

The ring structure is similar to type (c) *trans* III in the classification of Bosnich, Poon & Tobe (1965). A similar ring configuration is found in the *trans*-dichloronickel(III) ion (Ito, Sugimoto, Toriumi & Ito, 1981). The bond lengths and angles of the cyclam macrocycle are similar to those in Ni^{II}(cyclam)Cl₂ (Bosnich, Mason, Pauling, Robertson & Tobe, 1965). The six-membered chelate ring has a chair configuration with C(2) 0.71 (1) Å above and Ni 0.77 (1) Å below the plane of N(1), C(1), C(3) and N(2)'. In the five-membered chelate ring C(4) is 0.36 (2) Å below and C(5) is 0.34 (2) Å above the plane of Ni, N(1) and N(2).

The other iodide [I(2)] is present in the lattice in an ionic form and is quite distinct from that associated with the metal. There is a possibility of hydrogen bonding between I(2) and the water molecule oxygen O [I(2)—O(*x*-1,*y*,*z*) = 3.54 (1) Å and I(2)—O(*x*-½,*y*,*z*) = 3.75 (1) Å], forming a zigzag chain parallel to the plane of the Ni(cyclam) (Fig. 2).

One of the authors (LP) thanks the Natural Sciences and Engineering Research Council Canada for the award of a Visiting Fellowship.

References

BAREFIELD, E. K. & WAGNER, F. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 2435–2439.

- BOSNICH, B., MASON, R., PAULING, P., ROBERTSON, G. B. & TOBE, M. L. (1965). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 97–98.
 BOSNICH, B., POON, C. K. & TOBE, M. L. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 1102–1108.
 BOSNICH, B., TOBE, M. L. & WEBB, G. A. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 1109–1112.
 DESIDERI, A., RAYNOR, J. B. & POON, C. K. (1977). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2051–2054.
 FERRAUDI, G. & PATTERSON, L. (1977). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 755–756.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 GRANT, D. F. & GABE, E. J. (1978). *J. Appl. Cryst.* **11**, 114–120.
 HAINES, R. I. & MCAULEY, A. (1980). *Inorg. Chem.* **19**, 719–723.
 HAINES, R. I. & MCAULEY, A. (1981). *Coord. Chem. Rev.* **39**, 77–119.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 ITO, T., SUGIMOTO, M., TORIUMI, K. & ITO, H. (1981). *Chem. Lett.* pp. 1477–1478.
 ITO, T. & TORIUMI, K. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 88–92.
 LARSON, A. C. & GABE, E. J. (1978). *Computing in Crystallography*, edited by H. SCHENK, R. OLTJOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, p. 81. Delft Univ. Press.
 LE PAGE, Y., GABE, E. J. & CALVERT, L. D. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12**, 25–26.
 LOVECCHIO, F. V., GORE, E. S. & BUSCH, D. H. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3109–3118.
 PRASAD, L. (1982). Unpublished results.
 WAGNER, F., MOCELLA, M. T., D'ANIELLO, M. J. JR, WANG, A. H.-J. & BAREFIELD, E. K. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2625–2627.
 ZEIGERSON, E., GINZBURG, G., SCHWARTZ, N., LUZ, Z. & MEYERSTEIN, M. (1979). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 241–243.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 1177–1180

Etude Stéréochimique du Tricarbonyl[5a-9a-η-(méthyl-4 tétrahydro-3a,4,5,9b 1H-benz[e]indazolecarboxylate-3a de méthyle)]chrome(III), [Cr(C₁₄H₁₆N₂O₂)(CO)₃]

PAR RENÉ MERCIER ET JACQUES DOUGLADE

Laboratoire d'Electrochimie des Solides-ERA 810, Université de Franche-Comté, 25030 - Besançon CEDEX, France

ET JOËL VEBREL

Laboratoire de Chimie Appliquée, Université de Franche-Comté, 25030 - Besançon CEDEX, France

(Reçu le 11 janvier 1983, accepté le 10 mai 1983)

Abstract. $M_r = 380.3$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 18.142(5)$, $b = 10.973(4)$, $c = 8.450(2)$ Å, $\beta = 98.38(2)^\circ$, $Z = 4$, $V = 1664$ Å³, $D_m = 1.49(3)$, $D_x = 1.52$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 0.75$ mm⁻¹, $T = 293$ K, $F(000) = 784$. Final $R_w = 0.028$ for 1495 independent reflections. The formation of this molecule

by cycloaddition of the CH₂N₂ dipole on the dipolarophilic ligand involves a twisting of the hexagonal ring so that the methyl group changes from an axial to an equatorial configuration. The decomplexation of this molecule gives rise to a novel diastereoisomeric pyrazoline.

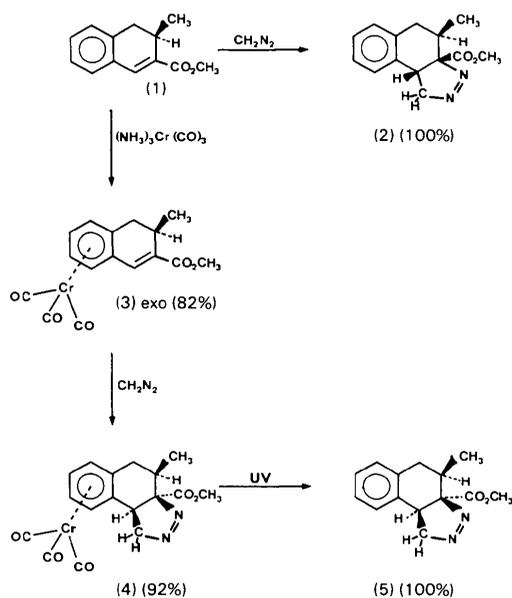


Fig. 1. Synoptique des schémas réactionnels de cycloadditions dipolaires avec CH_2N_2 sur la molécule non complexée par $\text{Cr}(\text{CO})_3$ et sur le complexe *exo*.

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique équivalents des atomes Cr, C, O et N

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum \beta_{ij} a_i a_j$$

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Cr	8662,5 (3)	5561 (1)	1617 (1)	2,34 (3)
C(1)	9535 (2)	6199 (4)	2616 (6)	3,58 (26)
C(2)	9034 (2)	5642 (5)	-0274 (5)	4,27 (28)
C(3)	8288 (2)	7101 (4)	1278 (5)	4,59 (33)
C(4)	7911 (2)	4037 (3)	0700 (5)	2,61 (22)
C(5)	7512 (2)	4860 (3)	1508 (4)	1,90 (19)
C(6)	7796 (2)	5209 (3)	3099 (4)	2,51 (22)
C(7)	8467 (2)	4721 (4)	3861 (5)	3,38 (26)
C(8)	8866 (2)	3893 (4)	3047 (5)	3,07 (24)
C(9)	8602 (2)	3565 (3)	1470 (5)	3,32 (24)
C(10)	7628 (2)	3672 (4)	-0995 (5)	2,96 (23)
C(11)	7169 (2)	4677 (4)	-1908 (5)	2,46 (21)
C(12)	6536 (2)	5069 (3)	-0986 (4)	1,96 (19)
C(13)	6780 (2)	5413 (3)	0768 (4)	1,91 (17)
C(14)	6118 (2)	6123 (4)	-1897 (4)	2,50 (21)
C(15)	5132 (2)	6685 (5)	-3881 (6)	4,64 (34)
C(16)	6891 (2)	4244 (4)	-3616 (5)	3,70 (27)
C(17)	6137 (2)	4873 (3)	1537 (5)	3,33 (25)
O(1)	10085 (2)	6579 (4)	3275 (6)	4,90 (22)
O(2)	9255 (2)	5687 (5)	-1489 (5)	6,60 (28)
O(3)	8023 (2)	8048 (3)	1093 (4)	6,60 (29)
O(4)	6329 (2)	7150 (2)	-1775 (4)	4,20 (19)
O(5)	5529 (1)	5746 (3)	-2872 (3)	3,34 (17)
N(1)	6007 (2)	4017 (3)	-0920 (4)	2,59 (18)
N(2)	5803 (2)	3931 (5)	0415 (4)	3,43 (22)

Introduction. La maîtrise de la stéréochimie des cycloadditions dipolaires-1,3 est un objectif primordial de nos recherches.

Nous avons ainsi montré lors de travaux récents (Vebrel, Cerutti & Carrié, 1979; Vebrel, Tonnard & Carrié, 1983) que l'addition du diazométhane au méthyl-2 dihydro-1,2 naphthalénecarboxylate-3 de méthyle conduit de façon diastéréospécifique à la pyrazoline (2) avec un rendement quantitatif (Fig. 1).

En effet, cette réaction est une *cis* addition concertée, elle est régiospécifique (un seul sens d'addition) et de surcroît, l'approche dipôle-dipolarophile est stéréospécifique, l'adduit se développant exclusivement en *trans* par rapport au substituant méthyle.

Ce résultat étant acquis, il nous a paru intéressant de chercher à modifier la stéréochimie de la réaction. Une possibilité semble offerte en réalisant la complexation du noyau aromatique du dipolarophile par le trépied chrome tricarbonyle (Vebrel, Belleney & Mercier, 1982). L'isomère *exo* (3) est le produit majoritaire de cette complexation et nous avons déjà déterminé (Mercier, Douglade & Vebrel, 1982) la structure cristallographique de ce composé.

Pour ce dipolarophile complexé (3), une approche préférentielle du diazométhane du côté opposé au trépied conduit de façon stéréosélective à la pyrazoline complexe (4).

La décomplexation de (4) est aisée et quantitative. Elle permet d'atteindre la pyrazoline (5), diastéréoisomère de (2), qu'il est impossible de synthétiser par la voie normale.

La méthode de complexation par le trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ permet par conséquent, d'inverser radicalement la diastéréosélectivité de la cycloaddition. L'établissement de la stéréochimie de la pyrazoline complexe (4) a été une étape déterminante de notre stratégie de synthèse. Elle a nécessité une étude radiocristallographique.

Partie expérimentale. Monocristaux du composé (4) obtenus par recristallisation dans le mélange éther éthylique-hexane 80/20. Les microanalyses effectuées par le Service Central de Microanalyses du CNRS à Lyon sont en parfait accord avec les valeurs calculées. Monocristal $0,30 \times 0,25 \times 0,22$ mm, diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 du Centre de Diffractométrie Automatique de Lyon-1, lame de graphite comme monochromateur. Paramètres de la maille monoclinique affinés à partir des coordonnées angulaires de 25 réflexions indépendantes ($25 < \theta < 30^\circ$). La mesure de l'intensité de référence d'une réflexion effectuée toutes les heures durant la période de mesure des intensités de 5234 réflexions dans le quart de l'espace réciproque ($\theta \leq 30^\circ$; $0 \leq h \leq 20$, $0 \leq k \leq 15$, $-9 \leq l \leq 11$); $R_{\text{int}} = 0,042$. 1495 réflexions indépendantes [$I > 2,5\sigma(I)$] conservées et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation; l'absorption ($\mu R \sim 0,1$) négligée.

La densité mesurée dans le *n*-tétradécane par pycnométrie implique l'existence d'une molécule dans l'unité asymétrique. Localisation de l'atome de chrome obtenue à partir de la synthèse de Patterson; une synthèse de Fourier pour les atomes de

carbone, d'oxygène et d'azote. L'affinement sur F (anisotrope) de ces 25 atomes conduit à l'indice R_w de 0,045 ($R_w = \sum w^{1/2} |F_o - |F_c|| / \sum w^{1/2} F_o$ avec $w = 1$ pour $F_o < P_1$ et $w = F_o/P_1$ pour $F_o \geq P_1$ avec $P_1 = F_r \max/3$). Les 16 atomes d'hydrogène obtenus à partir d'une synthèse de Fourier 'différence' et leurs coordonnées affinées avec $B_{iso} = 5 \text{ \AA}^2$. Les indices finaux $R = 0,031$, $R_w = 0,028$, $S = 0,35$; $\Delta/\sigma = 0,10$, $\Delta\rho$ (Fourier différence) = $-0,27-0,35 \text{ e \AA}^{-3}$.

Calculs réalisés au Centre de Calcul de Besançon avec le programme *EIMDA* (fourni par M. Loiseleur de Lyon) pour le traitement des données, le programme *SHELX* (Sheldrick, 1976) pour les synthèses de Fourier et le programme *CRISAFFI* (élaboré par M. Marsau de Bordeaux) pour les affinements des paramètres. Facteurs de diffusion atomiques des atomes neutres Cr, C, O, N et H (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974).

Discussion. Les coordonnées des atomes (Cr, C, O, N) relatifs à une molécule indépendante sont reportées dans le Tableau 1.* La Fig. 2 rappelle la numérotation des atomes ainsi que la configuration du trépied.

Le trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Le trépied est en configuration étoilée avec des angles d'éclipse proches de 30° . Les atomes C(2) et O(2) se rapprochent du carbone C(4) mais en s'écartant du plan moyen du cycle. Il n'existe pas d'écart significatif entre les trois longueurs Cr—C (proches de 1,825 Å) et les trois longueurs C=O (1,15 Å), les angles C—Cr—C étant très proches de 90° (Tableau 2). On peut noter que l'angle Cr—C(3)—O(3) de $176,7(0,4)^\circ$ présente un très léger écart avec la linéarité. L'excentrage de Cr de l'axe du cycle est très faible [$0,03(3) \text{ \AA}$], avec les deux distances Cr—C(4) et Cr—C(5) un peu plus longues que les quatre autres voisines de 2,19 Å; l'atome de chrome se dirigeant un peu dans la direction de C(6).

Cycle benzénique. Les liaisons sont très proches de la valeur moyenne de 1,406 Å avec des angles voisins de 120° , les écarts n'étant pas significatifs. La planéité est excellente (à moins de $0,013 \text{ \AA}$), les écarts sont certainement plus attribuables aux incertitudes expérimentales qu'à une déformation précise du cycle en toit.

Cycle hexagonal saturé et le groupe CH_3 . Les longueurs des cinq liaisons C—C sont comprises entre 1,50 et 1,54 Å et typiques de simples liaisons. Les angles C—C—C sont voisins de 109° exceptés les angles relatifs à C(4) et C(5) proches de 120° . Le cycle a une

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des paramètres des atomes d'hydrogène, des distances et angles dans la partie de la molécule non complexée et des distances des atomes au plan moyen défini par les six atomes du cycle benzénique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38594: 21 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.

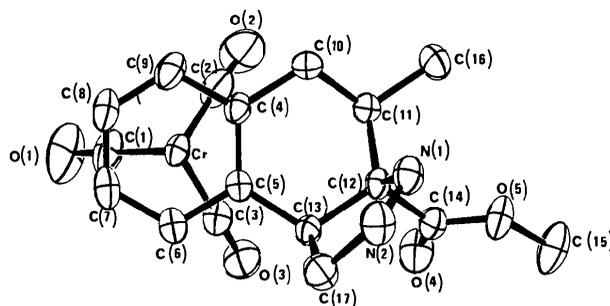


Fig. 2. Projection d'une molécule sur le plan du cycle aromatique obtenue avec le programme *ORTEP* (Johnson, 1965). Les ellipsoïdes de vibration ont une probabilité de 50% et les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å), angles de valence ($^\circ$) et écarts types

Cr—C(1)	1,822 (5)	C(1)—O(1)	1,148 (7)
Cr—C(2)	1,825 (4)	C(2)—O(2)	1,156 (6)
Cr—C(3)	1,828 (4)	C(3)—O(3)	1,146 (5)
Cr—C(4)	2,224 (4)		
Cr—C(5)	2,213 (4)	C(4)—C(5)	1,396 (5)
Cr—C(6)	2,181 (4)	C(5)—C(6)	1,420 (5)
Cr—C(7)	2,183 (4)	C(6)—C(7)	1,398 (5)
Cr—C(8)	2,195 (4)	C(7)—C(8)	1,403 (6)
Cr—C(9)	2,195 (4)	C(8)—C(9)	1,396 (6)
Cr—O(1)	2,970 (5)	C(9)—C(4)	1,423 (6)
Cr—O(2)	2,981 (4)	Moyenne	1,406
Cr—O(3)	2,973 (4)		
C(1)—Cr—C(2)	88,8 (3)	C(4)—C(5)—C(6)	119,6 (5)
C(2)—Cr—C(3)	89,6 (3)	C(5)—C(6)—C(7)	120,3 (5)
C(1)—Cr—C(3)	89,7 (3)	C(6)—C(7)—C(8)	119,9 (5)
Cr—C(1)—O(1)	178,3 (6)	C(7)—C(8)—C(9)	120,3 (6)
Cr—C(2)—O(2)	178,6 (5)	C(8)—C(9)—C(4)	120,0 (6)
Cr—C(3)—O(3)	176,7 (4)	C(9)—C(4)—C(5)	119,8 (5)
		Moyenne	120

forme enveloppe typique avec cinq sommets quasiment dans le plan du cycle benzénique et la pointe de l'enveloppe C(11) étant à $0,71 \text{ \AA}$ de ce plan en *endo* dans le demi-espace occupé par le trépied. L'atome C(16) du groupe CH_3 est quasiment à la même distance ($0,68 \text{ \AA}$) du plan que C(11).* La liaison C(11)—C(16) est équatoriale car elle fait un angle de $1,3^\circ$ avec le plan moyen. La différence essentielle de conformation avec le composé *exo* de départ est qu'il y a un retournement de la pointe de l'enveloppe qui passe d'*exo* en *endo*, la liaison C(11)—C(16) passant d'une direction axiale à une position équatoriale. On peut considérer qu'il y a eu une rotation d'environ 90° autour de la charnière C(10)—C(12) lors de la cycloaddition.

Cycle pyrazolinique. L'hétérocycle azoté est à l'opposé du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$, c'est-à-dire en *exo*, occupant la place prise par le groupe CH_3 dans le composé de départ. Ce cycle n'est évidemment pas plan, les angles internes varient de $100,6^\circ$ à $112,5^\circ$. La liaison N(1)—N(2) est très courte [$1,241(5) \text{ \AA}$].

* Voir la note précédente.

Fonction ester COOCH₃. Les longueurs de liaison C—O et C=O sont habituelles. A la différence du composé *exo* où le groupe ester est relativement proche du plan moyen, on se rend compte qu'il y a eu une rotation autour de C(12)—C(14) du fait de la cycloaddition. En particulier, la liaison C=O fait un angle de 59,5 (4)° avec le plan du cycle benzénique alors que dans le composé *exo*, la conjugaison avec la double liaison C=C était manifeste, la liaison C=O faisait un angle de 15,1 (4)° avec ce plan et la liaison C=C un angle de 16,9 (4)°.

Lors de la cycloaddition dipolaire sur le diastéréoisomère *exo* (3), le dipôle CH₂N₂ est gêné par deux interactions stériques; celles (a) du trépied Cr(CO)₃ dans le demi-espace et celle (b) du groupe CH₃ axial dans l'autre demi-espace. La première interaction est prédominante si bien que le dipôle attaque le dipolarophile en *exo* du trépied. Lors de cette approche ou après la création du cycle pyrazolinique, l'interaction (b) provoque l'effacement du groupe CH₃ en équatorial associé à un basculement de la pointe de l'enveloppe

C(11). Le groupe ester semble également se placer pour assurer en particulier une interaction minimum entre le groupe carbonyle C(14)—O(4) et la liaison N(1)—N(2).

Nous remercions vivement MM Faure et Loiseleur de l'Université de Lyon I pour l'aide qu'il nous ont apportée.

Références

- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 MERCIER, R., DOUGLADE, J. & VEBREL, J. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2395–2400.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Cambridge Univ., Angleterre.
 VEBREL, J., BELLENEY, J. & MERCIER, R. (1982). *J. Organomet. Chem.* **235**, 197–200.
 VEBREL, J., CERUTTI, E. & CARRIÉ, R. (1979). *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **228**, 363–366.
 VEBREL, J., TONNARD, F. & CARRIÉ, R. (1983). *J. Org. Chem.* Soumis pour publication.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 1180–1182

Structure of Tricarbonylbis(methyl isocyanide)iron(0), Fe(C₂H₃N)(CO)₃

BY GILLIAN W. HARRIS, JAN C. A. BOEYENS AND NEIL J. COVILLE*

Department of Chemistry, University of the Witwatersrand, Johannesburg 2001, Republic of South Africa

(Received 22 February 1983; accepted 11 May 1983)

Abstract. $M_r = 221.99$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 12.451$ (6), $b = 6.564$ (3), $c = 12.087$ (6) Å, $\beta = 92.45$ (3)°, $V = 986.95$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.49$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 16.32$ cm⁻¹, $F(000) = 447.96$, $T = 293\text{K}$, $R = 0.0680$ for 1335 unique reflections. The molecule exhibits trigonal bipyramidal geometry, with the two methyl isocyanide ligands occupying axial positions. Both the carbonyl and isocyanide ligands show linear coordination.

Introduction. On the basis of electronic arguments (Rossi & Hoffmann, 1975) the geometry of complexes of the type Fe(CO)₃(CNR)₂ has been predicted to be trigonal bipyramidal with the isocyanides in axial positions. The IR spectra of this ligand arrangement are predicted to give one $\nu(\text{NC})$ and one $\nu(\text{CO})$ stretching absorption (Cotton & Parish, 1960), but unexpectedly these complexes typically give one $\nu(\text{NC})$ and more than one $\nu(\text{CO})$ absorptions in both the solid and solution states (Cotton & Parish, 1960; Albers, Coville

& Singleton, 1982). A crystal structure determination of the title compound was thus undertaken to determine whether this result was related to a deviation of the structure from idealized D_{3h} symmetry due to electronic effects, e.g. via non-linearity of the C—N—C unit bound to iron. The small size of the isocyanide further limits the possibility that the anomalous IR data result from steric effects (Stainer & Takats, 1982).

Experimental. Compound obtained from the CoCl₂·2H₂O catalysed reaction between Fe(CO)₅ and CH₃NC (Albers, Coville & Singleton, 1982). [IR(KBr): 2182(s), 2026(w), 1935(sh), 1919(s), 1897(s), 1878(sh) cm⁻¹.] Since the complex is both air and light sensitive, yellow crystals were grown under nitrogen in the dark from a benzene–hexane solution at 293K. Crystal 0.16 × 0.16 × 0.14 mm, photography established space group $P2_1/c$, Philips PW 1100 four-circle diffractometer, Mo $K\alpha$ graphite-monochromated radiation, ω – 2θ scan (scan width 1.60°, scan speed 0.0535° s⁻¹), $3 \leq \theta \leq 23^\circ$, h –13–13, k 0–7, l 0–13, cell constants from least-squares refinement of the θ

* To whom correspondence should be addressed.