

Table 2. Selected bond lengths (Å) and angles (°)

Co(1)—Co(2)	2.664 (2)	Co(2)—C(2A)	1.722 (9)
Co(1)—Co(3)	2.574 (2)	Co(2)—C(2B)	1.745 (9)
Co(2)—Co(3)	2.575 (2)	Co(3)—C(3A)	1.753 (10)
Co(1)—P(1)	2.172 (2)	Co(3)—C(3B)	1.775 (9)
Co(2)—P(1)	2.161 (2)	C(1A)—O(1A)	1.146 (8)
Co(2)—P(2)	2.179 (2)	C(1B)—O(1B)	1.150 (8)
Co(3)—P(2)	2.164 (2)	C(2A)—O(2A)	1.152 (8)
Co(1)—P(3)	2.183 (2)	C(2B)—O(2B)	1.163 (8)
Co(3)—P(3)	2.170 (2)	C(3A)—O(3A)	1.139 (9)
Co(1)—C(1A)	1.791 (9)	C(3B)—O(3B)	1.139 (9)
Co(1)—C(1B)	1.736 (9)		
Co(2)—Co(1)—Co(3)	58.86 (4)	P(1)—Co(1)—P(3)	112.46 (9)
Co(1)—Co(2)—Co(3)	58.83 (4)	P(1)—Co(2)—P(2)	133.06 (9)
Co(1)—Co(3)—Co(2)	62.32 (4)	P(2)—Co(3)—P(3)	142.7 (1)
Co(2)—Co(1)—P(1)	51.89 (6)	P(1)—Co(1)—C(1A)	108.1 (3)
Co(3)—Co(1)—P(1)	109.92 (7)	P(1)—Co(1)—C(1B)	99.7 (3)
Co(2)—Co(1)—P(3)	88.00 (7)	P(3)—Co(1)—C(1A)	135.0 (3)
Co(3)—Co(1)—P(3)	53.50 (6)	P(3)—Co(1)—C(1B)	93.3 (3)
Co(1)—Co(2)—P(1)	52.23 (6)	P(1)—Co(2)—C(2A)	98.5 (3)
Co(3)—Co(2)—P(1)	110.22 (7)	P(1)—Co(2)—C(2B)	105.9 (3)
Co(1)—Co(2)—P(2)	91.72 (7)	P(2)—Co(2)—C(2A)	89.7 (3)
Co(3)—Co(2)—P(2)	53.36 (6)	P(2)—Co(2)—C(2B)	102.0 (3)
Co(1)—Co(3)—P(2)	94.56 (7)	P(2)—Co(3)—C(3A)	107.1 (3)
Co(2)—Co(3)—P(2)	53.91 (6)	P(2)—Co(3)—C(3B)	98.2 (3)
Co(1)—Co(3)—P(3)	54.00 (6)	P(3)—Co(3)—C(3A)	102.6 (3)
Co(2)—Co(3)—P(3)	90.61 (7)	P(3)—Co(3)—C(3B)	102.9 (3)
Co(2)—Co(1)—C(1A)	102.4 (2)	C(1B)—Co(1)—C(1A)	98.5 (4)
Co(2)—Co(1)—C(1B)	148.9 (3)	C(2B)—Co(2)—C(2A)	102.9 (4)
Co(3)—Co(1)—C(1A)	94.8 (2)	C(3A)—Co(3)—C(3B)	103.4 (4)
Co(3)—Co(1)—C(1B)	141.7 (3)		
Co(1)—Co(2)—C(2A)	137.3 (3)	Co(1)—C(1A)—O(1A)	172.5 (7)
Co(1)—Co(2)—C(2B)	114.1 (3)	Co(1)—C(1B)—O(1B)	178.6 (8)
Co(3)—Co(2)—C(2A)	142.7 (3)	Co(2)—C(2A)—O(2A)	176.8 (8)
Co(3)—Co(2)—C(2B)	91.8 (3)	Co(2)—C(2B)—O(2B)	172.8 (7)
Co(1)—Co(3)—C(3A)	99.2 (3)	Co(3)—C(3A)—O(3A)	179.4 (8)
Co(1)—Co(3)—C(3B)	151.0 (3)	Co(3)—C(3B)—O(3B)	178.0 (9)
Co(2)—Co(3)—C(3A)	144.5 (3)		
Co(2)—Co(3)—C(3B)	105.5 (3)		

Financial assistance in operating and equipment grants and scholarships from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada is gratefully acknowledged.

References

- CROMER, D. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- FRENZ, B. A. (1979). *Enraf-Nonius Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft.
- HARLEY, A. D., GUSKEY, G. J. & GEOFFROY, G. L. (1983). *Organometallics*, **2**, 53–59.
- HUNTSMAN, J. R. (1973). PhD Thesis, Univ. of Wisconsin, Madison, WI, USA.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KELLER, E. & VAHRENKAMP, H. (1978). *J. Organomet. Chem.* **155**, C41–C44.
- KELLER, E. & VAHRENKAMP, H. (1979). *Chem. Ber.* **112**(7), 2347–2368.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- SMITH, R. T., UNGAR, R. K., SANDERSON, L. J. & BAIRD, M. C. (1983). *Organometallics*, **2**, 1138–1144.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 338–341

Synthèse et Structure d'un Complexe Trinucléaire du Cobalt(II) à Multiples Coordinats Chélatant et Ponteur: μ_3 -Chloro-tris(diméthoxy-1,2 éthane)- μ_3 -sulfato-tris-(μ -trifluoroacétato-*O,O'*)-tricobalt(II), [Co₃Cl(C₂F₃O₂)₃(SO₄)(C₄H₁₀O₂)₃]

PAR JACQUES ESTIENNE

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille CEDEX 13, France

(Reçu le 15 mai 1984, accepté le 20 septembre 1984)

Abstract. $M_r = 917.7$, rhombohedral, $R3$, $a = 9.654(3)$ Å, $\alpha = 84.06(3)^\circ$, $V = 886.1(8)$ Å³, $Z = 1$, $D_x = 1.70$ g cm⁻³, $Mo K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 16.2$ cm⁻¹, $F(000) = 461$, $T = 298$ K, $R = 0.058$, $R_w = 0.068$ for 3957 non-zero diffractometer data. The reaction of cobalt trifluoroacetate in a 1,2-dimethoxyethane solution with thionyl chloride, at room temperature and under nitrogen, results in the formation of an air-sensitive crystalline complex whose composition has been defined by this X-ray crystallographic study. The structure consists of a discrete trimeric complex lying on a threefold axis of the crystal with nearly C_{3v} molecular symmetry. The cobalt atoms, which occupy the corners of an equilateral triangle [Co—Co distance

3.786(1) Å], are bridged by three different anions. The trifluoroacetato ligands approximately in the plane of the metal atoms act as bidentate bridging groups. A sulphate moiety acting as a tripod ligand and a chlorine atom located 2.481(1) Å from the three cobalt atoms are respectively above and below the metal plane. The two oxygen atoms of a dimethoxyethane molecule in a *gauche* conformation complete the distorted octahedral environment of each cobalt atom acting as a bidentate chelating group.

Introduction. Le chlorure de thionyle s'est avéré un agent chlorurant efficace dans la synthèse de complexes trifluoroacétates de cobalt et de nickel susceptibles de

catalyser la polymérisation stéréospécifique du butadiène-1,3 (Codet, Dawans, De Charentenay & Teyssie, 1968).

Une étude structurale du complexe de cobalt obtenu dans l'éther diméthoxyéthane a mis en évidence la possibilité 'chloro-sulfatante' de ce réactif dans des conditions extrêmement douces.

Partie expérimentale. La décomposition du formiate de cobalt dihydrate à 570–670 K, au bain de sable, donne une poudre très réactive attaquée par l'acide trifluoroacétique avec dégagement d'hydrogène. Au bout de quelques heures de chauffage sous reflux, et après addition d'éther anhydre, préalablement dégazé et distillé sur sodium, la poudre de cobalt n'ayant pas réagi est séparée de la solution violette de trifluoroacétate de cobalt par évaporation à sec et séchage sous vide à 423 K. Ce dernier est alors caractérisé par son spectre IR (Agambar & Orell, 1969). L'action, sous atmosphère inerte, du chlorure de thionyle sur le trifluoroacétate de cobalt dans l'éther diméthoxyéthane (dme) donne naissance, selon le rapport Co/SOCl₂, à deux composés distincts: pour un rapport Co/SOCl₂ compris entre 1 et 8 on observe la formation d'un complexe de couleur bleue de formule (CF₃COOC₂H₅)₄Co (dme)₄ (De Charentenay & Otton, 1971). Pour un rapport Co/SOCl₂ supérieur à 8 on observe la formation d'un complexe de couleur rouge brique auquel l'analyse par rayons X a permis d'attribuer la formule (CF₃COO)₃ClSO₄Co₃(dme)₃.

Cristal prismatique de dimensions 0,25 × 0,25 × 0,20 mm scellé dans un capillaire en verre de Lindemann. Diffractomètre Picker. Paramètres de la maille cristalline déterminés à partir d'un affinement par moindres carrés des angles 2θ de 12 réflexions indépendantes dans le système triclinique: $a = 9,6557$ (24), $b = 9,6531$ (34), $c = 12,9253$ (42) Å, $\alpha = 132,03$ (3), $\beta = 90,02$ (3), $\gamma = 95,91$ (3)°, $h = 0,13$, $k = 0, \pm 13$, $l = 0, \pm 18$, $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 0,705$ Å⁻¹. Réflexions standards: 300, 030, 003, variation d'intensité inférieure à 3%. Nombre de réflexions: 3957 indépendantes répondant au critère $I > 3\sigma(I)$. Structure résolue par la méthode de l'atome lourd. Passage dans le système rhomboédrique par application de la matrice

$$M = \begin{vmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

(1465 réflexions uniques, $R_{\text{int}} = 0,036$ pour les réflexions équivalentes). 2433 réflexions utilisées pour l'affinement final avec minimisation de la fonction $\sum w\Delta F^2$ (schéma de pondération unitaire). Affinement anisotrope de tous les atomes non hydrogènes: $R = 0,058$, $wR = 0,068$, $S = 1,27$. $\Delta\rho \leq 0,73$ e Å⁻³ excepté dans la région du groupement CF₃ où apparaissent 2 pics de 1,49 et 0,91 e Å⁻³ compatibles avec des atomes de fluor. $(\Delta/\sigma)_{\max} = 1,7$ [y de l'atome C(6)], $(\Delta/\sigma)_{\text{moy}}$

= 0,44. Les facteurs de diffusion sont ceux donnés par Cromer & Waber (1965) corrigés de la dispersion anormale (Cromer, 1965). Programmes du système SDP (Frenz, 1978). Les paramètres de position et d'agitation thermique isotrope des atomes dont l'indexation est portée en Fig. 1 sont donnés dans le Tableau 1.*

* Les listes des facteurs de structure, la table des facteurs d'agitation thermique anisotrope, les tables relatives aux plans moyens et angles de torsion ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39758: 19 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.

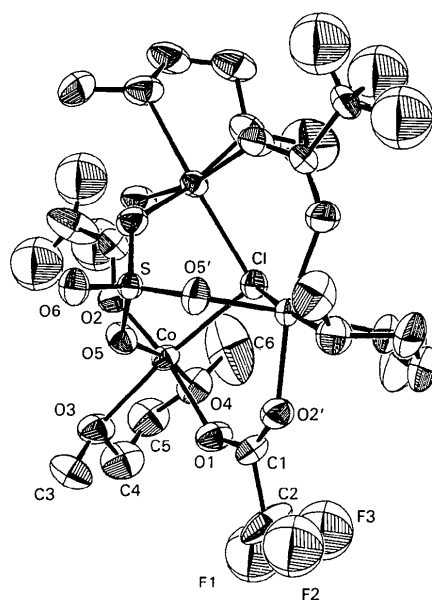


Fig. 1. Géométrie du complexe obtenue à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965). Les ellipsoïdes ont une probabilité de 50%. L'atome avec un prime est lié à l'atome sans par l'axe ternaire.

Tableau 1. Coordonnées atomiques fractionnaires et B_{eq}

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}[a^2B(1,1) + b^2B(2,2) + c^2B(3,3) + ab\cos\gamma B(1,2) + accos\beta B(1,3) + bccos\alpha B(2,3)].$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Cl	0,1906 (2)	0,1906 (5)	0,1906 (5)	3,08 (1)
Co	-0,0015 (1)	0,3183 (1)	0,0633 (1)	2,69 (1)
S	0	0	0	2,30 (1)
O(1)	-0,1029 (7)	0,1299 (7)	0,3906 (6)	4,2 (1)
O(2)	-0,1551 (6)	0,3024 (6)	0,2266 (6)	3,9 (1)
O(3)	-0,1592 (7)	0,4558 (6)	-0,0491 (7)	4,6 (1)
O(4)	0,0115 (7)	0,5150 (6)	0,1397 (8)	4,7 (1)
O(5)	-0,0436 (6)	0,1510 (5)	-0,0241 (6)	3,4 (1)
O(6)	-0,0788 (5)	-0,0788 (5)	-0,0788 (5)	3,58 (5)
C(1)	-0,1719 (8)	0,2347 (9)	0,3410 (8)	3,4 (1)
C(2)	0,698 (1)	0,277 (1)	0,437 (1)	6,8 (2)
C(3)	-0,175 (1)	0,437 (1)	-0,189 (1)	5,6 (2)
C(4)	-0,135 (1)	0,600 (1)	-0,032 (1)	5,8 (3)
C(5)	-0,109 (1)	0,610 (1)	0,109 (1)	5,9 (3)
C(6)	0,271 (2)	0,065 (2)	0,529 (2)	12,7 (4)
F(1)	0,697 (1)	0,232 (1)	0,5567 (8)	16,9 (3)
F(2)	0,6074 (9)	0,359 (1)	0,382 (1)	14,0 (3)
F(3)	0,720 (2)	0,390 (3)	0,483 (2)	20,0 (8)

Discussion. La géométrie du complexe, placé en un axe d'ordre 3 du cristal, possède une pseudo-symétrie C_{3v}. L'axe ternaire passe par les atomes de chlore, de soufre et d'oxygène terminal du groupement sulfate. Chaque plan σ_v est à associer au plan équatorial d'un atome de cobalt dans un environnement octaédrique déformé (Tableau 2) et bissecte le groupement trifluoroacétate ponteur des deux autres atomes de cobalt.

L'anion trifluoroacétate dans une configuration *syn-syn* joue un rôle classique, de groupement bidentate ponteur entre atomes métalliques. Les distances et angles observés dans le cadre d'une telle action sont étroitement dépendants de la distance métal-métal. Les valeurs rencontrées dans le présent complexe (Tableau 3) se trouvent ainsi en accord avec celles déterminées dans le composé Cr₃(O₂CCF₃)₆(η-C₅H₅)₂ pour lequel la distance séparant les atomes de chrome est de 3,717 (1) Å (Cotton & Rice, 1978). Les groupes CCO₂⁻ sont contenus dans un plan perpendiculaire à l'axe d'ordre 3 de la molécule, mais les atomes de cobalt s'en écartent de 0,212 (1) Å. L'importante anisotropie des paramètres thermiques des atomes de fluor suggère un certain désordre au sein du groupement -CF₃, ce qui est un phénomène relativement courant pour les coordinats trifluoroacétates.

Dans de nombreux composés ioniques, le groupement sulfate se rencontre sous forme de tétraèdre isolé et nous citerons, à titre d'exemple, le sel Mo₂(glycine)₄⁴⁺.2SO₄²⁻ (Cotton & Webb, 1976) dans lequel on observe une liaison S-O moyenne de 1,472 (2) Å et un angle O-S-O moyen de 109,5 (1)°. Dans les complexes sulfato apparaissent divers modes de coordination avec la possibilité d'un rôle de ligand monodentate, bidentate ou tridentate. A notre connaissance aucun résultat structural ne mentionne un caractère tétradentate. Dans le cas d'une fonction polydentate, il convient de distinguer le rôle de chélate de celui de ligand ponteur. Ce dernier se rencontre aussi bien dans des espèces polynucléaires isolées que dans des structures en chaînes infinies. Dans le présent complexe le groupement sulfate constitue un ligand tridentate assurant un pontage des trois atomes de cobalt par l'intermédiaire de trois de ses atomes d'oxygène; l'atome de soufre et l'atome d'oxygène terminal se trouvant situés sur l'axe cristallographique d'ordre 3, celui-ci possède exactement la symétrie C_{3v}. Les longueurs de liaison et les angles de valence relatifs à ce ligand se trouvent reportés dans le Tableau 3. On note les dissymétries classiques avec une liaison S-O (terminal) plus courte que S-O (ponteur) et un angle plus ouvert entre la liaison terminale et la liaison de pont que celui entre deux liaisons de pont. Il convient toutefois de souligner l'absence de distorsion du tétraèdre SO₄²⁻ dans son ensemble et un très faible déplacement de l'atome de soufre de 0,020 (6) Å de son centre de gravité. Le calcul de l'indice de valence de la liaison soufre-oxygène, d'après la méthode de Brown &

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) avec leurs écarts types dans la sphère de coordination de l'atome de cobalt

Co-Cl	2,481 (1)	Co-O(1)	2,050 (5)
Co-O(2)	2,054 (5)	Co-O(3)	2,210 (6)
Co-O(4)	2,127 (6)	Co-O(5)	1,994 (5)
Co-Cl-Co	99,47 (6)	O(1)-Co-O(4)	85,08 (24)
Cl-Co-O(1)	94,32 (20)	O(1)-Co-O(5)	95,14 (23)
Cl-Co-O(2)	96,43 (16)	O(2)-Co-O(3)	86,02 (21)
Cl-Co-O(3)	172,86 (19)	O(2)-Co-O(4)	82,16 (23)
Cl-Co-O(4)	95,98 (18)	O(2)-Co-O(5)	95,77 (22)
Cl-Co-O(5)	94,25 (14)	O(3)-Co-O(4)	77,67 (26)
O(1)-Co-O(2)	164,24 (19)	O(3)-Co-O(5)	92,17 (23)
O(1)-Co-O(3)	82,24 (12)	O(4)-Co-O(5)	169,73 (23)

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) avec leurs écarts types dans les groupements ponteurs et complexants

Groupement trifluoroacétate			
O(1)-C(1)	1,234 (8)	O(2')-C(1)	1,228 (9)
O(1)-C(2)	1,525 (11)	C(2)-F(1)	1,190 (13)
C(2)-F(2)	1,243 (13)	C(2)-F(3)	1,355 (13)
Co-O(1)-C(1)	135,24 (54)	Co-O(2')-C(1)	137,65 (47)
O(1)-C(1)-C(2)	113,07 (76)	O(2')-C(1)-C(2)	117,40 (74)
O(1)-C(1)-O(2')	129,97 (62)	F(1)-C(2)-F(2)	127,04 (99)
F(1)-C(2)-F(3)	95,21 (1,35)	F(2)-C(2)-F(3)	79,25 (1,42)
Groupement sulfate			
S-O(5)	1,476 (5)	S-O(6)	1,448 (3)
O(5)-O(5')	2,399 (8)	O(5)-O(6)	2,398 (5)
O(5)-S-O(5')	108,71 (21)	O(5)-S-O(6)	110,22 (22)
	Co-O(5)-S		133,35 (31)
Groupement diméthoxyéthane			
O(4)-C(6)	1,435 (17)	C(5)-C(4)	1,427 (16)
O(4)-C(5)	1,435 (12)	C(4)-O(3)	1,460 (11)
	O(3)-C(3)		1,404 (12)
C(6)-O(4)-C(5)	114,87 (95)	Co-O(4)-C(5)	110,56 (58)
O(4)-C(5)-C(4)	108,30 (80)	Co-O(4)-C(6)	113,04 (63)
C(5)-C(4)-O(3)	109,39 (78)	Co-O(3)-C(3)	119,48 (51)
	C(4)-O(3)-C(3)		111,95 (70)

Shannon (1973), donne 1,63 pour la liaison forte et 1,50 pour la liaison faible des ponts. La formation de l'ion sulfate dans les complexes métalliques peut résulter de divers mécanismes. Ainsi, l'anhydride sulfureux réagit sur l'oxygène déjà coordonné sur le métal dans le composé Ir[P(Ph)₃ClO₂] (Valentine, Valentine & Collman, 1971). Réciproquement, l'oxygène libre peut provoquer l'oxydation de l'anhydride sulfureux préalablement coordonné pour Pt(SO₂)(PPh₃)₃ (Levinson & Robinson, 1967). Dans le cas présent, il est possible d'imaginer que l'oxygène nécessaire à la transformation de l'anhydride sulfureux, dont la présence a été mise en évidence par spectrographie de masse, résulte de la transformation de l'anion trifluoroacétate dans le milieu en une α-dicétone selon l'équation: 2CF₃CO₂⁻ + SO₂ = SO₄²⁻ + (CF₃CO)₂. Toutefois, cette hypothèse n'a pu être confirmée par spectrographie dans l'infrarouge ou chromatographie en phase gazeuse. La mise en évidence de l'α-dicétone est d'autant plus difficile que la réaction s'effectue en grand excès de trifluoroacétate de cobalt et d'éther diméthoxyéthane et

que le rendement de la réaction par rapport au chlorure de thionyle est faible (De Charentenay & Otton, 1971).

L'éther diméthoxy-1,2 éthane contribue au niveau de chaque atome de cobalt à compléter sous forme de chélate l'environnement octaédrique du métal. Chacun des deux atomes d'oxygène dans une hybridation à caractère sp^3 assure par l'intermédiaire d'un de ses doublets une liaison de coordination avec l'atome de cobalt central. Il est à noter l'absence de désordre au niveau des atomes de carbone C(4) et C(5) à la différence de ce qui est observé dans divers complexes et notamment dans le composé $[(Me_3Si)_2N]_2 Eu(dme)_2$ caractérisé par l'existence de deux conformations de ce ligand (Tilley, Zalkin, Andersen & Templeton, 1981). Les longueurs et angles de liaison observés (Tableau 3) avec un angle dièdre de 59° autour de la liaison C(4)–C(5) suggère l'absence de déformations notables au regard de la géométrie de l'éther à l'état libre du fait de la complexation. Il convient toutefois de noter un effet *trans* de l'atome de chlore sur l'atome d'oxygène O(3) qui se reflète par un écart significatif de 0,083 Å entre les deux liaisons Co–O(3) et Co–O(4).

Je remercie le Professeur Raymond Weiss de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, pour l'enregistrement des données cristallographiques et le Docteur Marcel Pierrot, Directeur du Service de

Cristallographie de la Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, pour les moyens de calculs mis à ma disposition.

Références

- AGAMBAR, C. A. & ORELL, K. G. (1969). *J. Chem. Soc. A*, pp. 897–904.
- BROWN, I. D. & SHANNON, R. D. (1973). *Acta Cryst. A* **29**, 266–280.
- CODÉT, G., DAWANS, F., DE CHARENTENAY, F. X. & TEYSSIE, P. R. (1968). Brevet Français, No. 1.601.128.
- COTTON, F. A. & RICE, G. W. (1978). *Inorg. Chim. Acta*, **27**, 75–79.
- COTTON, F. A. & WEBB, T. R. (1976). *Inorg. Chem.* **15**, 68–71.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- DE CHARENTENAY, F. X. & OTTON, J. (1971). Communication privée.
- FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4 SDP—a Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination*. Dans *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTJOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI. Delft Univ. Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LEVINSON, J. J. & ROBINSON, S. D. (1967). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **4**, 198–199.
- TILLEY, T. D., ZALKIN, A., ANDERSEN, R. A. & TEMPLETON, D. H. (1981). *Inorg. Chem.* **20**, 551–554.
- VALENTINE, J., VALENTINE, D. & COLLMAN, J. P. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 219–225.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 341–347

Ferrichrome Conformations: Ferrirubin, Two Crystal Forms: $C_{41}H_{64}FeN_9O_{17} \cdot 10\frac{1}{2}H_2O$ (I) and $C_{41}H_{64}FeN_9O_{17} \cdot CH_3CN \cdot H_2O$ (II)

BY C. L. BARNES,* M. B. HOSSAIN, M. A. F. JALAL, D. L. ENG-WILMOT,† S. L. GRAYSON, B. A. BENSON, S. K. AGARWAL, R. MOCHERLA‡ AND DICK VAN DER HELM

Chemistry Department, Oklahoma University, Norman, OK 73019, USA

(Received 14 May 1984; accepted 25 September 1984)

Abstract. (I) $M_r = 1200 \cdot 0$, triclinic, $P1$, $a = 13 \cdot 578$ (2), $b = 19 \cdot 519$ (2), $c = 11 \cdot 018$ (3) Å, $\alpha = 95 \cdot 81$ (1), $\beta = 91 \cdot 63$ (1), $\gamma = 82 \cdot 22$ (1)°, $V = 2878$ (5) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1 \cdot 38$ g cm⁻³, $Mo K\alpha$, $\lambda = 0 \cdot 71069$ Å, $\mu = 3 \cdot 1$ cm⁻¹, $F(000) = 1280$, $T = 138$ (1) K, $R = 0 \cdot 067$ for 6790 observed reflections. (II) $M_r = 1069 \cdot 9$, monoclinic, $P2_1$, $a = 11 \cdot 170$ (3), $b = 12 \cdot 831$ (4), $c =$

$17 \cdot 852$ (6) Å, $\beta = 105 \cdot 34$ (2)°, $V = 2467$ (13) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1 \cdot 44$ g cm⁻³, $Mo K\alpha$, $\lambda = 0 \cdot 71069$ Å, $\mu = 3 \cdot 4$ cm⁻¹, $F(000) = 1134$, $T = 138$ (1) K, $R = 0 \cdot 039$ for 4731 observed reflections. Ferrirubin was isolated from low-iron cultures of the fungus *Aspergillus ochraceus*. The material crystallized by evaporation from water and by diffusing acetonitrile into an ethanol solution. The solvent environments of the molecules in the two crystal forms are markedly different, but the conformations of the 18-membered cyclic hexapeptide rings, and of the molecules as a whole, are very similar. Observed ferrichrome conformations are compared with a calculated minimal-energy conformation.

* Department of Chemistry, University of Puerto Rico, Rio Piedras, PR.

† Chemistry Department, Box 2743, Rollins College, Winter Park, FL 32789, USA.

‡ Department of Immunology, OMRF, Oklahoma City, OK 73104, USA.