

of the five-circle goniostat. The reciprocal absorption factors, A^* , were taken from Table 5.3.6B of *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). For the 0.31 mm diameter specimen μR was 0.48 and A^* ranged from 2.02 to 1.93.

Weighting scheme

The weights were σ^{-2} , where $\sigma = C_1 + C_2|F|^2$. The value used for C_1 was 0.002, while

$$C_2 = \left(\frac{1 + (1+t)/S}{I_n} \right)^{1/2}$$

where I_n = net measured integrated intensity, t = ratio of the time spent in measuring the peak intensity to that spent on background, and S = signal-to-noise ratio.

References

- BASSETT, C. A. L., PAWLUK, R. J. & BECKER, R. O. (1964). *Nature, Lond.* **204**, 652.
BEEVERS, C. A. & MCINTYRE, D. B. (1946). *Miner. Mag.* **27**, 254.
CROMER, D. T. (1955). *Acta Cryst.* **18**, 17.
ELLIOTT, J. C. & YOUNG, R. A. (1968). *Bull. Soc. Chim. France*, (n° Spécial), p. 1763.

- HENDRICKS, S. B., JEFFERSON, M. E. & MOSLEY, V. M., (1932). *Z. Kristallogr.* **81**, 352.
HOUNSLOW, A. W. (1968). *Crystal Structure of Two Naturally Occurring Chlorapatites*. Ph. D. Thesis. Carleton Univ., Ottawa, Canada.
HOUNSLOW, A. W. & CHAO, G. Y. (1970). *Canad. Miner.* **10**, 252.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. II, p. 302. Birmingham: Kynoch Press.
JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP: A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*. Report ORNL-3794, revised. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
KEPPLER, U. (1968). *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.* p. 359.
KEPPLER, U. (1969). *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.* p. 64.
PRENER, J. S. (1967). *J. Electrochem. Soc.* **114**, 77.
PRENER, J. S. (1971). *J. Solid State Chem.* **3**, 49.
SUDARSANAN, K. & YOUNG, R. A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1534.
SUTTON, L. E. (1958). *Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, p. M12. London: The Chemical Society.
YOUNG, R. A. & ELLIOTT, J. C. (1966). *Arch. oral Biol.* **11**, 699.
YOUNG, R. A., & SUDARSANAN, K. & MACKIE, P. E. (1968). *Bull. Soc. Chim. France* (n° Spécial), p. 1760.
ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 1848

Structure Cristalline et Moléculaire du Bromo-1 Benzoyl-1 Phényl-2 Cyclohexane

PAR ARNAUD DUCRUIX ET CLAUDINE PASCARD-BILLY

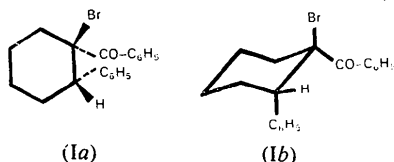
Laboratoire de Cristallographie, Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91-Gif sur Yvette, France

(Reçu le 3 janvier 1972, revu le 21 janvier 1972)

1-Bromo-1-benzoyl-2-phenylcyclohexane ($\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{OBr}$) crystallizes in space group $P2_1/c$ with $a = 8.67$, $b = 22.13$, $c = 9.64$ Å, $\beta = 120^\circ$ and $Z = 4$. The structure was solved by the heavy-atom technique and refined by the full-matrix least-squares method. The final R index is 0.074.

Introduction

L'étude de la déshydrohalogénéation de la cétone α -bromée (Ia) par le diéthylaminoéthanol montre que cette réaction se fait uniquement entre les atomes de brome et d'hydrogène portés respectivement par les carbones C(1) et C(6) et non entre C(1) et C(2), (Angibeaud, Rivière & Tchoubar, 1968). Le sens de la déshydrohalogénéation, la réactivité de l'atome de brome, les données de la r.m.n. relatives au proton benzylique en C(2) permettent d'avancer l'hypothèse que la conformation privilégiée de (Ia) est (Ib).



Il était donc nécessaire d'obtenir confirmation directe de cette structure par la diffraction des rayons X.

Partie expérimentale

Les cristaux étudiés nous ont été fournis par M. P. Angibeaud. Les principales données expérimentales sont résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Principales données expérimentales

Formule brute	$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{OBr}$
Masse moléculaire	335
Système cristallin	monoclinique
Groupe spatial	$P2_1/c$
a	8,67 Å
b	22,136
c	9,645
β	120°
V	1603 \AA^3
$F(000)$	704
Densité calculée	1,393
Densité mesurée	1,40
Nombre de réflexions indépendantes	1589
Radiation utilisée Cu $K\alpha$	1,5418 Å

Tableau 2. Comparaisons des facteurs de structure observés et calculés

Table with multiple columns and rows, organized into sections labeled $h=0$, $h=1$, $h=2$, $h=3$, $h=4$, $h=5$, $h=6$, and $h=7$. The data is presented in a dense grid format.

Tableau 3. Coordonnées des atomes et leurs écarts-type entre parenthèses

Ces valeurs sont multipliées par 10⁴. Les coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène sont indiqués en dernière colonne.

	x	y	z	B
Br	3278 (2)	507 (1)	332 (1)	
O	3607 (12)	1990 (3)	-936 (11)	
C(1)	1694 (13)	1184 (4)	-1071 (12)	
C(2)	41 (13)	891 (4)	-2467 (11)	
C(3)	-1218 (18)	651 (5)	-1914 (14)	
C(4)	-1631 (18)	1095 (5)	-965 (15)	
C(5)	117 (16)	1300 (6)	516 (15)	
C(6)	1338 (15)	1579 (5)	18 (14)	
C(7)	2912 (13)	1512 (4)	-1602 (13)	
C(8)	3202 (13)	1282 (5)	-2882 (12)	
C(9)	3364 (15)	1703 (5)	-3843 (14)	
C(10)	3648 (19)	1533 (6)	-5068 (16)	
C(11)	3754 (16)	924 (6)	-5344 (15)	
C(12)	3610 (16)	499 (6)	-4418 (14)	
C(13)	3324 (15)	659 (5)	-3154 (15)	
C(14)	-984 (14)	1297 (5)	-4013 (12)	
C(15)	-1552 (16)	1878 (5)	-3984 (15)	
C(16)	-2578 (19)	2200 (7)	-5445 (17)	
C(17)	-2917 (19)	1941 (7)	-6836 (16)	
C(18)	-2332 (23)	1383 (8)	-6853 (17)	
C(19)	-1332 (16)	1049 (6)	-5428 (14)	
H(1)	3074 (180)	2117 (59)	-3394 (159)	4,870
H(2)	3998 (196)	1804 (67)	-5624 (187)	5,860
H(3)	4194 (197)	828 (68)	-6283 (176)	5,610
H(4)	3741 (184)	79 (69)	-4395 (159)	5,090
H(5)	2773 (188)	395 (55)	-2882 (167)	4,220
H(6)	-1280 (196)	2079 (56)	-3071 (175)	4,750
H(7)	-2977 (215)	2531 (67)	-5353 (177)	5,970
H(8)	-3488 (213)	2206 (69)	-7893 (191)	6,320
H(9)	-2432 (226)	1138 (64)	-7579 (206)	6,550
H(10)	-808 (205)	635 (60)	-5496 (175)	4,800
H(11)	301 (169)	623 (47)	-2884 (148)	3,200
H(12)	-2473 (207)	536 (53)	-2840 (181)	4,490
H(13)	-706 (182)	257 (61)	-1443 (164)	4,490
H(14)	-2476 (177)	1445 (61)	-1600 (160)	4,720
H(15)	-2513 (198)	1010 (57)	-748 (165)	4,720
H(16)	814 (181)	913 (65)	1244 (163)	5,160
H(17)	-153 (178)	1582 (60)	1433 (165)	5,160
H(18)	777 (181)	1966 (57)	-547 (151)	4,110
H(19)	2352 (188)	1686 (54)	851 (161)	4,110

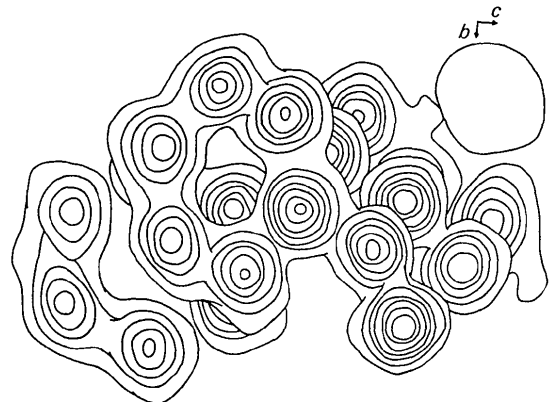


Fig. 1. Densité électronique.

Les taches de diffraction ont été enregistrées par la méthode photographique sur des films superposés, à l'aide d'un goniomètre de Weissenberg Nonius, avec la radiation $K\alpha$ du cuivre. Un cristal monté selon la direction a a permis d'enregistrer les strates de $0kl$ à $7kl$.

Les réflexions ont été mesurées à l'aide d'un micro-densitomètre Huet, et les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation et de déformation des taches (Phillips, 1954). Aucune correction d'absorption n'a été appliquée.

Détermination de la structure et affinement

La position de l'atome de brome a été déterminée à l'aide d'une fonction de Patterson tridimensionnelle. La première série de Fourier, calculée en utilisant les phases de l'atome de brome, a révélé les positions des 21 atomes de la molécule.

Les différents paramètres ont été affinés par la méthode des moindres carrés. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Une série de cycles, en matrice complète, sur les coordonnées et les coefficients des ellipsoïdes d'agitation thermique a réduit l'indice R à la valeur 0,087. La série différence calculée en limitant la sphère réciproque à $\sin \theta/\lambda = 0,35 \text{ \AA}^{-1}$ a permis de mettre en évidence les positions de 17 atomes d'hydrogène, les positions des 2 autres ont été calculées de façon théorique. Chaque atome d'hydrogène a été doté d'un coefficient de température égal à celui de l'atome porteur. Deux cycles sur les coordonnées des hydrogènes ont conduit à un indice R final de:

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} = 0,074.$$

Le schéma de pondération utilisé est basé sur l'erreur de mesure. Les facteurs de structure observés et cal-

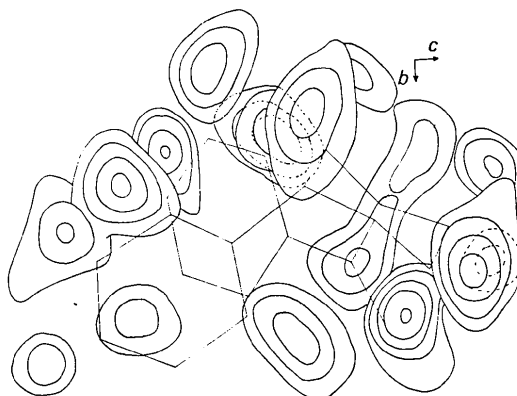


Fig. 2. Série différence.

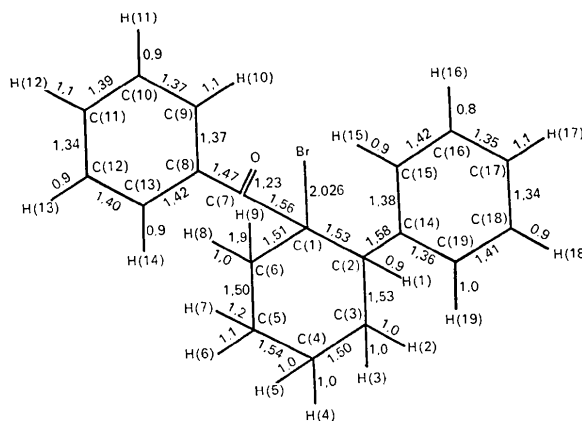


Fig. 3. Longueurs des liaisons en Å.

Tableau 4. Coefficients d'agitation thermique anisotrope (multipliés par 10^4) et leurs écarts-type entre parenthèses. Le facteur de température pour chaque atome est de la forme:

$$\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)].$$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Br	203 (3)	28 (0)	174 (2)	16 (1)	78 (2)	19 (0)
O	311 (22)	21 (2)	274 (16)	-30 (5)	187 (17)	-25 (4)
C(1)	92 (18)	20 (2)	121 (15)	-0 (5)	32 (14)	2 (4)
C(2)	50 (17)	19 (2)	121 (13)	-7 (4)	26 (13)	-2 (4)
C(3)	151 (24)	25 (3)	145 (17)	-11 (6)	55 (18)	2 (5)
C(4)	201 (28)	25 (3)	194 (21)	-12 (6)	124 (22)	-2 (5)
C(5)	162 (26)	36 (3)	161 (19)	1 (7)	75 (18)	-18 (6)
C(6)	106 (21)	27 (3)	153 (17)	1 (5)	66 (17)	-3 (5)
C(7)	94 (17)	20 (2)	171 (16)	2 (5)	63 (15)	8 (4)
C(8)	70 (18)	24 (2)	129 (15)	-5 (5)	27 (13)	-6 (4)
C(9)	164 (23)	23 (2)	203 (21)	-1 (6)	99 (20)	8 (5)
C(10)	280 (30)	33 (3)	197 (22)	20 (8)	128 (23)	25 (7)
C(11)	123 (23)	39 (3)	167 (20)	-4 (7)	61 (19)	-5 (6)
C(12)	141 (26)	29 (3)	178 (21)	6 (6)	71 (20)	-5 (6)
C(13)	146 (24)	21 (2)	185 (18)	-2 (5)	101 (18)	-8 (4)
C(14)	128 (18)	22 (2)	138 (16)	-5 (2)	71 (16)	-0 (10)
C(15)	180 (112)	28 (12)	153 (88)	8 (37)	79 (87)	13 (36)
C(16)	205 (156)	32 (16)	219 (174)	2 (52)	99 (137)	19 (32)
C(17)	198 (87)	50 (14)	162 (21)	-21 (9)	58 (19)	33 (8)
C(18)	326 (39)	45 (5)	161 (21)	-25 (9)	119 (25)	1 (8)
C(19)	118 (23)	32 (3)	146 (19)	-16 (7)	41 (18)	-2 (6)

culés sont donnés dans le Tableau 2. Les Tableaux 3 et 4 contiennent les coordonnées finales et les coefficients d'agitation thermique anisotrope.

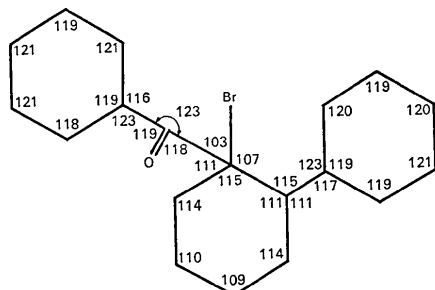


Fig. 4. Angles de valence en degrés.

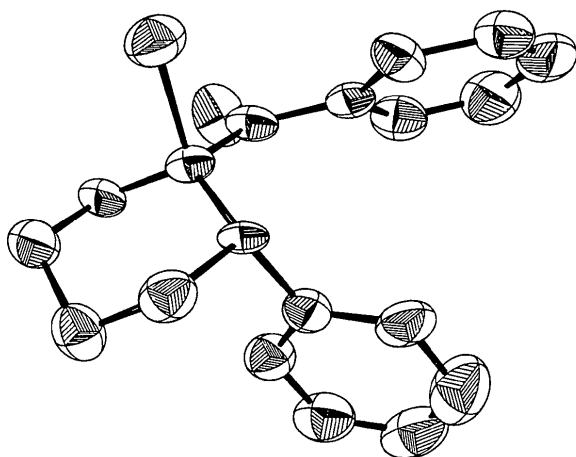


Fig. 5. Vue perspective de la molécule.

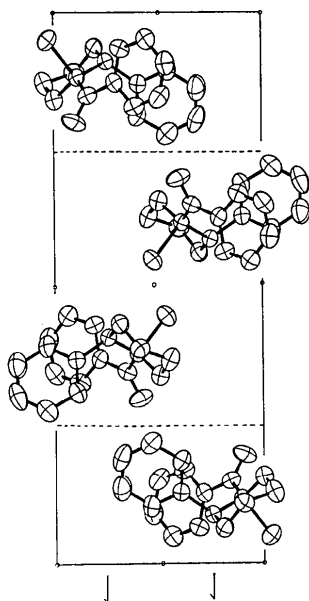


Fig. 6. Disposition des molécules dans la maille: projection parallèle à l'axe *a*.

Description de la molécule

La Fig. 1 est la projection composite de la densité électronique au niveau de chacun des atomes, projetée suivant l'axe *a*. Les courbes d'égale densité sont tracées tous les $e \cdot \text{Å}^{-3}$ à partir de $1 e \cdot \text{Å}^{-3}$ pour les atomes de carbone et d'oxygène. Seul, le contour extérieur de l'atome de brome a été tracé. La Fig. 2 est la projection composite de la série différence au niveau de chacun des atomes d'hydrogène, projetée suivant l'axe *a*. L'espacement des courbes est de $0,1 e \cdot \text{Å}^{-3}$.

Les distances interatomiques et les angles de valence sont donnés sur les Fig. 3 et 4. L'écart-type moyen est de $0,02 \text{ Å}$ pour les distances et de 1° pour les angles. L'écart-type moyen pour les distances C-H est de $0,2 \text{ Å}$. La longueur moyenne des liaisons C-C dans les groupements phényle est de $1,38 \text{ Å}$ et de $1,52 \text{ Å}$ pour le cyclohexane. La longueur moyenne des liaisons C-H est 1 Å .

Tableau 5. Plans moyens

Cosinus directeurs des plans moyens calculés dans le système d'axes orthonormé.

Plan 1 comprenant les atomes C(1), C(2), C(3), C(4), (5) et C(6):

$$-0,2143x + 0,7916y - 0,5723z - 2,3135 = 0$$

Plan 2 comprenant les atomes C(2), C(3), C(5) et C(6):

$$-0,4780x + 0,7074y - 0,5206z - 1,8986 = 0$$

Plan 3 comprenant les atomes C(8), C(9), C(10), C(11), C(12) et C(13):

$$-0,7816x - 0,0305y - 0,6231z + 1,8436 = 0$$

Plan 4 comprenant les atomes C(14), C(15), C(16), C(17), C(18) et C(19):

$$-0,9186x - 0,3816y - 0,1023z + 1,7604 = 0$$

Distances des atomes aux plans moyens.

	Cyclohexane		Phenyl			
	Plan 1	Plan 2	Plan 3	Plan 4		
C(1)	-0,15	-0,52	C(8)	0,00	C(14)	0,01
C(2)	0,16	-0,02	C(9)	0,00	C(15)	-0,01
C(3)	-0,23	0,02	C(10)	0,00	C(16)	0,00
C(4)	0,27	0,69	C(11)	0,00	C(17)	0,00
C(5)	-0,25	-0,02	C(12)	0,00	C(18)	0,00
C(6)	0,20	0,02	C(13)	0,00	C(19)	0,00

Le Tableau 5 donne les cosinus directeurs des plans moyens, calculés dans un système d'axe orthonormé, et les distances de certains atomes à ces plans. Le cycle cyclohexanique est en forme chaise, C(1) et C(4) se situant de part et d'autre du plan défini par C(2), C(3), C(5) et C(6). Le brome et le phényle portés respectivement par les atomes de carbone C(1) et C(2) sont tous deux en position *axiale*. Les deux cycles benzéniques, qui font entre eux un angle de $37,5^\circ$, viennent se placer en recouvrement (Fig. 5). Il semble raisonnable d'admettre que la disposition spatiale particulière des deux noyaux benzéniques constitue un facteur de stabilisation. Ceci pourrait compenser les fortes interactions 1-3 que présente la molécule.

La Fig. 6 est la projection selon l'axe *a* de l'édifice cristallin. Aucune distance n'est inférieure à la somme des rayons de van der Waals.

Les calculs ont été effectués au CIRCE à Orsay sur les ordinateurs IBM 360/75 et CDC 3600, en utilisant les principaux programmes suivants:

- pour les calculs préliminaires, *PHOTO* (Riche & Lanier, communication particulière).
- pour les calculs de facteur de structure et d'affinement: une modification de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962),
- pour les calculs de distances, angles et plans moyens, la série de programmes NRC de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966),
- pour les Fig. 5 et 6 le programme *ORTEP* de Johnson (1965).

Les auteurs remercient M. P. Angibeaud de leur avoir fourni le sujet de ce travail.

References

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM 360 system. *World List of Crystallographic Computer Programs*, 2nd ed. Appendix, p. 52.
- ANGIBEAUD, P., RIVIÈRE, H. & TCHOUBAR, B. (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr.* 7, 2937.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A., (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge Tennessee.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-TM3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- PHILLIPS, D. C. (1954). *Acta Cryst.* 7, 746.

Acta Cryst. (1972). B28, 1852

The Crystal Structure of Potassium (-)₅₄₆-Trimethylenediaminetetra-acetatocobaltate(III) Dihydrate

BY RUMIKA NAGAO, FUMIYUKI MARUMO AND YOSHIHIKO SAITO

Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Roppongi-7, Minato-ku, Tokyo 106, Japan

(Received 14 December 1971)

The crystal structure of potassium (-)₅₄₆-trimethylenediaminetetra-acetatocobaltate(III) dihydrate, (-)₅₄₆-K{Co[(OOCCH₂)₂N(CH₂)₃N(CH₂COO)₂]}·2H₂O, has been determined and refined on the basis of three-dimensional intensity data collected on a diffractometer using Mo K α radiation. The crystals are orthorhombic, space group *B*2₂2, with cell dimensions: *a* = 10·984, *b* = 16·638, *c* = 8·851 Å, and *Z* = 4. The structure was refined by the anisotropic, block-diagonal, least-squares method to an *R* value of 0·098 for 888 observed reflexions. The ligand functions as a sexidentate. The cobalt atom is bonded octahedrally to the two nitrogen atoms and to one oxygen atom from each of the four carboxylate groups of the ligand. The central six-membered trimethylenediaminecobalt ring takes a twist-boat form. The complex anion has a twofold axis of rotation through the central methylene carbon atom of the six-membered ring and the cobalt atom. The absolute configuration of the complex anion can be designated as skew chelate pairs, *AAA*.

Introduction

Cobalt(III) and chromium(III) complexes with trimethylenediaminetetra-acetic acid, H₄(trdta), have been synthesized and the quadrivalent ligand has been shown to act as a sexidentate in both cases (Tanaka & Ogino, 1964; Weyh & Hamm, 1968). Recently potassium trimethylenediaminetetra-acetatocobaltate(III) dihydrate, K[Co(trdta)]·2H₂O, was found to resolve spontaneously. The absolute configuration of (-)₅₄₆-[Co(trdta)]⁻ was determined by the measurement of its optical properties and the conformation of the central six-membered chelate ring was deduced from the proton nuclear magnetic resonance spectrum. In the present paper the crystal structure of (-)₅₄₆-K[Co(trdta)]·2H₂O is reported.

Experimental

Reddish-violet crystals of potassium (-)₅₄₆-trimethylenediaminetetra-acetatocobaltate(III) dihydrate, (-)₅₄₆-K[Co(trdta)]·2H₂O, were kindly supplied by Professor H. Ogino of Tohoku University. They were recrystallized from an aqueous solution containing alcohol. The cell dimensions were obtained from zero-level Weissenberg photographs. The crystal data are:

C₁₁H₁₈N₂O₁₀CoK, M.W. 436·31
 Orthorhombic; *a* = 10·984 ± 0·004,
b = 16·638 ± 0·004,
c = 8·851 ± 0·003 Å
U = 1617·6 Å³; *D_m* = 1·81 g·cm⁻³, *Z* = 4, *D_x* = 1·79 g·cm⁻³