. La géométrie de cette association où chaque atome d'oxy-

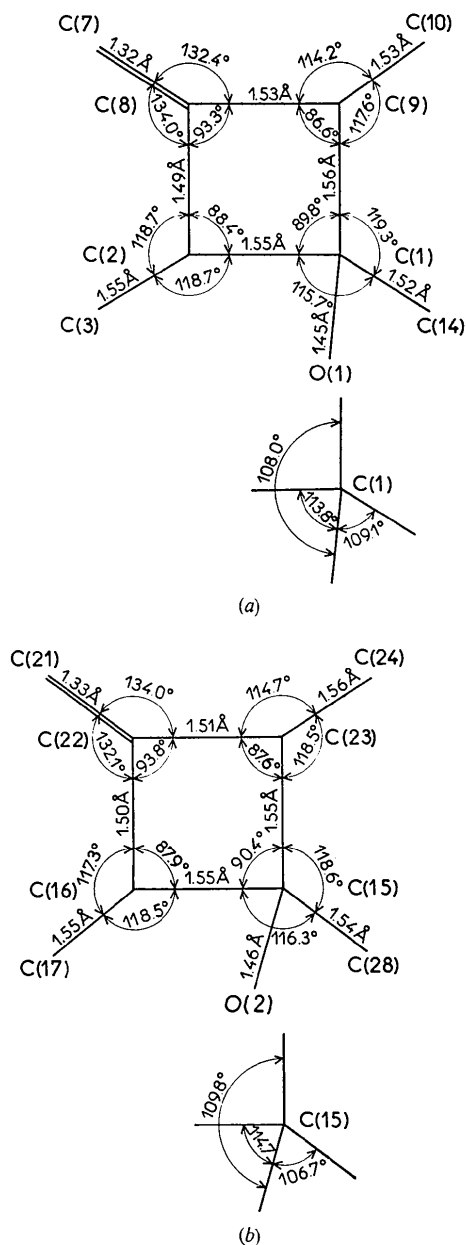


Fig. 6. Distances interatomiques et angles valentiels comparés des cycles à quatre carbones appartenant aux deux molécules indépendantes.

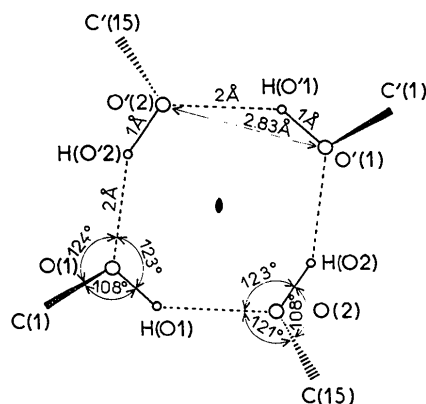


Fig. 7. Enchaînement tétramère par liaisons hydrogène.

gène est lié à deux autres est illustrée par la Fig. 7, projection sur le plan moyen défini par les atomes d'oxygène O(1), O(2) et leurs équivalents par l'axe binaire. Une géométrie analogue existe dans le pentarythritol (Hvoslef, 1958; Shiono, Cruickshank & Cox, 1958; et références citées).

Le spectre infrarouge de l'alcool A2 à l'état solide présente une bande de vibration à 3380 cm^{-1} correspondant à la vibration antisymétrique O-H...O et traduit sans ambiguïté l'existence de liaisons hydrogène. Le déplacement de la fréquence de vibration ν du mode antisymétrique est relié à la distance d entre les atomes d'oxygène et la courbe $d=f(\nu)$ donnée par Pimentel & McClellan (Hamilton & Ibers, 1968) permet d'évaluer la distance O(1)-O(2) à 2,83 Å ce qui correspond bien à la valeur déterminée par l'étude aux rayons X.

Les autres distances intermoléculaires entre atomes de carbone et d'oxygène, sont supérieures à la somme des rayons de van der Waals de ces atomes, si bien que les molécules tétramères sont assemblées à l'état cristallin uniquement par des forces de van der Waals. Cette association sous forme de tétramères isolés est assez remarquable car la polymérisation des monoalcools à l'état cristallin est généralement réalisée sous forme de chaînes infinies.

Conclusion

La conformation trouvée pour l'alcool A2 permet d'interpréter l'obtention majoritaire de l'alcool le moins stable au cours de la réaction de condensation de la cycloheptanone sur le chloro-1 cycloheptène.

En effet, dans les milieux basiques que nous utilisons, le chloro-1 cycloheptène engendre le cycloheptadiène-1,2 (Brunet, Fixari & Caubère, 1974c). L'approche de cet intermédiaire et de l'énolate de la cycloheptanone peut s'effectuer suivant les deux voies illustrées sur la Fig. 8. Toutes choses égales par ailleurs, il est clair que la voie *a* est défavorisée en raison d'un encombrement plus important. L'approche s'effectue donc préférentiellement selon la voie *b*. Dès lors, l'intervention d'un mécanisme synchrone implique, les

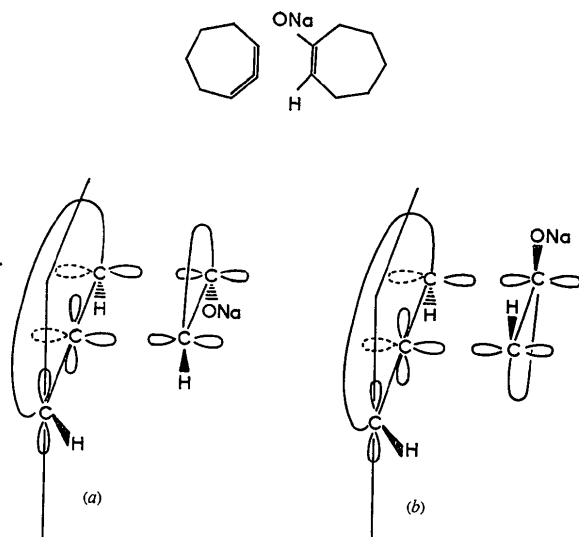


Fig. 8. Schéma d'approche des réactifs lors de la condensation.

géométries étant bloquées dans l'état indiqué lors de l'approche des réactifs, que l'alcool prépondérant soit A2 (voie *b*). L'alcool A1 quant à lui doit être dû à la fois à l'approche par la voie *a* et à l'isomérisation ultérieure de l'alcoolate de A2 (Brunet *et al.*, 1974b).

D'autre part, la connaissance de la stéréochimie de ces alcools est extrêmement importante pour expliquer les propriétés chimiques de dérivés de ces composés dont nous poursuivons l'étude actuellement.

Nous remercions M. Marraud, Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, ENSIC, Nancy pour la réalisation du spectre infrarouge du solide et les conseils qu'il nous a donnés.

Références

- BRUNET, J. J., FIXARI, B. & CAUBÈRE, P. (1974a). *Tetrahedron*, **30**, 1237-1243.
 BRUNET, J. J., FIXARI, B. & CAUBÈRE, P. (1974b). *Tetrahedron*, **30**, 1245-1251.
 BRUNET, J. J., FIXARI, B. & CAUBÈRE, P. (1974c). *Tetrahedron*, **30**, 2931-2937.
 CAUBÈRE, P. & BRUNET, J. J. (1972). *Tetrahedron*, **28**, 4835-4845.
 COURTOIS, A., PROTAS, J., BRUNET, J. J. & CAUBÈRE, P. (1972). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **274**, 2162-2165.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst. A* **27**, 368-376.
 GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst. B* **24**, 778-791.
 GOTTHARDT, H., STEINMETZ, R. & HAMMOND, G. S. (1968). *J. Org. Chem.* **33**, 2774-2780.
 HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*. New York: W. A. Benjamin.
 HVOSLEF, J. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 383-388.
 MATSUMOTO, T., MIYANO, K., KAGAWA, S., YU, S., OGAWA, J. I. & ICHIHARA, A. (1971). *Tetrahedron Lett.* **38**, 3521-3524.
 SHIONO, R., CRUICKSHANK, D. W. J. & COX, E. G. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 389-391.
 SKATTEBOL, L. & SOLOMON, S. (1965). *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 4506-4513.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 2069

Études Structurales des Complexes Racémiques Hydratés $(\pm)\text{-Co(en)}_3\text{Cl}_3$ et $(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3$

PAR A. WHULER, C. BROUTY, P. SPINAT ET P. HERPIN

Laboratoire de Minéralogie Cristallographie, associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 25 février 1975, accepté le 7 mars 1975)

The crystal structures of $(\pm)\text{-Co(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot 2\cdot8\text{H}_2\text{O}$ and $(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ have been determined by three-dimensional X-ray analysis. They are trigonal with space group $P\bar{3}c1$. Lattice constants are respectively $a = 11\cdot457$ (3), $c = 15\cdot482$ (6) and $a = 11\cdot591$ (4), $c = 15\cdot472$ (6) Å with four formula units in the unit cell. The final *R* index for both is 0·061. The two complexes are isostructural and are composed of octahedral $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ (or $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$) cations and Cl^- ions linked by hydrogen bonds. The waters of hydration are also linked to each other by hydrogen bonds, but no bonds exist between the complexes and the H_2O molecules. The octahedron $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$ is more distorted and larger than the $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ cation.

Dans le cadre d'une étude sur les complexes octaédriques de Werner du type $\text{M(en)}_3\text{X}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = métal trivalent, $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{SCN}^-$, en = éthylènediamine, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$), la détermination de la structure

du composé racémique $(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a été entreprise.

On se propose principalement de mettre en évidence les différentes liaisons intermoléculaires et d'étudier la