

The Cd—N and Cd—C distances for the four coordinating atoms are 2.307 (5), 2.309 (3), 2.353 (5) and 2.360 (3) Å for C(6), N(1), C(1) and N(2) respectively. Comparable Cd—N distances have been found in other pyridine-containing Cd complexes such as *trans*-diiodotetrakis(pyridine)cadmium(II) with Cd—N distances of 2.368 (6) and 2.454 (9) Å (Ito, Shibata & Saito, 1984), in bis(*o*-hydroxybenzoate)tris(pyridine)-cadmium(II) with Cd—N distances in the range 2.350 (2)–2.372 (2) Å (Charles, Griffith, Rodesiler & Amma, 1983) and in bis(nitrato)tris(pyridine)-cadmium(II) with Cd—N distances of 2.301 (9) and 2.35 (1) Å (Cameron, Taylor & Nuttal, 1972). The deviation of the Cd atom from the least-squares planes through the N(1) and N(2) pyridine rings are 0.50 (1) and 0.119 (4) Å respectively.

Both Cp rings are η^1 -bonded to the Cd atom; the angles between the Cd—C(η^1) bonds and the Cp ring planes are 80.1 (2) and 80.9 (3)° for the C(1) and C(6) rings respectively. The ring slippage [\equiv distance between ring centroid and the perpendicular projection of the Cd atom on the ring plane] is 1.424 (6) and 1.454 (7) Å for the C(1) and C(6) Cp rings respectively.

The investigation was supported in part (WJJS and ALS) by the Netherlands Foundation for Chemical Research (SON) with financial aid from the Netherlands Organization for Advancement of Pure Research

(ZWO). The X-ray data were collected by Dr A. J. M. Duisenberg.

References

- BUDZELAAR, P. H. M., BOERSMA, J., VAN DER KERK, G. J. M., SPEK, A. L. & DUSENBERG, A. J. M. (1985a). *Organometallics*, **4**, 680–683.
- BUDZELAAR, P. H. M., BOERSMA, J., VAN DER KERK, G. J. M., SPEK, A. L. & DUSENBERG, A. J. M. (1985b). *J. Organomet. Chem.* **281**, 123–130.
- CAMERON, A. F., TAYLOR, D. W. & NUTTAL, R. H. (1972). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1608–1611.
- CHARLES, N. G., GRIFFITH, E. A. H., RODESILER, P. F. & AMMA, E. L. (1983). *Inorg. Chem.* **22**, 2717–2723.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- FISCHER, B., BOERSMA, J., KOJIĆ-PRODIĆ, B. & SPEK, A. L. (1985). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 1237–1239.
- FISCHER, B., VAN MIER, G. P. M., BOERSMA, J., SMEETS, W. J. J. & SPEK, A. L. (1987). *J. Organomet. Chem.* In the press.
- ITO, M., SHIBATA, T. & SAITO, Y. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 2041–2043.
- MCCANDLISH, L. E., STOUT, G. H. & ANDREWS, L. C. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 245–249.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- SHELDRIK, G. M. (1984). *SHELX84*. Program for crystal structure determination. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany.
- SPEK, A. L. (1982). *The EUCLID Package*. In *Computational Crystallography*, edited by D. SAYRE, p. 528. Oxford: Clarendon Press.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 895–898

La Structure à 173 K d'un *tert*-Butyl-3 Cyclohexanediol-1,2 qui Cristallise avec Six Molecules Distinctes

PAR FRANÇOIS BRISSE, FRANCINE BÉLANGER-GARIÉPY, ALAIN LECTARD ET JEAN-CLAUDE RICHER

Département de Chimie, Université de Montréal, CP 6128, Succ. 'A' Montréal, Québec H3C 3J7, Canada

(Reçu le 23 mai 1986, accepté le 20 octobre 1986)

Abstract. C₁₀H₂₀O₂, $M_r = 172.27$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 12.640$ (6), $b = 14.404$ (5), $c = 18.459$ (6) Å, $\alpha = 96.99$ (6), $\beta = 106.00$ (3), $\gamma = 100.03$ (7)°, $V = 3129.7$ Å³, $D_x = 1.096$ Mg m⁻³, $Z = 12$, $F(000) = 1152$, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.54178$ Å, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 0.55$ mm⁻¹, $T = 173$ K, $R = 0.075$ for 6142 observed reflections. The cyclohexane ring is in the chair conformation and the *tert*-butyl radical is nearly staggered with respect to the cyclohexane. The average deviation from a perfectly staggered disposition is 15°. The six independent molecules in the asymmetric unit are interconnected through a complex network of hydrogen bonds. The O...O distances in the 12 hydrogen bonds range from 2.691 (4) to 2.832 (4) Å.

Introduction. Une première étude cristallographique de ce composé entreprise il y a une dizaine d'années, en capillaire, à la température ambiante, n'avait révélée clairement que cinq des six molécules dans l'unité asymétrique. Une succession de synthèses de Fourier différence et d'affinements faisait difficilement ressortir la sixième molécule. Cependant l'affinement des coordonnées fractionnaires qui se comportait raisonnablement bien pour les cinq premières molécules n'a jamais pu converger de manière satisfaisante pour la sixième molécule. Les longueurs de liaisons et les angles de valence de cette dernière prenaient des valeurs bien trop éloignées de leurs homologues dans les autres molécules. Ayant maintenant à notre disposition un

système permettant de maintenir le cristal à basse température, nous avons repris cette étude avec un nouveau cristal à 173 K.

Tableau 1. Coordonnées atomiques finales ($\times 10^4$) et U_{eq} ($\text{\AA}^2, \times 10^3$) des six molécules distinctes

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

| | x | y | z | U_{eq} |
|-------|-----------|-----------|-----------|----------|
| O(12) | 8402 (2) | 1864 (2) | 9102 (1) | 36 |
| O(13) | 7593 (2) | -115 (2) | 8659 (2) | 43 |
| O(22) | 9671 (2) | 8477 (2) | 25 (1) | 34 |
| O(23) | 10239 (2) | 10270 (2) | 967 (1) | 37 |
| O(32) | 5128 (2) | 1685 (2) | 3781 (1) | 38 |
| O(33) | 4729 (3) | -272 (2) | 3691 (3) | 78 |
| O(42) | 4228 (2) | 7781 (2) | 3235 (2) | 39 |
| O(43) | 3923 (3) | 7474 (3) | 4650 (2) | 52 |
| O(52) | 6955 (2) | 8721 (2) | 7247 (1) | 37 |
| O(53) | 7590 (3) | 10464 (2) | 6818 (2) | 59 |
| O(62) | 1951 (2) | 7804 (2) | 3655 (2) | 41 |
| O(63) | 2150 (2) | 7386 (2) | 2209 (1) | 42 |
| C(11) | 6844 (3) | 2053 (3) | 9580 (2) | 33 |
| C(12) | 7537 (3) | 1371 (3) | 9374 (2) | 32 |
| C(13) | 6865 (3) | 495 (3) | 8761 (2) | 36 |
| C(14) | 5874 (4) | -35 (3) | 8979 (2) | 41 |
| C(15) | 5150 (4) | 631 (3) | 9122 (2) | 40 |
| C(16) | 5808 (4) | 1493 (3) | 9753 (2) | 39 |
| C(10) | 7502 (3) | 2952 (3) | 10233 (2) | 36 |
| C(17) | 8276 (4) | 3676 (3) | 9948 (3) | 50 |
| C(18) | 8217 (4) | 2638 (4) | 10932 (2) | 49 |
| C(19) | 6690 (4) | 3490 (3) | 10466 (3) | 47 |
| C(21) | 8180 (3) | 7866 (3) | 569 (2) | 33 |
| C(22) | 8888 (3) | 8757 (3) | 396 (2) | 31 |
| C(23) | 9548 (3) | 9465 (3) | 1140 (2) | 34 |
| C(24) | 8764 (4) | 9834 (3) | 1533 (2) | 42 |
| C(25) | 8042 (4) | 8977 (3) | 1717 (2) | 46 |
| C(26) | 7413 (4) | 8227 (3) | 999 (3) | 44 |
| C(20) | 7524 (4) | 7049 (3) | -141 (2) | 37 |
| C(27) | 8300 (4) | 6496 (3) | -400 (3) | 47 |
| C(28) | 6858 (4) | 7454 (3) | -811 (2) | 49 |
| C(29) | 6674 (4) | 6309 (3) | 82 (3) | 49 |
| C(31) | 6963 (3) | 1751 (3) | 3547 (2) | 37 |
| C(32) | 5796 (4) | 1145 (3) | 3488 (2) | 38 |
| C(33) | 5875 (4) | 262 (3) | 3850 (3) | 49 |
| C(34) | 6569 (4) | -348 (4) | 3573 (3) | 59 |
| C(35) | 7749 (4) | 248 (3) | 3677 (3) | 51 |
| C(36) | 7652 (4) | 1097 (3) | 3269 (3) | 49 |
| C(30) | 6908 (4) | 2655 (3) | 3149 (2) | 39 |
| C(37) | 6566 (4) | 3443 (4) | 3599 (3) | 54 |
| C(38) | 6090 (4) | 2389 (4) | 2331 (3) | 58 |
| C(39) | 8080 (4) | 3086 (4) | 3093 (3) | 55 |
| C(41) | 5429 (4) | 6605 (3) | 3274 (2) | 35 |
| C(42) | 4506 (4) | 6945 (3) | 3528 (2) | 35 |
| C(43) | 4798 (4) | 7188 (3) | 4404 (2) | 39 |
| C(44) | 5106 (4) | 6360 (3) | 4775 (2) | 47 |
| C(45) | 6042 (4) | 6024 (3) | 4540 (3) | 48 |
| C(46) | 5733 (4) | 5770 (3) | 3673 (2) | 41 |
| C(40) | 5224 (4) | 6372 (3) | 2387 (2) | 39 |
| C(47) | 5372 (4) | 7308 (4) | 2064 (2) | 50 |
| C(48) | 4013 (4) | 5786 (3) | 1977 (2) | 53 |
| C(49) | 6022 (5) | 5812 (4) | 2194 (3) | 68 |
| C(51) | 7983 (3) | 7913 (3) | 6487 (2) | 34 |
| C(52) | 7855 (3) | 8849 (3) | 6909 (2) | 33 |
| C(53) | 7689 (4) | 9605 (3) | 6397 (2) | 42 |
| C(54) | 8663 (4) | 9833 (4) | 6072 (3) | 54 |
| C(55) | 8820 (4) | 8932 (4) | 5653 (3) | 53 |
| C(56) | 8957 (4) | 8161 (3) | 6144 (3) | 45 |
| C(50) | 8113 (4) | 7080 (3) | 6962 (2) | 36 |
| C(57) | 7004 (4) | 6641 (4) | 7086 (3) | 51 |
| C(58) | 8989 (4) | 7455 (4) | 7751 (3) | 51 |
| C(59) | 8466 (4) | 6272 (3) | 6543 (3) | 53 |
| C(61) | 87 (4) | 6672 (3) | 3291 (2) | 42 |
| C(62) | 1183 (4) | 7005 (3) | 3121 (3) | 52 |
| C(63) | 1071 (4) | 7086 (4) | 2326 (3) | 65 |
| C(64) | 388 (4) | 6200 (4) | 1751 (2) | 56 |
| C(65) | -767 (5) | 5891 (5) | 1899 (3) | 92 |
| C(66) | -619 (4) | 5792 (4) | 2710 (3) | 53 |
| C(60) | 122 (5) | 6644 (4) | 4135 (3) | 63 |
| C(67) | 525 (4) | 7577 (4) | 4647 (3) | 58 |
| C(68) | 994 (5) | 6003 (5) | 4465 (3) | 76 |
| C(69) | -1027 (4) | 6156 (4) | 4175 (3) | 58 |

Partie expérimentale. Les cristaux, obtenus par sublimation en tube scellé, sont limpides et leurs faces bien développées, PF = 343–344 K, dimensions du cristal 0,16 × 0,36 × 0,40 mm, maille à 295 K déterminée à partir de 25 réflexions, $12 \leq 2\theta \leq 62^\circ$, $a = 12,728$ (8), $b = 14,425$ (9), $c = 18,606$ (11) Å, $\alpha = 97,03$ (5), $\beta = 105,72$ (5), $\gamma = 99,58$ (5)°, $V = 3191,6$ Å³. La maille, donnée dans l'Abstract, a été obtenue après refroidissement du cristal à 173 K et recentrage des mêmes 25 réflexions. Diffractomètre Nonius CAD-4, radiation $K\alpha$ du cuivre monochromatisée au graphite. La densité calculée pour 12 molécules s'accorde bien à celle rapportée (1,09 Mg m⁻³) pour l'isomère de position, tert-butyl-4 cyclohexanediol-1,2-(1r,2c,3t) (Brice, Penfold & Robinson, 1972). Le groupe spatial $P\bar{1}$ a été retenu puisque la distribution des facteurs de structure normalisés est centrosymétrique et que l'on sait que les deux isomères *d* et *l* sont présents (mélange racémique). Balayage $\omega - 2\theta$, largeur de balayage $\Delta\omega = (1,00 + 0,14 \text{tg}\theta)^\circ$, durée maximum de balayage 90 s, $2\theta_{\max} = 116^\circ$, $0 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 15$, $-20 \leq l \leq 20$, intensités de trois réflexions de référence mesurées toutes les heures, orientation du cristal vérifiée toutes les 100 mesures, fluctuations maximum des intensités des réflexions de référence 2%. 8718 réflexions indépendantes mesurées, 6142 réflexions (70,4%) satisfaisant le critère $I \geq 1,96\sigma(I)$ ont servi à la détermination et à l'affinement de la structure, $\sigma(I)$ obtenue à partir de la statistique de comptage. Mise des intensités sur une échelle commune, correction des effets de Lorentz et de polarisation, pas de correction d'absorption, méthodes directes (MULTAN80)* affinement par moindres carrés (approximation par blocs-diagonaux), quantité minimisée $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, les atomes C et O ont des facteurs thermiques anisotropes, les atomes H trouvés par synthèse différence de Fourier ont des facteurs thermiques isotropes. $w = 1$; $R = 0,075$, $S = 2,96$. Valeur maximum de $\Delta/\sigma = 0,35$, valeur moyenne 0,12, fluctuations extrêmes de la densité électronique

* Les programmes utilisés pour ce travail sont des versions dérivées de NRC2, réduction des données, NRC10, distances et angles, (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1973), FORDAP, cartes de Fourier et de Patterson (A. Zalkin), NUCLS, affinement par moindres carrés (Doedens & Ibers, 1967), MULTAN, méthodes directes (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980), ORTEP, vues stéréo (Johnson, 1965).

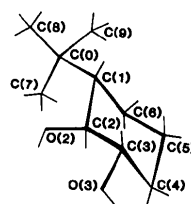


Fig. 1. Vue schématique de la molécule et numérotation des atomes.

résiduelle $-0,33$ et $0,86$ e \AA^{-3} . Les courbes de diffusion de C et O sont tirées de Cromer & Mann (1968), celles de l'hydrogène viennent de Stewart, Davidson & Simpson (1965).

Discussion. Les coordonnées atomiques* finales sont rapportées dans le Tableau 1. La structure rapportée ici s'apparente pour plusieurs raisons à celle du *m*-crésol (Bois, 1973). En premier lieu les deux molécules sont des alcools. La maille cristalline du *m*-crésol du groupe spatial $P2_1/c$ contient 24 molécules ou six molécules indépendantes par unité asymétrique tout comme dans notre cas. Enfin, même si les intensités diffractées ont été enregistrées à basse température, 173 K, seulement quatre molécules complètes de *m*-crésol furent reconues sur la carte des *E*.

La mesure des intensités à basse température a permis une meilleure résolution et un affinement qui conduit à une géométrie plus raisonnable que ce qui fut obtenu auparavant avec des mesures à la température ambiante. Il reste cependant que la molécule (VI) (Tableau 2) ne se comporte pas de manière aussi

* Les listes des facteurs de structure observés et calculés, les coordonnées des atomes d'hydrogène et les facteurs thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 43497 (36 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tableau 2. Longueurs des liaisons (\AA), angles de valence ($^\circ$) et leurs moyennes pour les six molécules dans l'unité asymétrique

| | (I) | (II) | (III) | (IV) | (V) | (VI) | Moyenne |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|
| C(2) O(2) | 1,439(5) | 1,434(5) | 1,410(6) | 1,438(5) | 1,437(5) | 1,430(6) | 1,431 |
| C(3)-O(3) | 1,411(6) | 1,449(5) | 1,449(7) | 1,410(6) | 1,423(6) | 1,440(7) | 1,430 |
| C(1)-C(2) | 1,506(6) | 1,552(6) | 1,546(7) | 1,505(7) | 1,530(6) | 1,514(7) | 1,526 |
| C(2)-C(3) | 1,531(6) | 1,534(6) | 1,513(7) | 1,537(6) | 1,531(6) | 1,456(7) | 1,517 |
| C(3)-C(4) | 1,528(7) | 1,509(7) | 1,486(8) | 1,502(7) | 1,516(8) | 1,511(7) | 1,509 |
| C(4) C(5) | 1,485(7) | 1,534(7) | 1,534(8) | 1,501(7) | 1,501(7) | 1,558(9) | 1,519 |
| C(5) C(6) | 1,531(6) | 1,526(6) | 1,518(7) | 1,520(6) | 1,520(7) | 1,484(7) | 1,517 |
| C(6) C(1) | 1,547(7) | 1,530(7) | 1,524(7) | 1,535(6) | 1,541(7) | 1,517(7) | 1,532 |
| C(1) C(0) | 1,585(6) | 1,573(6) | 1,574(6) | 1,569(6) | 1,575(6) | 1,552(7) | 1,571 |
| C(0) C(7) | 1,544(7) | 1,504(7) | 1,518(7) | 1,542(7) | 1,523(7) | 1,465(8) | 1,516 |
| C(0) C(8) | 1,526(6) | 1,533(6) | 1,535(6) | 1,544(7) | 1,533(6) | 1,600(9) | 1,545 |
| C(0) C(9) | 1,509(7) | 1,553(7) | 1,540(7) | 1,485(8) | 1,518(7) | 1,525(8) | 1,528 |
| C(6) C(1)-C(2) | 109,8(3) | 107,2(3) | 109,0(4) | 109,1(4) | 107,6(4) | 109,9(4) | 108,8 |
| C(1) C(2) C(3) | 114,7(4) | 110,4(3) | 112,8(4) | 112,8(4) | 112,6(4) | 115,3(4) | 113,1 |
| C(2) C(3) C(4) | 111,2(4) | 111,3(4) | 114,1(4) | 111,6(4) | 111,4(4) | 114,5(5) | 112,4 |
| C(3) C(4)-C(5) | 110,1(4) | 108,3(4) | 110,3(4) | 111,3(4) | 110,1(4) | 109,1(4) | 109,9 |
| C(4) C(5)-C(6) | 112,1(4) | 111,4(4) | 109,8(4) | 110,9(4) | 112,6(4) | 111,6(5) | 111,4 |
| C(5) C(6)-C(1) | 112,5(4) | 113,9(4) | 113,6(4) | 112,7(4) | 113,5(4) | 114,6(4) | 113,5 |
| C(1) C(2)-O(2) | 109,9(3) | 110,4(3) | 112,7(4) | 113,3(4) | 113,3(3) | 115,2(4) | 112,5 |
| C(3) C(2)-O(2) | 107,3(3) | 108,8(3) | 110,6(4) | 106,9(3) | 108,8(3) | 113,1(4) | 109,3 |
| C(2) C(3)-O(3) | 109,1(3) | 109,4(3) | 106,5(4) | 113,3(4) | 110,4(4) | 111,9(4) | 110,1 |
| C(4) C(3) O(3) | 110,9(4) | 108,8(3) | 110,7(4) | 108,6(4) | 108,9(4) | 110,5(4) | 109,7 |
| C(2) C(1)-C(0) | 116,3(3) | 115,6(3) | 114,1(4) | 116,5(4) | 116,1(4) | 118,6(4) | 116,2 |
| C(6) C(1)-C(0) | 111,7(3) | 113,1(4) | 113,5(4) | 112,4(4) | 112,6(4) | 115,8(4) | 113,2 |
| C(1) C(0)-C(7) | 111,2(4) | 112,0(4) | 112,3(4) | 110,1(4) | 111,6(4) | 114,8(5) | 112,0 |
| C(1) C(0) C(8) | 110,6(4) | 111,2(4) | 111,3(4) | 110,5(4) | 110,6(4) | 107,5(4) | 110,3 |
| C(1) C(0)-C(9) | 110,8(4) | 108,8(3) | 109,9(4) | 111,9(4) | 111,0(4) | 110,6(4) | 110,7 |
| C(7) C(0) C(8) | 108,9(4) | 109,7(4) | 109,1(4) | 108,0(4) | 107,9(4) | 106,0(5) | 108,3 |
| C(7) C(0) C(9) | 105,9(4) | 106,0(4) | 106,6(4) | 108,1(4) | 106,5(4) | 110,3(5) | 107,2 |
| C(8) C(0)-C(9) | 109,4(4) | 108,0(4) | 107,4(4) | 108,1(4) | 109,2(4) | 107,3(5) | 108,2 |

Tableau 3. Caractéristiques géométriques des ponts hydrogène

| O-H...O | O-H (\AA) | H...O (\AA) | O...O (\AA) | O-H...O ($^\circ$) |
|------------------------------------|----------------------|------------------------|------------------------|----------------------|
| O(12) H(012) O(22 ^b) | 0,92 (5) | 1,78 (5) | 2,686 (4) | 170 (4) |
| O(13) H(013) O(52 ^b) | 0,73 (5) | 1,90 (7) | 2,750 (4) | 149 (6) |
| O(22) H(022) O(23 ⁱⁱⁱ) | 0,90 (7) | 1,84 (7) | 2,733 (4) | 177 (7) |
| O(23) H(023) O(13 ^c) | 0,90 (4) | 1,81 (4) | 2,691 (4) | 163 (3) |
| O(32) H(032) O(43 ⁱⁱⁱ) | 0,72 (3) | 2,12 (3) | 2,832 (4) | 169 (4) |
| O(33) H(033) O(42 ⁱⁱⁱ) | 0,91 (5) | 1,89 (5) | 2,736 (5) | 154 (4) |
| O(42) H(042) O(63) | 0,86 (6) | 1,85 (6) | 2,699 (4) | 167 (6) |
| O(43) H(043) O(62) | 0,77 (5) | 2,13 (5) | 2,813 (4) | 148 (5) |
| O(52) H(052) O(32 ⁱⁱⁱ) | 0,83 (5) | 1,91 (5) | 2,705 (4) | 162 (5) |
| O(53) H(053) O(33 ⁱⁱⁱ) | 0,90 (6) | 1,99 (6) | 2,773 (6) | 145 (5) |
| O(62) H(062) O(53 ⁱ) | 1,09 (7) | 1,78 (7) | 2,762 (4) | 147 (6) |
| O(63) H(063) O(12 ^b) | 0,73 (6) | 2,02 (6) | 2,735 (4) | 172 (6) |
| Moyenne | 0,86 | 1,92 | 2,743 | |

Codes de symétrie: (i) $2-x, 1-y, 1-z$; (ii) $x, y-1, z$; (iii) $2-x, 2-y, -z$; (iv) $1-x, 1-y, 1-z$; (v) $1-x, 2-y, 1-z$.

satisfaisante que les cinq autres. Comme on peut en juger en comparant les valeurs individuelles des distances, angles de valence ou angles de torsion, c'est presque toujours pour la molécule (VI) que l'on retrouve les plus grandes déviations par rapport aux moyennes. Il faut aussi remarquer que si la densité électronique résiduelle paraît élevée, elle est localisée au voisinage de la molécule (VI) (deux pics, de $0,86$ et $0,69$ e \AA^{-3}). Tous les autres pics correspondent à une densité électronique inférieure à $0,38$ e \AA^{-3} . La numérotation atomique adoptée est présentée sur la Fig. 1. Les distances interatomiques et les angles de valence des six molécules dans l'unité asymétrique sont comparées dans la Table 2.

Même si les valeurs individuelles varient de manière importante, les moyennes confirment les indications rapportées précédemment (Lectard, Lichanot, Métras, Gaultier & Hauw, 1976) sur les effets du groupe *tert*-butyle sur la géométrie du groupe cyclohexane. Ainsi les deux distances C(2)-C(1) et C(6)-C(1) sont plus longues que les quatre autres distances dans le groupe cyclohexanique et simultanément l'angle intracyclique C(2)-C(1)-C(6) à l'atome porteur du *tert*-butyle est le plus refermé de tous les angles du cycle. De plus, les deux angles de torsion C(2)-C(1)-C(6)-C(5) et C(3)-C(2)-C(1)-C(6) ont pour moyennes $-53,0$ et $52,3^\circ$ respectivement alors que les moyennes des quatre autres angles sont dans l'intervalle $55,4$ à $56,0^\circ$. Tous ces effets confirment l'influence de la substitution sur le cyclohexane tels qu'ils ont été rencontrés par Brisse, Beauchamp, Richer, Bellucci & Ingrosso (1976) et par de Graaf, Giesen, Rutten & Romers (1972).

Les groupes *tert*-butyle ne sont pas exactement décalés mais dévient en moyenne de 15° de cette position. Cette déviation est une des plus importantes décrites pour ce type de molécule.

Les angles de torsion exocycliques O(2)-C(2)-C(3)-O(3) sont systématiquement supérieurs d'environ 1° aux angles de torsion O(2)-C(2)-C(1)-C(0).

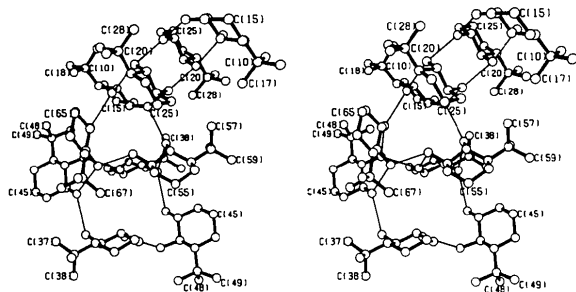


Fig. 2. Paire stéréo montrant l'organisation des ponts hydrogène.

Ponts hydrogène

Les distances entre atomes d'oxygène confirment l'existence de ponts hydrogène. Comme chaque groupe OH participe à une de ces liaisons, on observe au total 12 ponts hydrogène différents. Leurs caractéristiques géométriques sont décrites dans le Tableau 3. Les contacts O...O qui ne sont pas particulièrement courts varient dans l'intervalle 2,691 (4) à 2,832 (4) Å et ont une moyenne de 2,743 Å. Dans le cas de l'isomère de position, *tert*-butyl-4 cyclohexanediol-1,2-(1*r*,2*c*,3*t*) (Brice *et al.*, 1972) les contacts O...O sont légèrement plus longs (intervalle 2,77 à 2,90 Å, moyenne 2,828 Å) alors que pour le *m*-crésol, ils sont généralement plus courts [intervalle 2,66 (1) à 2,73 (1) Å, moyenne 2,69 Å].

Les quatre molécules (III), (IV), (V) et (VI) forment avec leurs homologues centrosymétriques un amas, lié par pont hydrogène et centré sur un centre d'inversion de la maille. Cet amas est connecté à un autre groupe

formé des molécules (I) et (II) et celles qui sont déduites par un autre centre de symétrie de la maille. Cet assemblage complexe est présenté sous forme d'une paire stéréo en Fig. 2. Cette organisation tridimensionnelle n'a aucun rapport avec celle de l'isomère de position (Brice *et al.*, 1972).

Les auteurs tiennent à remercier le Ministère de l'Éducation du Québec du soutien financier apporté à ce travail. Nous remercions aussi Monsieur M. J. Olivier pour les mesures diffractométriques.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1973). *J. Appl. Cryst.* **6**, 309–346. Accession Nos. 133–147.
 BOIS, C. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1011–1017.
 BRICE, M. D., PENFOLD, B. R., & ROBINSON, W. T. (1972). *Aust. J. Chem.* **25**, 2117–2124.
 BRISSE, F., BEAUCHAMP, A. L., RICHER, J.-C., BELLUCCI, G. & INGROSSO, G. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2128–2132.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 204–210.
 GRAAF, R. A. G. DE, GIessen, M. T., RUTTEN, E. W. M. & ROMERS, C. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1576–1583.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 LECTARD, A., LICHANOT, A., MÉTRAS, F., GAULTIER, J. & HAUW, C. (1976). *J. Mol. Struct.* **34**, 113–122.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. & WOLFSON, 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.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 898–902

The Tetra-1-naphthoide*–Cyclohexanone (1/2) Clathrate

BY KINGA SUWIŃSKA† AND RAYMOND GERDIL‡

Département de Chimie Organique et Laboratoire de Radiocristallographie, Université de Genève,
30 Quai Ernest Ansermet, 1121 Genève 4, Switzerland

(Received 19 March 1986; accepted 14 November 1986)

Abstract. C₄₄H₂₄O₈·2C₆H₁₀O, *M_r* = 877.0, triclinic, *P* $\bar{1}$, *a* = 10.383 (2), *b* = 13.849 (4), *c* = 17.516 (4) Å,

* Systematic name: 7*H*,15*H*,23*H*,31*H*-8,16,24,32-tetraoxa-cyclohexadecal1,2-*a*:5,6-*a'*:9,10-*a''*:13,14-*a'''*]tetranaphthalene-7-,15,23,31-tetrone.

† Present address: Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01 224 Warszawa, Poland.

‡ Author to whom correspondence should be addressed.

$\alpha = 103.58 (1)$, $\beta = 101.40 (1)$, $\gamma = 102.70 (1)^\circ$, *V* = 2304 (1) Å³, *Z* = 2, *D_x* = 1.264 g cm⁻³, Mo *K*α, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.807$ cm⁻¹, *F*(000) = 920, room temperature, *R* = 0.113 for 2820 observed reflections. The host lattice is characterized by channels running parallel to the *a* axis which accommodate two independent guest cyclohexanone molecules. The bond lengths and angles of the host are similar to those found for the unsolvated form, but the dihedral angles between