

SAKURAI, T., HIRAMATSU, H., TSUBOYAMA, K. & TSUBOYAMA, S. (1980). *Acta Cryst.* B36, 2453–2456.  
 SAKURAI, T. & KOBAYASHI, K. (1979). *Rikagaku Kenkyusho Hokoku*, 55, 69–77.

SAKURAI, T., KOBAYASHI, K., HASEGAWA, A., TSUBOYAMA, S. & TSUBOYAMA, K. (1982). *Acta Cryst.* B38, 107–111.  
 SAKURAI, T., KOBAYASHI, K., MASUDA, H., TSUBOYAMA, S. & TSUBOYAMA, K. (1983). *Acta Cryst.* C39, 334–337.

*Acta Cryst.* (1984). C40, 1181–1183

## Structure du Tricarbonyl(hydroxyméthyl-2 phényl-2 propanol)chrome(III), $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2)]$

PAR FRANCIS ABRAHAM ET GUY NOWOGROCKI

*Equipe de Cristallographie, ENSC de Lille, BP 108, 59652 Villeneuve d'Ascq CEDEX, France*

JACQUES BROCARD ET JACQUES LEBIBI

*Laboratoire de Synthèse Organique, Université de Lille I, Bât. C. 4, 59655 Villeneuve d'Ascq CEDEX, France*

ET CLAUDE BRÉMARD

*LASIR, CNRS, Université de Lille I, Bât. C.5, 59655 Villeneuve d'Ascq CEDEX, France*

(Reçu le 25 avril 1983, accepté le 27 mars 1984)

**Abstract.**  $M_r = 302.2$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 6.579$  (2),  $b = 31.249$  (8),  $c = 8.547$  (3) Å,  $\beta = 133.04$  (5)°,  $V = 1284.26$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m = 1.53$  (4),  $D_x = 1.56$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 0.942$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 624$ ,  $T = 298$  K. Final  $R = 0.035$  for 1884 unique observed diffractometer data. The molecular structure shows that the arene C atoms are nearly staggered with respect to the carbonyl ligands. The phenyl ring and one hydroxymethyl group are in eclipsed conformation. The Cr atom is pseudo-octahedrally coordinated by the carbonyl groups. Crystal packing is by hydrogen bonds and van der Waals forces.

**Introduction.** Les carbanions sont des intermédiaires réactionnels importants en synthèse organique et la coordination sur un groupement chrome tricarbonyle favorise la formation des anions benzyliques (Semmelhack, Seufert & Keller, 1980). La production de ces carbanions est effectuée par déprotonation directe du carbone benzylique par le *tert*-butylate de potassium. Cette propriété a été préconisée comme méthode synthétique pour l'alkylation du groupement benzylique d'hydrocarbures aromatiques (Simonneaux & Jaouen, 1979). Récemment, la fonctionnalisation d'arène chrome tricarbonyle (Brocard, Lebibi & Couturier, 1981) sur la position benzylique a été obtenue par cette méthode. Elle s'est avérée être une voie d'accès unique et efficace à toute une série de composés. Nous présentons dans la présente communication la première

détermination structurale d'un composé de cette série, le tricarbonyl(hydroxyméthyl-2 phényl-2 propanol)-chrome dans le but de donner un support structural à l'interprétation de la fonctionnalisation du tricarbonyl(éthylbenzène)chrome par des composés carbonylés.

**Partie expérimentale.** Réaction du tricarbonyl(éthylbenzène)chrome avec le formaldéhyde, en solution dans le diméthylsulfoxyde, en présence de *tert*-butylate de potassium; caractérisé par analyse élémentaire, spectre infrarouge et spectre RMN <sup>1</sup>H, paramètres de maille à partir des angles de 25 réflexions, cristal en aiguille, 0,06 × 0,08 × 0,26 mm, masse volumique mesurée par flottation, diffractomètre PW 1100, 3200 réflexions avec  $2 \leq \theta \leq 28^\circ$ ,  $0 \leq h \leq 7$ ,  $0 \leq k \leq 35$ ,  $-8 \leq l \leq 8$ , dont 2028 avec  $I > 3\sigma(I)$ , 1884 réflexions indépendantes, trois réflexions de référence (202, 071, 251), correction de Lorentz-polarisation, pas de correction d'absorption, méthode de l'atome lourd, affinement par moindres carrés (matrice entière, basé sur  $F$ ) et synthèses Fourier différence successifs, H localisés par synthèse Fourier différence, puis affinement de leur position, autres atomes: affinement position,  $B$  isotrope puis anisotrope,  $R = 0.035$ ,  $R_w = 0.037$ ,  $w = 1$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,1$ , valeurs maximale et minimale de la densité électronique dans la série de Fourier finale des  $\Delta F$ : 0,15 et  $-0,10$  e Å<sup>-3</sup>, facteurs de diffusion (Cromer & Waber, 1965), corrigés de la dispersion anormale (Cromer & Liberman, 1970).

Tableau 1. Coordonnées atomiques fractionnaires ( $\times 10^5$ ) et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents
$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Cr	19358 (10)	8712 (2)	16713 (8)	2,16 (3)
C(2)	45996 (73)	12949 (11)	29847 (57)	2,97 (15)
O(3)	63255 (61)	15491 (10)	37979 (50)	4,92 (15)
C(4)	21944 (71)	8230 (12)	-3353 (59)	3,40 (17)
O(5)	22580 (65)	7984 (12)	-16390 (50)	5,83 (17)
C(6)	48296 (72)	4912 (12)	33900 (61)	3,39 (17)
O(7)	66759 (59)	2560 (10)	44590 (54)	5,65 (17)
C(8)	1457 (76)	7356 (12)	30873 (61)	3,21 (16)
C(9)	-8614 (75)	4272 (12)	15095 (67)	3,31 (17)
C(10)	-21856 (73)	5585 (11)	-5510 (65)	3,24 (16)
C(11)	-25305 (64)	9998 (10)	-10533 (53)	2,53 (14)
C(12)	-15839 (60)	13165 (10)	5014 (46)	2,00 (12)
C(13)	-1953 (69)	11719 (11)	25897 (54)	2,42 (14)
C(14)	-22392 (63)	17851 (9)	-1843 (47)	2,11 (13)
C(15)	-11751 (89)	19262 (13)	-12313 (63)	3,19 (17)
C(16)	-11270 (72)	20936 (11)	16630 (52)	2,55 (14)
O(17)	18294 (52)	21162 (8)	33176 (38)	3,19 (11)
C(18)	-54458 (73)	18252 (11)	-17760 (58)	3,05 (15)
O(19)	-64240 (59)	22383 (9)	-27423 (38)	3,85 (13)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles significantes ( $^\circ$ )

Cr—C(2)	1,844 (4)	C(8)—C(9)	1,402 (6)
Cr—C(4)	1,842 (6)	C(9)—C(10)	1,391 (7)
Cr—C(6)	1,837 (3)	C(10)—C(11)	1,416 (5)
Cr—C(8)	2,231 (7)	C(11)—C(12)	1,415 (5)
Cr—C(9)	2,232 (5)	C(12)—C(13)	1,414 (5)
Cr—C(10)	2,210 (3)	C(13)—C(8)	1,400 (5)
Cr—C(11)	2,209 (3)	C(12)—C(14)	1,526 (4)
Cr—C(12)	2,267 (4)	C(14)—C(15)	1,530 (9)
Cr—C(13)	2,229 (6)	C(14)—C(16)	1,543 (5)
C(2)—O(3)	1,152 (5)	C(14)—C(18)	1,549 (5)
C(4)—O(5)	1,146 (8)	C(16)—O(17)	1,426 (4)
C(6)—O(7)	1,156 (4)	C(18)—O(19)	1,427 (4)
C(2)—Cr—C(4)	88,4 (3)	C(13)—C(12)—C(14)	124,1 (6)
C(2)—Cr—C(6)	86,7 (3)	C(12)—C(14)—C(15)	112,3 (7)
C(4)—Cr—C(6)	89,3 (3)	C(12)—C(14)—C(16)	113,2 (5)
C(8)—C(9)—C(10)	119,4 (9)	C(12)—C(14)—C(18)	105,9 (4)
C(9)—C(10)—C(11)	120,2 (8)	C(15)—C(14)—C(18)	110,8 (8)
C(10)—C(11)—C(12)	121,3 (6)	C(15)—C(14)—C(16)	109,4 (8)
C(11)—C(12)—C(13)	116,9 (7)	C(16)—C(14)—C(18)	105,0 (4)
C(12)—C(13)—C(8)	121,8 (7)	C(14)—C(16)—O(17)	114,8 (5)
C(13)—C(8)—C(9)	120,3 (7)	C(14)—C(18)—O(19)	112,8 (5)
C(11)—C(12)—C(14)	118,8 (5)		

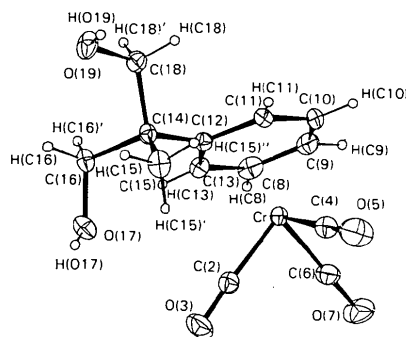


Fig. 1. Configuration de la molécule.

**Discussion.** Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1,\* les distances et angles dans le Tableau 2. La configuration de la molécule est représentée sur la Fig. 1. Les angles et les distances interatomiques dans l'entité  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  correspondent à une coordination pseudo-octaédrique du chrome, caractéristique des complexes chrome tricarbonyle. Le noyau benzène complexé n'est pas régulier, trois liaisons C—C ont une valeur de 1,400 (5) Å et les trois autres liaisons de 1,415 (5) Å. La valeur des écarts types permet d'affirmer que ces valeurs sont significatives, toutefois la valeur des distances C—C du noyau ne semble pas liée dans ce cas à la position des ligands carbonyles (Chinn & Hall, 1983) mais plutôt à une forte interaction intermoléculaire.

La projection des trois liaisons  $\text{Cr}-\text{C}\equiv\text{O}$  sur le plan du cycle benzénique, Fig. 2, montre une conformation décalée des groupements carbonyles par rapport aux liaisons C—H que l'on peut estimer proche d'une position *anti*-éclipsée. Cette dernière conformation est également observée dans des composés comparables possédant une fonction alcool ou position benzylique (Dusausoy, Lecomte, Protas & Besançon, 1973; Dusausoy, Protas & Besançon, 1973).

La combinaison des effets électronique et stérique rend difficile la prévision de la conformation privilégiée (Albright, Hofmann & Hoffmann, 1977), malgré les nombreux composés déjà connus. En effet, les contacts intermoléculaires peuvent influencer les positions relatives du cycle et du trépied, du fait des faibles barrières de rotation observées dans les complexes chrome tricarbonyle (Albright & Carpenter, 1980), mais il est plus vraisemblable que les facteurs stériques intramoléculaires déterminent le conformère. Ainsi, un groupement  $-\text{CH}(\text{tert-Bu})_2$  sur le cycle benzénique

\* Les listes des facteurs de structure, des coefficients d'agitation thermique anisotrope, des positions des atomes d'hydrogène et des distances et angles interatomiques faisant intervenir les atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39364: 16 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.

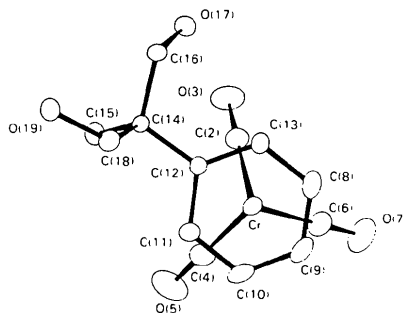


Fig. 2. Vue en projection sur le plan moyen du noyau benzénique.

impose une rotation de  $44^\circ$  par rapport à la position *syn*-éclipsée prévue par les effets électroniques (van Meurs & van Koningsveld, 1976). Une projection de Newman suivant la direction C(12)–C(14) montre que le cycle phényle et l'un des groupements hydroxyméthyle sont en position éclipsée.

Cette conformation ne peut être imposée par une interaction intramoléculaire des atomes d'hydrogène. En effet aucune distance interatomique ne peut correspondre à des liaisons hydrogène. Par contre des liaisons hydrogène intermoléculaires sont vraisemblablement à l'origine de la conformation relative des fonctions benzyliques et du groupement phényle:  $O(17)–O(19)_{101} = 2,743 (5) \text{ \AA}$ ;  $O(19)_{101}–HO(19)_{101} = 0,72 (7)$ ,  $HO(19)_{101}–O(17) = 2,03 (8) \text{ \AA}$  et  $O(17)–O(19)'_{100} = 2,762 (5) \text{ \AA}$ ;  $O(17)–HO(17) = 0,73 (8)$ ,  $HO(17)–O(19)'_{100} = 2,04 (7) \text{ \AA}$ .

La cohésion du cristal est due aux liaisons hydrogène intermoléculaires, cette cohésion est renforcée par des contacts de van der Waals. Il est à signaler que ce type de motif cristallin se retrouve dans des composés analogues ne comportant toutefois qu'une fonction hydroxy (Dusauso, Lecomte, Protas & Besançon, 1973).

À l'heure actuelle, parmi une classe de composé fort nombreuse, il n'existe encore que peu d'exemples d'additions de carbanions benzyliques arène chrome tricarbonyle sur des composés électrophiles autres que

les dérivés halogénés. La déprotonation de la position benzylique s'avère être une voie d'accès efficace et sélective à toute une série de composés. La nature de la base utilisée en l'occurrence le *tert*-butylate de potassium, est à l'origine de l'activation de la position benzylique. L'utilisation du butyllithium active les positions du noyau benzénique, cette dernière propriété a été largement exploitée en synthèse.

#### Références

- ALBRIGHT, T. A. & CARPENTER, B. K. (1980). *Inorg. Chem.* **19**, 3092–3097.  
 ALBRIGHT, T. A., HOFMANN, P. & HOFFMANN, R. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7546–7557.  
 BROCARD, J., LEBIBI, J. & COUTURIER, D. (1981). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 1264–1265.  
 CHINN, J. W. JR & HALL, M. B. (1983). *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4930–4941.  
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.  
 DUSAUSOY, Y., LECOMTE, C., PROTAS, J. & BESANÇON, J. (1973). *J. Organomet. Chem.* **63**, 321–327.  
 DUSAUSOY, Y., PROTAS, J. & BESANÇON, J. (1973). *J. Organomet. Chem.* **59**, 281–286.  
 MEURS, F. VAN & VAN KONINGSVELD, H. (1976). *J. Organomet. Chem.* **118**, 295–301.  
 SEMMELHACK, M. F., SEUFERT, W. & KELLER, L. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6584–6586.  
 SIMONNEAUX, G. & JAUEN, G. (1979). *Tetrahedron*, pp. 2249–2254.

*Acta Cryst.* (1984). **C40**, 1183–1186

### The Barium 3,5-Dinitrobenzoate Benzo-15-crown-5 Complex,\* $Ba^{2+} \cdot 2C_7H_3N_2O_6^- \cdot C_{14}H_{20}O_5$

BY DONALD L. WARD,† ALEXANDER I. POPOV AND NARINDER S. POONIA‡

*Department of Chemistry, Michigan State University, East Lansing, Michigan 48824, USA*

(Received 7 February 1984; accepted 4 April 1984)

**Abstract.**  $M_r = 827.9$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 13.694 (7)$ ,  $b = 14.183 (7)$ ,  $c = 9.781 (5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 105.64 (4)$ ,  $\beta = 100.97 (4)$ ,  $\gamma = 109.36 (4)^\circ$ ,  $V = 1642.1 (14) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $D_x = 1.674 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha_1) = 0.70926 \text{ \AA}$ ,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 11.88 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 828$ ,  $T = 294 \text{ K}$ ,  $R = 0.039$  for 3835 observed unique data. The complex crystallizes as a dimer in which the two  $Ba^{2+}$  ions are linked by four carboxylate bridges; the crown ethers are

also coordinated to the  $Ba^{2+}$  ions resulting in a coordination number of nine for each  $Ba^{2+}$ . The  $Ba^{2+}$  ion lies  $1.877 (1) \text{ \AA}$  out of the plane of the five crown oxygens.

**Introduction.** For a number of years one of us (NSP) has been interested in the comparative preferences of different alkali and alkaline earth cations ( $M^{z+}$ ) for neutral ligands over anionic species (Poonia & Bajaj, 1979). One of the approaches has been to study ligand/anion preferences of different cations through X-ray structural studies of  $M^{z+}$  complexes with a common neutral ligand, *e.g.* benzo-15-crown-5

\* Bis(3,5-dinitrobenzoato)(6,7,9,10,12,13,15,16-octahydro-5,8,11,14,17-pentaaxabenzocyclopentadecene)barium.

† Author to whom correspondence should be addressed.

‡ Indo-US Fellow, from Department of Chemistry, University of Indore, Indore, India.