

- ANDERSON, R. J. (1988). PhD Thesis, Univ. of Newcastle upon Tyne, England.
- BRESCIANI-PAHOR, N., CALLIGARIS, M. & RANDACCIO, L. (1978). *Inorg. Chim. Acta*, **27**, 47–52.
- BRESCIANI-PAHOR, N., FORCOLIN, M., MARZILLI, L. G., RANDACCIO, L., SUMMERS, M. F. & TOSCANO, P. J. (1985). *Coord. Chem. Rev.* **63**, 1–125.
- BRESCIANI-PAHOR, N., MARZILLI, L. G., RANDACCIO, L., TOSCANO, P. J. & ZANGRANDO, E. (1984). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 1508–1510.
- CLEGG, W. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 22–28.
- DAVIES, E. K. (1986). *Chem-X*. Chemical Design Ltd, Oxford, England.
- DOLPHIN, D. (1982). Editor. *B₁₂*, Vols. 1 and 2. New York: Wiley-Interscience.
- ELDER, R. C., NERONE, A. & BARRICK, J. C. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2428–2432.
- GOLDING, B. T. & RAO, D. N. R. (1987). *Enzyme Mechanisms*, edited by M. I. PAGE & A. WILLIAMS, pp. 404–428. London: Royal Society of Chemistry.
- HONG, W. & ROBERTSON, B. E. (1985). *Structure and Statistics in Crystallography*, edited by A. J. C. WILSON, pp. 125–136. New York: Adenine Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 99, 149. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- LENHART, P. G. (1968). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **303**, 45–84.
- PETT, V. B., LIEBMAN, M. N., MURRAY-RUST, P., PRASAD, K. & GLUSKER, J. P. (1987). *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3207–3215.
- ROGERS, D. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 734–741.
- SAVAGE, H. F. J., LINDLEY, P. F., FINNEY, J. L. & TIMMINS, P. A. (1987). *Acta Cryst.* **B43**, 280–295.
- SHELDRIK, G. M. (1985). *SHELXTL*. An integrated system for solving, refining and displaying crystal structures from diffraction data. Revision 5. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany.
- SUMMERS, M. F., MARZILLI, L. G., BRESCIANI-PAHOR, N. & RANDACCIO, L. (1984). *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4478–4485.
- ZAGALAK, B. & FRIEDRICH, W. (1979). Editors. *Vitamin B₁₂*. Berlin: de Gruyter.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 386–388

Structure du Triméthylsilyl-5 [Tris(triméthylsilyl)-1,2,2 éthyl]-2 Phénoxytriméthylsilane

PAR C. COURSEILLE ET F. LEROY

Laboratoire de Cristallographie, UA 144, CNRS, Université de Bordeaux I, 33405 Talence, France

ET C. BIRAN, B. EFENDENE ET J. DUNOGUÈS

Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, UA 35, CNRS, Université de Bordeaux I, 33405 Talence, France

(Reçu le 21 mars 1988, accepté le 22 août 1988)

Abstract. C₂₃H₅₀OSi₅, *M_r* = 483.1, triclinic, *P* $\bar{1}$, *a* = 10.544 (2), *b* = 12.880 (2), *c* = 13.452 (4) Å, α = 108.20 (5), β = 110.50 (5), γ = 94.05 (4)°, *V* = 1592 Å³, *Z* = 2, *D_x* = 1.01 g cm⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha)$ = 1.54178 Å, μ = 20.85 cm⁻¹, *F*(000) = 532, room temperature, final *R* = 0.051 for 3571 observed reflections. The bond lengths and angles are normal. The phenyl ring and its substituents are planar. Crystal packing is by weak van der Waals bonds.

Introduction. La silylation réductrice des hétérocycles aromatiques à cinq chaînons, soufré et oxygéné, par les systèmes triméthylchlorosilane, lithium, tétrahydrofurane (Laguerre, Duffaut, Dunoguès & Calas, 1980) ou triméthylchlorosilane, magnésium, hexaméthylphosphorotriamide (Biran, Duffaut, Dunoguès & Calas, 1975) conduit à l'ouverture du cycle accompagnée de la désulfuration totale dans le cas du thiophène; avec le furanne, la réaction est plus difficile mais se fait partiellement, avec désoxygénation. Les composés organosiliciés constituant des synthons très recherchés, il était intéressant d'appliquer cette réaction

au benzothiophène et au benzofuranne pour lesquels la silylation du noyau benzénique s'ajouterait à la réaction d'ouverture du cycle à cinq chaînons en conduisant à des modèles nouveaux.

Au cours de l'étude de la silylation du benzofuranne, nous avons isolé le composé cité en titre et afin de confirmer sa structure relativement inattendue nous avons entrepris son étude cristallographique.

Partie expérimentale. De petits cristaux transparents ont été obtenus par lent refroidissement d'une solution dans le méthanol. Dimensions du cristal 0,1 × 0,06 × 0,3 mm. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4, Cu *K* α radiation, monochromateur graphite, λ = 1,54178 Å, paramètres cristallins déterminés par moindres carrés à partir de 25 réflexions: 16° < 2 θ < 40°, mesures par balayage ω -2 θ , largeur de balayage (2,4 + 0,15 tg θ)°, largeur d'ouverture de la fenêtre (2,5 + 1 tg θ) mm, contrôles d'intensité toutes les 5400 s effectués sur deux réflexions, corrections des facteurs de Lorentz et polarisation, absorption négligée à cause de la petite dimension du cristal, 4735 réflexions mesurées dont 3571 ob-

servées [$I > 3\sigma(I)$], méthodes directes (MULTAN80; Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Affinement B_i puis β_{ij} des atomes non hydrogène par moindres carrés (blocs diagonaux), affinement isotrope des hydrogènes localisés sur des

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles intramoléculeaires (°) (les écarts types moyens sont de 0,004 Å et de 0,3°)

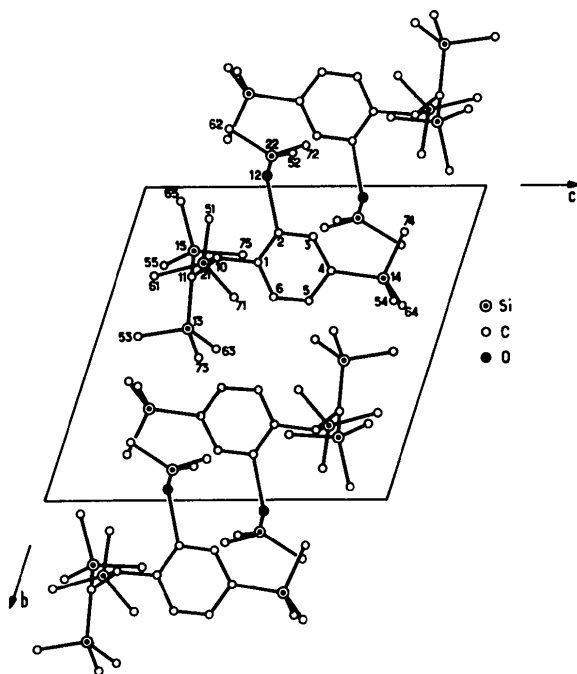


Fig. 1. Projection de la structure selon l'axe a.

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique des atomes non hydrogène

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
C(1)	2415 (4)	2303 (3)	3935 (3)	3,7 (1)
C(2)	2493 (4)	1389 (3)	4292 (3)	3,8 (1)
C(3)	2881 (4)	1533 (3)	5428 (3)	4,1 (1)
C(4)	3195 (4)	2579 (3)	6274 (3)	3,9 (1)
C(5)	3103 (5)	3486 (3)	5914 (3)	4,9 (2)
C(6)	2738 (5)	3344 (3)	4783 (3)	4,6 (2)
C(10)	2025 (4)	2142 (3)	2692 (3)	3,8 (1)
C(11)	828 (4)	2728 (3)	2157 (3)	4,2 (1)
O(12)	2195 (3)	351 (2)	3472 (2)	5,7 (1)
Si(13)	969 (2)	4292 (1)	2539 (1)	5,5 (1)
Si(14)	3768 (1)	2800 (1)	7824 (1)	4,3 (1)
Si(15)	-874 (1)	1965 (1)	2006 (1)	5,5 (1)
Si(21)	3660 (1)	2305 (1)	2387 (1)	4,5 (1)
Si(22)	1901 (1)	-933 (1)	3435 (1)	4,5 (1)
C(51)	4190 (5)	929 (4)	2145 (4)	6,9 (2)
C(52)	548 (6)	-1117 (5)	3963 (5)	9,6 (3)
C(53)	31 (6)	4505 (4)	1171 (4)	7,9 (2)
C(54)	2603 (6)	3564 (4)	8400 (4)	7,5 (2)
C(55)	-2403 (6)	2436 (5)	1172 (5)	9,0 (3)
C(61)	3282 (5)	2623 (4)	1060 (4)	6,6 (2)
C(62)	1314 (6)	-1791 (4)	1912 (4)	7,8 (2)
C(63)	212 (7)	4949 (4)	3593 (5)	9,1 (3)
C(64)	5555 (6)	3649 (5)	8620 (4)	8,6 (3)
C(65)	-1090 (5)	450 (4)	1178 (5)	8,2 (2)
C(71)	5181 (5)	3334 (4)	3591 (4)	7,7 (2)
C(72)	3467 (6)	-1278 (4)	4285 (5)	9,7 (3)
C(73)	2756 (6)	5148 (4)	3113 (4)	7,9 (2)
C(74)	3723 (6)	1426 (4)	8013 (4)	7,2 (2)
C(75)	-990 (6)	2073 (5)	3398 (4)	8,3 (3)

C(1)-C(2)	1,400	Si(13)-C(63)	1,872
C(1)-C(6)	1,387	Si(13)-C(73)	1,876
C(1)-C(10)	1,517	Si(14)-C(54)	1,854
C(2)-O(12)	1,371	Si(14)-C(64)	1,860
C(2)-C(3)	1,383	Si(14)-C(74)	1,864
C(3)-C(4)	1,391	Si(15)-C(55)	1,876
C(4)-C(5)	1,395	Si(15)-C(65)	1,871
C(4)-Si(14)	1,876	Si(15)-C(75)	1,881
C(5)-C(6)	1,379	Si(21)-C(51)	1,861
C(10)-C(11)	1,586	Si(21)-C(61)	1,870
C(10)-Si(21)	1,919	Si(21)-C(71)	1,869
C(11)-Si(13)	1,898	Si(22)-C(52)	1,834
C(11)-Si(15)	1,897	Si(22)-C(62)	1,845
O(12)-Si(21)	1,643	Si(22)-C(72)	1,824
Si(13)-C(53)	1,876		

C(2)-C(1)-C(6)	116,1	C(4)-Si(14)-C(54)	109,4
C(2)-C(1)-C(10)	120,9	C(4)-Si(14)-C(64)	109,9
C(6)-C(1)-C(10)	122,9	C(4)-Si(14)-C(74)	109,8
O(12)-C(2)-C(3)	121,5	C(54)-Si(14)-C(64)	108,4
O(12)-C(2)-C(1)	121,2	C(54)-Si(14)-C(74)	109,7
C(2)-C(3)-C(4)	122,5	C(64)-Si(14)-C(74)	109,6
Si(14)-C(4)-C(3)	123,3	C(11)-Si(15)-C(55)	112,5
Si(14)-C(4)-C(5)	120,5	C(11)-Si(15)-C(65)	108,2
C(3)-C(4)-C(5)	116,2	C(11)-Si(15)-C(75)	114,2
C(4)-C(5)-C(6)	121,3	C(55)-Si(15)-C(65)	106,0
C(1)-C(6)-C(5)	122,7	C(55)-Si(15)-C(75)	108,1
Si(21)-C(10)-C(1)	110,0	C(65)-Si(15)-C(75)	107,4
Si(21)-C(10)-C(11)	117,4	C(10)-Si(21)-C(51)	106,3
C(1)-C(10)-C(11)	116,5	C(10)-Si(21)-C(61)	110,8
Si(15)-C(11)-C(10)	108,7	C(10)-Si(21)-C(71)	114,9
Si(15)-C(11)-Si(13)	114,1	C(51)-Si(21)-C(61)	108,0
C(10)-C(11)-Si(13)	125,0	C(51)-Si(21)-C(71)	105,6
Si(22)-O(12)-C(2)	134,7	C(61)-Si(21)-C(71)	110,7
C(11)-Si(13)-C(53)	106,0	O(12)-Si(22)-C(52)	110,2
C(11)-Si(13)-C(63)	114,3	O(12)-Si(22)-C(62)	103,7
C(11)-Si(13)-C(73)	116,3	O(12)-Si(22)-C(72)	111,2
C(53)-Si(13)-C(63)	109,5	C(52)-Si(22)-C(62)	110,9
C(53)-Si(13)-C(73)	104,7	C(52)-Si(22)-C(72)	109,4
C(63)-Si(13)-C(73)	105,5	C(62)-Si(22)-C(72)	111,3

fonctions différences. $R_{\text{final}} = 0,051$,* $wR = 0,061$; $w = 1/\sigma^2(F_o)$, $S = 2,8$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,04$, maximum et minimum sur les fonctions différences de +0,4 et -0,5 e Å⁻³. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Programme d'affinement du laboratoire, Mini 6/92 BULL.

Discussion. La projection de la structure moléculaire avec la numérotation atomique est donnée à la Fig. 1. Les coordonnées atomiques finales sont rassemblées dans le Tableau 1. Les longueurs de liaisons et les angles de valence sont portés dans le Tableau 2.

Aux erreurs de mesures près, les longueurs de liaisons sont très voisines de celles rencontrées dans

* La liste des facteurs de structure, des paramètres d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51370: 32 pp.). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

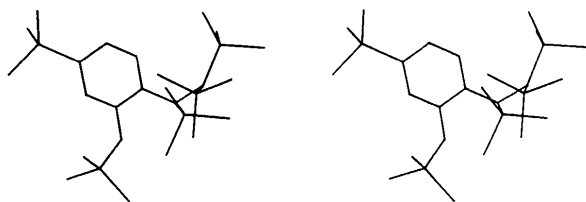


Fig. 2. Vue stéréo de la molécule.

d'autres composés organosiliciés. Les distances Si—C varient de 1,825 à 1,919 Å (moyenne de 1,870 Å) avec des angles C—Si—C compris entre 105 et 116° (moyenne de 109,5°). On peut remarquer un allongement de la distance C(10)—C(11) dû probablement à l'encombrement stérique des groupements triméthylsilyles portés par chacun de ces carbones. Les angles dièdres calculés sur les substituants des carbones C(10) et C(11) montrent que les groupes triméthylsilyles sont situés de part et d'autre du cycle benzénique (Fig. 2). Ce dernier est plan avec les atomes C(10) et O(12) situés dans le plan alors que le silicium Si(14) s'en écarte légèrement [δ Si(14) = +0,06 Å].

Le cycle benzénique présente un léger pincement le long de l'axe 1—4 [angles correspondants de 116,1 (2) et 116,2 (2)°] entraînant une augmentation de la valeur des autres angles du cycle.

L'absence d'atomes donneurs et accepteurs dans la molécule entraîne de très faibles contacts intramoléculaires. Les distances intramoléculaires les plus courtes sont:

C(53) (x, y, z)...	C(53) (−x, 1−y, −z)	3,734 (6) Å
C(3) (x, y, z)...	C(72) (1−x, −y, 1−z)	3,782 (5) Å
C(51) (x, y, z)...	C(74) (1−x, −y, 1−z)	3,867 (6) Å
C(72) (x, y, z)...	C(72) (1−x, −y, 1−z)	3,857 (6) Å.

Ces très faibles contacts intramoléculaires expliquent probablement la très faible densité de ce composé ainsi que son très bas point de fusion: $T_f = 363$ K.

Les auteurs remercient M. Michel Saux qui a réalisé les mesures expérimentales.

Références

- BIRAN, C., DUFFAUT, N., DUNOGUÈS, J. & CALAS, R. (1975). *J. Organomet. Chem.* **91**, 279–289.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- LAGUERRE, M., DUFFAUT, N., DUNOGUÈS, J. & CALAS, R. (1980). *J. Organomet. Chem.* **193**, C17–C19.
- 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. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 388–391

Structure of Bis(2,2',5,5'-tetrathiafulvalenium)* Dodeca- μ -chloro-octahedrohexakis(chlorotantalate) Diacetonitrile Solvate

BY ANISSA SLOUGUI AND LAHCÈNE OUAHAB

Laboratoire de Chimie des Matériaux Moléculaires et de Cristallographie, Institut de Chimie, Université de Constantine, Algeria

CHRISTIANE PERRIN AND DANIEL GRANDJEAN

Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, UA CNRS n° 254, Université de Rennes, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes CEDEX, France

AND PATRICK BATAIL

Laboratoire de Physique des Solides Associé au CNRS, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay, France

(Received 10 May 1988; accepted 22 June 1988)

Abstract. [C₆H₄S₄]₂[Ta₆Cl₁₈].2C₂H₃N, $M_r = 2214.66$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 8.633$ (6), $b = 10.405$ (5), $c = 12.942$ (8) Å, $\alpha = 93.42$ (4), $\beta = 99.00$ (4), $\gamma = 91.72$ (4)°, $V = 1145.2$ Å³, $Z = 1$, $D_x = 3.21$ g cm⁻³,

$\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 155.47$ cm⁻¹, $F(000) = 996$, room temperature, $R = 0.070$ based on 3587 unique observed reflections. The organic radical cations are dimerized and form with the inorganic anions a distorted cubic coordination typical of the CsCl-type of structure. The centrosymmetrically related organic ions

* Bis(2,2'-bi-1,3-dithiolyliidienium).