

- KLERKS, J. M., STUFKENS, D. J., VAN KOTEN, G. & VRIEZE, K. (1979). *J. Organomet. Chem.* **181**, 271–283.
- KOTEN, G. VAN, JASTRZEBSKI, J. T. B. H. & VRIEZE, K. (1983). *J. Organomet. Chem.* **250**, 49–61.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELX86*. 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.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- VLIET, M. R. P. VAN, JASTRZEBSKI, J. T. B. H., VAN KOTEN, G., VRIEZE, K. & SPEK, A. L. (1983). *J. Organomet. Chem.* **251**, C17–C21.
- VLIET, M. R. P. VAN, VAN KOTEN, G. & BUYSINGH, P. (1987). *Organometallics*, **6**, 537–546.
- VLIET, M. R. P. VAN, VAN KOTEN, G., DE KEISER, M. S. & VRIEZE, K. (1987). *Organometallics*. In the press.
- VLIET, M. R. P. VAN, VAN KOTEN, G., ROTTEVEEL, M. A., SCHRAP, M., VRIEZE, K., KOJIČ-PRODIČ, B., SPEK, A. L. & DUISENBERG, A. J. M. (1986). *Organometallics*, **5**, 1389–1394.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 1394–1397

Tricarbonyl[η^4 -(méthoxy-4 phényl)-7 méthyl-3 octatriène-2,4,6 oate d'éthyle (tout-*E*)]fer

PAR L. BALDE ET N. RODIER

Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, 5 Rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

ET N. BIDAUX, J. D. BRION ET G. LE BAUT

Laboratoire de Chimie thérapeutique, Faculté de Pharmacie, 1 Rue Gaston Veil, 44035 Nantes CEDEX, France

(Reçu le 22 septembre 1987, accepté le 7 avril 1988)

Abstract. [Fe(CO)₃(C₁₈H₂₂O₃)], $M_r = 426.3$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 16.018$ (4), $b = 16.749$ (4), $c = 7.738$ (2) Å, $\beta = 91.06$ (2)°, $V = 2076$ (2) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.364$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 0.755$ mm⁻¹, $F(000) = 888$, $T = 295$ (1) K, $R = 0.038$ for 2039 independent observed reflections. The molecule contains a butadiene chain bonded to the Fe atom. The geometry of the butadiene-Fe(CO)₃ group is in good agreement with that of the same group in other complexes. The Fe-C(carbonyl) distances are identical within the experimental error [from 1.781 (4) to 1.785 (4) Å] whilst the Fe-C(butadiene) distances fall in the range 2.055 (4)–2.166 (4) Å. The C-C bond lengths of the butadiene chain [1.408 (6)–1.425 (6) Å] indicate a complete delocalization of the π electrons which are partly conjugated with those of the ethylenic bond and with those of the carboxylate group. Each atom of the ethoxy group shows very high thermal motion. The cohesion of the structure is due to van der Waals interactions.

Introduction. On a reconnu récemment à l'acide rétinolique et aux rétinolides des propriétés anticancéreuses (Sporn, Roberts & Goodman, 1984; Cunliffe & Miller, 1984; Nugent & Clark, 1985). Dans le but de déterminer les modifications susceptibles de renforcer ou d'atténuer l'activité pharmacologique, nous avons préparé des analogues structuraux, les aryl-7 méthyl-3

octatriène-2,4,6 oates d'alkyle et étudié leur activité antipapillomateuse (Ducrey, 1985).

Une méthode de préparation de ces composés met en jeu une réaction de Wittig entre l'(aryl-1 éthyliène)-1 triphénylphosphorane (synthon C₂) et le méthyl-3 oxo-6 hexadiène-2,4 oate d'alkyle (synthon C₆) dont la stéréochimie tout-*E* est conservée au cours de la réaction grâce à la fixation d'un groupement fertricarbonyle. Dans l'étape terminale, ce dernier est éliminé par les méthodes classiques (*N*-oxyde de triéthylamine, méthanol). La réaction de Wittig peut conduire aux deux stéréoisomères (2*E*, 4*E*, 6*E*) et (2*E*, 4*E*, 6*Z*). Les spectres de RMN de ¹H à 270 MHz et de ¹³C ne permettent pas d'identifier l'isomère obtenu. C'est la raison pour laquelle l'étude structurale d'un composé intermédiaire, le tricarbonyl[η^4 -(méthoxy-4 phényl)-7 méthyl-3 octatriène-2,4,6 oate d'éthyle (tout-*E*)]fer, a été entreprise. Les cristaux utilisés sont issus de l'évaporation d'une solution dans l'éther diisopropylique.

Partie expérimentale. Cristal en forme de plaquette: 0,05 × 0,27 × 0,42 mm. Dimensions de la maille déterminées sur monocristal avec 25 réflexions telles que $6,52 \leq \theta \leq 17,84^\circ$. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. $0,039 \leq (\sin \theta) / \lambda \leq 0,550$ Å⁻¹; $-17 \leq h \leq 17$, $0 \leq k \leq 18$, $0 \leq l \leq 8$. Balayage $\theta/2\theta$ d'amplitude $s^\circ = 0,80 + 0,35 \text{tg } \theta$. Réflexions de contrôle: 412, 0,10,0

et $54\bar{2}$; $\sigma(I)/I$ moyen (contrôle): 0,0020; diminution de I au cours des mesures: 1%. 2901 réflexions indépendantes mesurées, 862 réflexions inobservées [$I < 3\sigma(I)$]. Corrections d'absorption empiriques selon Walker & Stuart (1983); valeurs maximale et minimale du coefficient de correction: 1,257 et 0,877. Programme *MULTAN*11/82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982). H liés à C(16), C(17) et C(18); série de Fourier des ΔF ; H liés à C(21) non localisés avec certitude; autres H: positions calculées. Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) corrigés de f' et de f'' . Affinement basé sur les F , programme à matrice complète. Paramètres affinés: x, y, z de tous les atomes et β_{ij} de Fe, O et C. $R=0,038$, $wR=0,050$, $w=1/\sigma^2(F)$, $S=1,80$, $(\Delta/\sigma)_{\max}=1,1$. [Pour les atomes autres que ceux du groupement éthyloxy dont l'agitation thermique est très élevée, $(\Delta/\sigma)_{\max}=0,14$.] $|\Delta\rho|_{\max}=0,50$ (5) e \AA^{-3} . Programmes de calcul du système *SDP* (Frenz, 1982), *ORFFE3* (Busing, Martin & Levy, 1971), *BP7C* (Ito & Sugawara, 1983). Fig. 1: *ORTEPII* (Johnson, 1976). Ordinateur PDP11/44.

Discussion. Les coordonnées atomiques relatives sont rassemblées dans le Tableau 1, les principales distances interatomiques et les angles des liaisons dans le Tableau 2.* La Fig. 1 représente la molécule étudiée et indique les noms attribués aux atomes qu'elle contient.

Dans ce qui suit, $P(I)$, $P(II)$, $P(III)$ et $P(IV)$ désignent respectivement les plans moyens du cycle phényle, de la liaison éthylénique C(8)–C(9), du fragment butadiénique [C(4)–C(5)–C(6)–C(7)] et du groupement carboxylate. $P(II)$ est calculé avec les atomes C(7), C(8), C(9), C(10) et C(17) et $P(IV)$ avec C(4), C(19), O(5) et O(6). Les groupements correspondants peuvent

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des paramètres des atomes d'hydrogène, des distances et angles additionnels, des distances intermoléculaires, des distances des atomes aux plans moyens et des angles de torsion ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44947: 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.

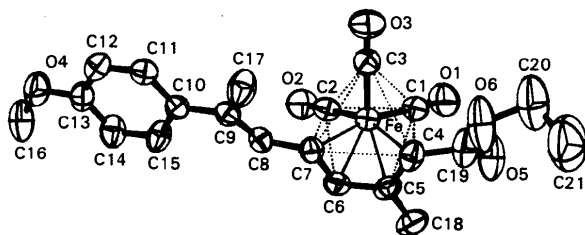


Fig. 1. Vue de la molécule en perspective et noms attribués aux atomes. Les traits en pointillé complètent le polyèdre formé par les atomes de carbone liés à l'atome de fer.

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température isotropes équivalents et écarts-type

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}abc\cos\gamma + \beta_{13}acc\cos\alpha + \beta_{23}bcc\cos\alpha).$$

	x	y	z	B_{eq} (\AA^2)
Fe	0,67605 (4)	0,10782 (3)	0,70327 (7)	3,53 (1)
O(1)	0,8165 (2)	0,1059 (2)	0,4668 (4)	6,88 (9)
O(2)	0,5578 (2)	0,0894 (2)	0,4142 (4)	6,17 (8)
O(3)	0,6724 (2)	0,2803 (2)	0,7605 (5)	6,63 (9)
O(4)	0,0996 (2)	0,1567 (2)	0,6893 (5)	6,56 (9)
O(5)	0,8895 (2)	0,0615 (3)	0,8291 (5)	8,5 (1)
O(6)	0,8612 (2)	0,1517 (3)	1,0326 (5)	9,8 (1)
C(1)	0,7624 (3)	0,1044 (3)	0,5610 (6)	4,4 (1)
C(2)	0,6039 (3)	0,0979 (2)	0,5267 (6)	4,3 (1)
C(3)	0,6732 (3)	0,2129 (3)	0,7391 (5)	4,3 (1)
C(4)	0,7496 (3)	0,0797 (3)	0,9218 (5)	4,7 (1)
C(5)	0,7111 (3)	0,0102 (3)	0,8501 (5)	4,28 (9)
C(6)	0,6234 (3)	0,0150 (3)	0,8365 (5)	4,20 (9)
C(7)	0,5798 (3)	0,0836 (3)	0,8890 (5)	3,97 (9)
C(8)	0,4919 (3)	0,0939 (2)	0,8450 (5)	3,90 (9)
C(9)	0,4387 (2)	0,1480 (3)	0,9037 (5)	3,66 (9)
C(10)	0,3501 (2)	0,1498 (3)	0,8454 (5)	3,65 (9)
C(11)	0,2980 (3)	0,2141 (3)	0,8758 (6)	4,6 (1)
C(12)	0,2165 (3)	0,2150 (3)	0,8224 (7)	5,4 (1)
C(13)	0,1814 (3)	0,1509 (3)	0,7374 (5)	4,7 (1)
C(14)	0,2304 (3)	0,0853 (3)	0,7085 (6)	5,1 (1)
C(15)	0,3132 (3)	0,0855 (3)	0,7614 (6)	4,9 (1)
C(16)	0,0613 (3)	0,0883 (4)	0,6134 (8)	7,6 (2)
C(17)	0,4663 (3)	0,2101 (3)	1,0314 (7)	6,0 (1)
C(18)	0,7563 (3)	-0,0626 (3)	0,7906 (6)	5,9 (1)
C(19)	0,8403 (3)	0,0932 (4)	0,9203 (6)	6,3 (1)
C(20)	0,9449 (4)	0,1881 (6)	1,033 (1)	11,3 (2)
C(21)	0,9963 (5)	0,1402 (7)	1,156 (1)	15,0 (3)

être considérés comme plans car les valeurs du paramètre χ^2 ne dépassent pas 18. Leurs positions relatives sont indiquées par les valeurs des angles dièdres $P(I)P(II)$ [$14,7$ (2°)], $P(II)P(III)$ [$18,6$ (2°)] et $P(III)P(IV)$ [$25,2$ (2°)] et par celles des angles de torsion C(8)–C(9)–C(10)–C(15) [$15,9$ (6°)], C(6)–C(7)–C(8)–C(9) [$169,3$ (4°)] et C(5)–C(4)–C(19)–O(5) [$19,3$ (8°)]. O(4) et C(9) se trouvent dans le plan $P(I)$ dont C(16) est distant de 0,085 (6) Å. C(18) n'est pas dans le plan $P(III)$ mais il en est éloigné seulement de 0,024 (5) Å. Par contre, C(20) et C(21) s'écartent nettement du plan $P(IV)$ du groupement carboxylate puisque le premier en est distant de 0,249 (8) Å et le second de 1,09 (1) Å. Les angles de torsion O(5)–C(19)–O(6)–C(20) et C(19)–O(6)–C(20)–C(21) mesurent respectivement 8,3 (9) et $-90,4$ (7°).

Les sept atomes de carbone liés à l'atome de fer réalisent un polyèdre que l'on peut faire dériver d'un octaèdre très déformé par dédoublement de l'un des sommets. Celui-ci, opposé à C(3), se transformerait en C(5) et C(6). Les arêtes de ce polyèdre se répartissent en deux groupes. Celles qui sont constituées par les liaisons du contour C(4)–C(5)–C(6)–C(7) sont longues respectivement de 1,425 (6), 1,408 (6) et 1,408 (6) Å. Les autres ont des longueurs comprises entre 2,550 (6) et 2,900 (6) Å. L'atome de fer se trouve à 0,253 (1) Å du plan moyen $P(V)$ du quadrilatère C(1)C(2)C(7)C(4) et du même côté que C(3). Ce quadrilatère n'est pas plan; les distances de ses atomes

Tableau 2. Distances interatomiques (Å), angles des liaisons (°) et écarts-type

Fe—C(1)	1,785 (4)	C(8)—C(9)	1,329 (6)
Fe—C(2)	1,781 (4)	C(9)—C(10)	1,482 (5)
Fe—C(3)	1,782 (4)	C(9)—C(17)	1,496 (6)
Fe—C(4)	2,097 (4)	C(10)—C(11)	1,386 (6)
Fe—C(5)	2,063 (4)	C(10)—C(15)	1,384 (6)
Fe—C(6)	2,055 (4)	C(11)—C(12)	1,363 (6)
Fe—C(7)	2,166 (4)	C(12)—C(13)	1,374 (7)
C(1)—O(1)	1,143 (6)	C(13)—O(4)	1,359 (5)
C(2)—O(2)	1,140 (5)	C(13)—C(14)	1,371 (7)
C(3)—O(3)	1,141 (5)	C(14)—C(15)	1,382 (6)
C(4)—C(5)	1,425 (6)	C(16)—O(4)	1,420 (7)
C(4)—C(19)	1,471 (6)	C(19)—O(5)	1,192 (6)
C(5)—C(6)	1,408 (6)	C(19)—O(6)	1,348 (7)
C(5)—C(18)	1,495 (7)	C(20)—O(6)	1,472 (8)
C(6)—C(7)	1,408 (6)	C(20)—C(21)	1,48 (1)
C(7)—C(8)	1,453 (6)		
C(1)—Fe—C(2)	91,3 (2)	Fe—C(3)—O(3)	179,0 (4)
C(1)—Fe—C(3)	98,6 (2)	C(5)—C(4)—C(19)	122,9 (4)
C(1)—Fe—C(4)	93,4 (2)	C(4)—C(5)—C(6)	113,9 (4)
C(1)—Fe—C(5)	96,2 (2)	C(4)—C(5)—C(18)	125,3 (4)
C(1)—Fe—C(6)	128,0 (2)	C(6)—C(5)—C(18)	120,8 (4)
C(1)—Fe—C(7)	166,6 (2)	C(5)—C(6)—C(7)	121,7 (4)
C(2)—Fe—C(3)	101,1 (2)	C(6)—C(7)—C(8)	120,9 (4)
C(2)—Fe—C(4)	160,9 (2)	C(7)—C(8)—C(9)	128,7 (4)
C(2)—Fe—C(5)	121,0 (2)	C(8)—C(9)—C(10)	121,7 (4)
C(2)—Fe—C(6)	92,8 (2)	C(8)—C(9)—C(17)	121,1 (4)
C(2)—Fe—C(7)	91,8 (2)	C(10)—C(9)—C(17)	117,2 (4)
C(3)—Fe—C(4)	96,4 (2)	C(9)—C(10)—C(11)	122,7 (4)
C(3)—Fe—C(5)	134,8 (2)	C(9)—C(10)—C(15)	121,7 (4)
C(3)—Fe—C(6)	131,1 (2)	C(11)—C(10)—C(15)	115,6 (4)
C(3)—Fe—C(7)	93,5 (2)	C(10)—C(11)—C(12)	122,2 (4)
C(4)—Fe—C(5)	40,1 (2)	C(11)—C(12)—C(13)	121,2 (4)
C(4)—Fe—C(6)	69,8 (2)	O(4)—C(13)—C(12)	117,4 (4)
C(4)—Fe—C(7)	79,5 (2)	O(4)—C(13)—C(14)	124,4 (4)
C(5)—Fe—C(6)	40,0 (2)	C(12)—C(13)—C(14)	118,2 (4)
C(5)—Fe—C(7)	71,1 (2)	C(13)—C(14)—C(15)	120,0 (4)
C(6)—Fe—C(7)	38,9 (2)	C(10)—C(15)—C(14)	122,7 (4)
C(13)—O(4)—C(16)	117,5 (4)	O(5)—C(19)—O(6)	123,2 (5)
C(19)—O(6)—C(20)	121,2 (5)	O(5)—C(19)—C(4)	126,9 (4)
Fe—C(1)—O(1)	176,5 (4)	O(6)—C(19)—C(4)	109,8 (4)
Fe—C(2)—O(2)	178,2 (4)	O(6)—C(20)—C(21)	105,9 (7)

à *P(V)* atteignent 0,046 (4) Å. Le plan C(1)C(2)C(3) des atomes de carbone des trois molécules de CO [plan *P(VI)*] fait avec *P(III)* un angle de 16,5 (2)°. Fe est situé à 1,625 (1) Å de *P(III)* et à 0,892 (1) Å de *P(VI)*.

Les triples liaisons des molécules de monoxyde de carbone ont pratiquement la même longueur [de 1,140 (5) à 1,143 (6) Å]. Il en est de même pour les trois liaisons Fe—C(O) dont les longueurs vont de 1,781 (4) à 1,785 (4) Å. Les autres distances Fe—C, dans lesquelles C est un atome du fragment butadiénique, comprennent, au centre, deux distances 'courtes' très voisines [Fe—C(5) 2,063 (4) et Fe—C(6) 2,055 (4) Å] et, aux extrémités, une distance 'moyenne' [Fe—C(4) 2,097 (4) Å] et une distance 'longue' [Fe—C(7) 2,166 (4) Å]. Les angles C(*j*)—Fe—C(*k*), dans lesquels C(*j*) et C(*k*) sont deux sommets contigus du polyèdre entourant Fe, sont compris entre 79,5 (2) et 101,1 (2)° à l'exception de C(4)—Fe—C(5) [40,1 (2)°], de C(5)—Fe—C(6) [40,0 (2)°] et de C(6)—Fe—C(7) [38,9 (2)°]. L'angle C(1)—Fe—C(2) [91,3 (2)°] est sensiblement plus petit que les deux autres angles (O)C—Fe—C(O) [98,6 (2) et 101,1 (2)°].

La géométrie du groupement butadiène—Fe(CO)₃ est très voisine des géométries adoptées par le même groupement dans le butadiénetricarbonylfer (Mills & Robinson, 1963), le tricarbonyl(diméthyl-4,4 butadiène-1,3 one)fer (Binger, Cetinkaya & Krüger, 1978) ou le tricarbonyl(diphényl-1,4 butadiène)fer (De Cian, L'Huillier & Weiss, 1973). Les différences les plus significatives concernent les distances Fe—C(butadiène) relatives aux atomes de carbone terminaux. Celles-ci varient légèrement en fonction de la nature des radicaux fixés aux extrémités de la chaîne butadiénique. Herstein & Reisner (1977) ont dressé un tableau rassemblant les caractéristiques géométriques des groupements butadiène—Fe(CO)₃ présents dans quinze molécules. Les valeurs trouvées dans le composé étudié pour les longueurs et les angles des liaisons et pour les distances de Fe à *P(III)* et à *P(V)* sont toutes comparables respectivement à celles rapportées par ces auteurs pour les mêmes grandeurs.

Les distances précédemment citées entre deux atomes voisins de la chaîne C(4)—C(5)—C(6)—C(7) indiquent la présence, sur l'ensemble de ce fragment, d'une orbitale délocalisée. Les angles dièdres *P(II)P(III)* et *P(III)P(IV)* permettent la conjugaison partielle de cette orbitale avec les électrons π de C(8)—C(9) d'une part et de C(19)—O(5) d'autre part. Ces conjugaisons expliquent les raccourcissements de C(7)—C(8) [1,453 (6) Å] et celui plus modeste de C(4)—C(19) [1,471 (6) Å]. Si l'on excepte C(20)—C(21) [1,48 (1) Å] dont la longueur est très imprécise en raison de l'agitation thermique élevée et, peut-être, du désordre des atomes du groupement éthoxy, les autres liaisons C—C peuvent être considérées comme normales. Ainsi, dans le cycle phényle, les distances entre atomes de carbone voisins ont pour longueurs extrêmes 1,363 (6) et 1,386 (6) Å [moyenne: 1,377 (4) Å]. Les angles C—C—C entre atomes contigus du même cycle traduisent un léger allongement de ce dernier dans la direction C(10)—C(13). C(19)—O(5) [1,192 (6) Å] et C(19)—O(6) [1,348 (7) Å] sont du même ordre que leurs

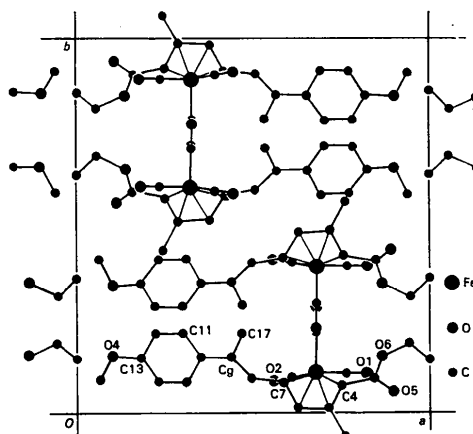


Fig. 2. Projection de la structure sur le face (001).

homologues respectives dans les esters (Watson, Vicković & Ternay, 1985). La longueur de O(4)—C(13) [1,359 (5) Å] s'explique par la conjugaison des doublets non partagés de O(4) avec les électrons π du noyau phényle et celle, un peu trop grande, trouvée pour O(6)—C(20) [1,472 (8) Å] par les faits déjà évoqués à propos de C(20)—C(21).

La Fig. 2 représente la structure vue selon l'axe c . La cohésion intermoléculaire est due aux forces de van der Waals. Si l'on admet pour rayons de van der Waals des atomes de carbone et d'oxygène les valeurs suivantes (Bondi, 1964): $r(\text{C aliphatique}) = 1,70$, $r(\text{C aromatique}) = 1,77$ et $r(\text{O}) = 1,50$ Å, on constate que les distances indiquées ci-après sont très proches de la somme des rayons des deux atomes concernés. Il s'agit de O(2)—O(3ⁱ) [3,103 (5) Å] [(i) $x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$], de O(3)—C(2ⁱⁱ) [3,113 (5) Å] [(ii) $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$], de O(5)—C(16ⁱⁱⁱ) [3,276 (5) Å] [(iii) $1+x, y, z$] et de C(5)—C(15^{iv}) [3,435 (6) Å] [(iv) $1-x, -y, 2-z$].

Références

- BINGER, P., CETINKAYA, B. & KRÜGER, C. (1978). *J. Organomet. Chem.* **159**, 63–72.
- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* pp. 441–451.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1971). *ORFFE3*. Rapport ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- CUNLIFFE, W. J. & MILLER, A. J. (1984). Dans *Retinoid Therapy*. Lancaster: MTP Press.
- DE CIAN, A., L'HUILLIER, P. M. & WEISS, R. (1973). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 451–457.
- DUCREY, P. (1985). Thèse de 3^e cycle de Doctorat en Pharmacie. Univ. de Nantes, France.
- FRENZ, B. A. (1982). *Structure Determination Package*. B. A. Frenz & Associates Inc., College Station, Texas, EU, et Enraf-Nonius, Delft, Pays-Bas.
- HERBSTSTEIN, F. H. & REISNER, M. G. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3304–3317.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 99 et 149. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- ITO, T. & SUGAWARA, Y. (1983). *Best-Plane Program*, 3^e version (BP7C). The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-Shi, Saitama 351, Japon.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
- MILLS, O. S. & ROBINSON, G. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 758–761.
- NUGENT, J. & CLARK, S. (1985). Dans *Ciba Foundation Symposium*, Tome 113: *Retinoids, Differentiation and Disease*. Londres: Pitman.
- SPORN, A. B., ROBERTS, A. B. & GOODMAN, D. S. (1984). Dans *The Retinoids*, Tomes I et II. Londres: Academic Press.
- WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 159–166.
- WATSON, W. H., VICKOVIĆ, I. & TERNAY, A. L. JR (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 1090–1092.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 1397–1399

Preparation and Structure of Bis(1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecaneammonium) Hexachlorouranate(IV)—Acetonitrile (1/2), [(NH₄)(18-crown-6)]₂[UCl₆].2CH₃CN*

BY ROBIN D. ROGERS† AND MATTHEW M. BENNING

Department of Chemistry, Northern Illinois University, DeKalb, IL 60115, USA

(Received 23 February 1988; accepted 5 April 1988)

Abstract. [(NH₄)(C₁₂H₂₄O₆)]₂[UCl₆].2C₂H₃N, $M_r = 1098$, rhombohedral, $R\bar{3}$ (the non-centrosymmetric $R3$ was investigated but not utilized), $a = 13.888$ (6), $c = 21.215$ (9) Å, $V = 3543.7$ Å³, $Z = 3$, $D_x = 1.54$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 36.3$ cm⁻¹, $F(000) = 1356$, $T = 293$ K, final $R = 0.027$ for 1394 observed [$F_o \geq 5\sigma(F_o)$] reflections. The uranium atoms reside on crystallographic $\bar{3}$ symmetry sites. The ammonium cations reside on and the 18-crown-6 molecules around threefold crystallographic axes. The solvent molecules interact weakly with one side of the

ethers and are disordered about the threefold axes. The ammonium cations are hydrogen bonded to three 18-crown-6 oxygen atoms [N(1)··O(2) = 2.887 (4) Å] with single hydrogen bonds and the fourth hydrogen atom of each cation is directed down a threefold axis towards three Cl atoms of an anion [N(1)··Cl = 3.510 (6) Å]. The closest NCMe··O contact is 3.70 (1) Å and the unique U—Cl separation is 2.6099 (7) Å.

Introduction. We have recently reported the preparation and structural characterization of complexes isolated from the reactions of 18-crown-6, dibenzo-18-crown-6, 15-crown-5, benzo-15-crown-5, and 12-crown-4 with UCl₄ in 3:1 mixtures of acetonitrile and

* *f*-Element/Crown Ether Complexes 23. Part 22: Rogers, Rollins & Benning (1988).

† To whom all correspondence should be addressed.