

Structures Cristallines et Moléculaires des Composés d'Addition du Chlorure d'Aluminium et des Chlorures d'*ortho*-, de *méta*- et de *para*-Toluyle

PAR B. CHEVRIER, J.-M. LE CARPENTIER ET R. WEISS

Institut de Chimie,* Université Louis Pasteur, B.P. 296/R8, 67-Strasbourg, France

(Reçu le 22 mars 1972)

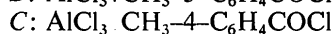
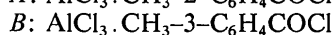
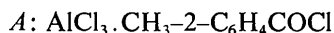
o-, *m*-, *p*-Toluoyl chlorides form, with aluminum chloride, the molecular addition compounds $\text{AlCl}_3 \cdot o\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ (*A*), $\text{AlCl}_3 \cdot m\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ (*B*) and $\text{AlCl}_3 \cdot p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ (*C*). Their crystal and molecular structures have been determined using the intensities of 1226 (*A*), 1230 (*B*) and 2671 (*C*) independent, statistically significant reflexions collected with a counter diffractometer. The compounds *A* and *B* crystallize in the monoclinic space groups $P2_1/c$ with unit-cell dimensions $a=9.451$, $b=10.756$, $c=13.483$ Å, $\beta=115.00^\circ$ and $P2_1/m$ with unit-cell dimensions $a=10.123$, $b=7.398$, $c=8.731$ Å, $\beta=109.98^\circ$ respectively; the compound *C* crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ in a cell of dimensions $a=7.511$, $b=9.825$, $c=9.706$ Å, $\alpha=107.05$, $\beta=113.86$, $\gamma=90.47^\circ$. The structures, including hydrogen atoms, were solved using Patterson and Fourier methods and refined by full-matrix least-squares methods to conventional unweighted R_1 indices of 0.045 (*A*), 0.043 (*B*), 0.039 (*C*) and weighted R_2 indices of 0.054 (*A*), 0.057 (*B*), 0.058 (*C*). The adducts are composed of AlCl_3 groups coordinated with the oxygen of the *o*-, *m*- and *p*-toluoyl chloride groups.

Introduction

La présence de deux groupements fonctionnels dans les halogénures d'acide R-COX, un groupement carbonyle donneur et un atome d'halogène ionisable, suggère l'existence de deux types de composés d'addition avec les acides de Lewis MX_n , les composés d'addition moléculaire $\text{R-CXO} \rightarrow \text{MX}_n$ et les composés ioniques $[\text{R-CO}]^+[\text{MX}_{n+1}]^-$.

Des variétés stables de ces deux types de composés ont été mises en évidence par la spectroscopie infrarouge (Susz & Cassimatis, 1961; Susz & Wuhrmann, 1957; Cooke, Susz & Herschmann, 1954), la résonance magnétique nucléaire (Olah, Kuhn, Tolgyesi & Baker, 1962; Olah, Tolgyesi, Kuhn, Moffatt, Bastien & Baker, 1963), et la diffraction des rayons X (Rasmussen & Broch, 1966; Boer, 1968; Le Carpentier & Weiss, 1972; Chevrier, Le Carpentier & Weiss, 1972).

Cette étude rend compte des structures cristallines et moléculaires des composés d'addition du chlorure d'aluminium avec les chlorures d'*o*-, de *m*- et de *p*-toluyle.



Préparations et données cristallographiques

Les composés sont très sensibles à l'action de l'humidité atmosphérique; pour l'éviter, toutes les manipulations ont été réalisées dans une boîte à gants (modèle V.A.C.) dont l'atmosphère, desséchée par une circulation continue d'azote sur tamis moléculaire, permet d'obtenir moins d'un p.p.m. d'eau.

Le composé *A* a été obtenu à partir de chlorure d'aluminium finement pulvérisé et de chlorure d'ortho-toluyle, et en utilisant le tétrachlorure de carbone comme solvant conformément à la méthode décrite par Susz & Cassimatis (1961). La réaction est immédiate et le composé précipite après un lent refroidissement. Nous avons opéré dans les mêmes conditions pour isoler les composés d'addition *B* et *C*. Mais c'est en prenant comme solvant un mélange 1:1 de chloroforme et de chlorure de thionyle que nous sommes parvenus à isoler ces trois composés sous forme de petits cristaux incolores, directement utilisables pour la diffraction des rayons X. A l'abri de l'humidité, tous ces composés d'addition se conservent bien à température ordinaire. Ils fument en présence d'air humide et réagissent avec l'eau en dégageant de l'acide chlorhydrique.

L'exploration de l'espace réciproque a été effectuée par la méthode photographique sur une chambre de précession. A cet effet, un échantillon monocristallin a été scellé dans un capillaire en verre de Lindemann. La maille élémentaire des composés *A* et *B* présente la symétrie monoclinique. Le composé *C* cristallise dans le système triclinique; une réduction de Delaunay (1933) n'a pas révélé de relation entre les paramètres permettant de supposer une symétrie supérieure pour ce dernier composé. Les données cristallographiques essentielles sont indiquées dans le Tableau 1. Les groupes d'espace $P2_1/m$ et $P\bar{1}$ ont été confirmés ultérieurement par la détermination des structures.

Enregistrement des intensités

L'enregistrement des intensités a été effectué au moyen d'un diffractomètre linéaire Pailred pour le composé *A*. L'axe [010] du cristal a été amené en coïncidence avec l'axe ω de l'appareil. La radiation utilisée était

* Laboratoire de Cristallographie associé au C.N.R.S.

Tableau 1. *Données cristallographiques*

Composé A

Groupe d'espace: $P2_1/c$ Maille: $a = 9,451 \pm 0,007 \text{ \AA}$ $b = 10,756 \pm 0,009$ $c = 13,483 \pm 0,012$ $\beta = 115,00 \pm 0,15^\circ$ Volume: $V = 1241 \text{ \AA}^3$ $Z = 4; d_c = 1,54 \text{ g.cm}^{-3}$

Composé B

Groupe d'espace: $P2_1/m$ Maille: $a = 10,123 \pm 0,012 \text{ \AA}$ $b = 7,398 \pm 0,006$ $c = 8,731 \pm 0,009$ $\beta = 109,98 \pm 0,08^\circ$ Volume: $V = 615 \text{ \AA}^3$ $Z = 2; d_c = 1,54 \text{ g.cm}^{-3}$

Composé C

Groupe d'espace: PT Maille: $a = 7,511 \pm 0,003 \text{ \AA}$ $b = 9,825 \pm 0,006$ $c = 9,706 \pm 0,006$ Volume: $V = 619 \text{ \AA}^3$ $Z = 2; d_c = 1,54 \text{ g.cm}^{-3}$ $\alpha = 107,05 \pm 0,06^\circ$ $\beta = 113,86 \pm 0,06$ $\gamma = 90,47 \pm 0,06$

celle du molybdène monochromatisée par le plan réflecteur (111) d'une lame de silicium [$\lambda(K\alpha \text{ Mo}) = 0,71069 \text{ \AA}$]. Le compteur à scintillation présentait une ouverture de 2° et une élévation inférieure à 55° . Les intensités ont été mesurées avec une vitesse de balayage de $2,5^\circ$ par minute, le temps de comptage du fond continu a été choisi égal à 20 sec en début et en fin de mesure de chaque intensité.

Les intensités diffractées par les composés B et C ont été enregistrées dans les mêmes conditions expérimentales au moyen d'un diffractomètre automatique Picker et en utilisant le rayonnement du molybdène monochromatisé par une lame de graphite [$\lambda(K\alpha_1 \text{ Mo}) = 0,70926 \text{ \AA}$]. L'espace réciproque a été exploré entre 2 et 60° en 2θ . La mesure périodique de trois réflexions ($B = 500, 040, 005$; $C = 500, 050, 005$) a permis de contrôler l'enregistrement et de vérifier la stabilité des composés au cours de l'étude diffractométrique.

Les réflexions dont les intensités répondent au critère $\sigma(I)/I < 0,40$ (Mathern & Weiss, 1971) ont été retenues pour la détermination des structures, soit respectivement 1226, 1230 et 2671 réflexions indépendantes pour les trois composés A, B et C.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous n'avons pas tenu compte des effets de l'absorption; cependant le coefficient d'absorption linéaire pour le rayonnement du molybdène $\mu = 9,8 \text{ cm}^{-1}$ et les dimensions des cristaux ($A: 0,37 \times 0,45 \times 0,98 \text{ mm}$; $B: 0,35 \times 0,40 \times 0,50 \text{ mm}$; $C: 0,35 \times 0,42 \times 0,55 \text{ mm}$) suggèrent de faibles variations du facteur d'absorption comprises entre 1,3 et 1,4.

Détermination et affinement des structures

Les pics des fonctions de Patterson tridimensionnelles définissent autour de l'origine une configuration tétra-

édrique. En tenant compte, pour les composés A et B, de la ligne et du plan de Harker, nous avons calculé les coordonnées approximatives des atomes de chlore, d'oxygène et d'aluminium donnant lieu au tétraèdre de coordination AlCl_3O . Dans le cas du composé C, nous avons déterminé la position générale ($2x, 2y, 2z$) de ce tétraèdre dans la fonction de Patterson, en tenant compte de son orientation et de sa géométrie autour de l'origine.

Le signe des facteurs de structure observés a été obtenu en introduisant les coordonnées de ces atomes dans un calcul de facteur de structure. Les facteurs de diffusion atomique f_{0j} utilisés sont ceux indiqués sous forme tabulaire en fonction de $\sin \theta/\lambda$ et dérivant de calculs de fonctions d'onde de Dirac-Slater (Cromer & Waber, 1965). Des corrections de dispersion anormale ont été appliquées aux atomes d'aluminium et de chlore (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962). Une série de Fourier de la densité électronique nous a permis de déterminer la position de l'atome de chlore ainsi que celle de tous les atomes de carbone appartenant aux chlorures d'*o*-, de *m*- et de *p*-toluyle.

Un affinement par moindres carrés a été réalisé à l'aide du programme SFLS-5 (Prewitt, 1966). La fonction minimisée est $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, où F_o et F_c sont les facteurs de structure observés et calculés et w une pondération définie par Corfield, Doedens & Ibers (1967). Après cinq cycles d'affinement des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique anisotrope, les facteurs de reliabilité $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ont comme valeurs 0,05 (A), 0,07 (B) et 0,04 (C).

Nous avons alors calculé une série de Fourier où les valeurs de $F_o - F_c$ ont été utilisées comme coefficients. Cette fonction différence de la densité électronique nous a permis de caractériser la position des atomes d'hydrogène des cycles benzéniques et des groupements méthyles. Aucun résidu de densité supérieure à $0,5 \text{ e. \AA}^{-3}$ n'a été observé.

L'affinement par moindres carrés a été poursuivi en introduisant les atomes d'hydrogène dans le calcul; nous n'avons affiné que leurs coordonnées tout en leur affectant un facteur d'agitation thermique isotrope $B_H = 1,6B_C - 2,0$ (Goldstein, Seff & Trueblood, 1968), où B_C représente le facteur d'agitation thermique isotrope de l'atome de carbone lié à l'hydrogène H. Nous avons en outre exclu de l'affinement toute réflexion ne répondant pas au critère $\Delta F < 6\sigma(F_o)$. Après quatre cycles, tous les déplacements sur les paramètres atomiques sont inférieurs au vingtième de leurs écarts-type correspondants.

Les facteurs de reliabilité R_1 et $R_2 = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ portant, d'une part sur l'ensemble des N réflexions mesurées et, d'autre part sur les N' réflexions intervenant dans l'affinement ont comme valeurs:

Composé A:

$N = 1226$	$R_1 = 0,046$	$R_2 = 0,055$
$N' = 1224$	$R_1 = 0,045$	$R_2 = 0,054$

Composé B:

$$N = 1230 \quad R_1 = 0,054 \quad R_2 = 0,083$$

$$N' = 1191 \quad R_1 = 0,043 \quad R_2 = 0,057$$

Composé C:

$$N = 2671 \quad R_1 = 0,042 \quad R_2 = 0,076$$

$$N' = 2653 \quad R_1 = 0,039 \quad R_2 = 0,058$$

Les coordonnées atomiques sont indiquées dans le Tableau 2. Le Tableau 3 rend compte des coefficients de l'agitation thermique anisotrope suivant l'expression $T = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ ainsi que des facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents B_{eq} exprimés en Å^2 et calculés au moyen des β_{ij} . Les écarts-type sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses et portent sur les derniers chiffres significatifs des grandeurs auxquelles ils se rapportent.

Tableau 2. Coordonnées atomiques

(a) Coordonnées atomiques du composé $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3-2-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$

	X	Y	Z
Al	-0,28398 (17)	0,57827 (14)	0,46535 (11)
Cl(1)	-0,44931 (18)	0,68736 (14)	0,48946 (14)
Cl(2)	-0,36497 (17)	0,48195 (14)	0,31675 (11)
Cl(3)	-0,14669 (17)	0,46585 (11)	0,59918 (10)
Cl(4)	-0,23174 (19)	0,78924 (15)	0,27943 (11)
O	-0,14050 (39)	0,69285 (31)	0,46759 (26)
C(1)	-0,10363 (59)	0,76917 (45)	0,41430 (37)
C(2)	0,03834 (54)	0,84109 (40)	0,45775 (37)
C(3)	0,13537 (58)	0,83760 (43)	0,57056 (39)
C(4)	0,27352 (69)	0,90408 (53)	0,60637 (53)
C(5)	0,31250 (82)	0,97116 (63)	0,53583 (66)
C(6)	0,21812 (82)	0,97653 (59)	0,42589 (62)
C(7)	0,08007 (74)	0,91080 (49)	0,38679 (48)
C(8)	0,09843 (80)	0,76997 (59)	0,65611 (47)
H(4)	0,3457 (84)	0,9142 (63)	0,6859 (56)
H(5)	0,4086 (99)	1,0160 (69)	0,5674 (57)
H(6)	0,2341 (89)	1,0200 (69)	0,3722 (58)
H(7)	0,0137 (81)	0,9027 (62)	0,3080 (54)
H(8a)	0,0928 (86)	0,6934 (71)	0,6415 (55)
H(8b)	-0,0071 (87)	0,7942 (63)	0,6590 (54)
H(8c)	0,1621 (90)	0,7909 (67)	0,7180 (60)

(b) Coordonnées atomiques du composé $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3-3-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$

	X	Y	Z
Al	0,33841 (13)	0,25000 (0)	0,01246 (15)
Cl(1)	0,23260 (12)	0,01541 (16)	0,03819 (14)
Cl(2)	0,39469 (14)	0,25000 (0)	-0,19754 (15)
Cl(3)	0,43678 (14)	0,25000 (0)	0,42835 (16)
O	0,50931 (32)	0,25000 (0)	0,17755 (36)
C(1)	0,55504 (44)	0,25000 (0)	0,32772 (50)
C(2)	0,70326 (43)	0,25000 (0)	0,42241 (51)
C(3)	0,79825 (47)	0,25000 (0)	0,33598 (56)
C(4)	0,93892 (47)	0,25000 (0)	0,41770 (61)
C(5)	0,98387 (57)	0,25000 (0)	0,58690 (75)
C(6)	0,89363 (60)	0,25000 (0)	0,67347 (65)
C(7)	0,75283 (55)	0,25000 (0)	0,59115 (58)
C(8)	1,04128 (64)	0,25000 (0)	0,32577 (104)
H(3)	0,7607 (76)	0,2500 (0)	0,2200 (101)
H(5)	1,0746 (84)	0,2500 (0)	0,6463 (99)
H(6)	0,9478 (78)	0,2500 (0)	0,8118 (100)
H(7)	0,6745 (87)	0,2500 (0)	0,6418 (98)
H(8a)	0,9867 (107)	0,2500 (0)	0,2126 (121)
H(8b)	1,0897 (52)	0,1616 (88)	0,3504 (70)

Tableau 2 (suite)

(c) Coordonnées atomiques du composé $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3-4-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$

	X	Y	Z
Al	0,48153 (9)	0,26967 (6)	0,60495 (6)
Cl(1)	0,37913 (8)	0,14404 (6)	0,36452 (5)
Cl(2)	0,38694 (11)	0,47232 (6)	0,64253 (8)
Cl(3)	0,78694 (9)	0,27698 (7)	0,73512 (7)
Cl(4)	0,40671 (11)	0,31300 (6)	0,95609 (7)
O	0,36022 (25)	0,16391 (15)	0,67760 (19)
C(1)	0,33478 (28)	0,15990 (19)	0,79446 (23)
C(2)	0,24950 (25)	0,03188 (18)	0,79999 (21)
C(3)	0,23835 (31)	0,02362 (22)	0,93755 (24)
C(4)	0,16552 (33)	-0,10566 (24)	0,93779 (27)
C(5)	0,09934 (29)	-0,22670 (21)	0,80198 (27)
C(6)	0,10963 (31)	-0,21693 (22)	0,66586 (26)
C(7)	0,18360 (29)	-0,08948 (21)	0,66304 (23)
C(8)	0,01607 (47)	-0,36520 (30)	0,80512 (39)
H(3)	0,2885 (53)	0,1140 (39)	1,0466 (44)
H(4)	0,1693 (53)	-0,1124 (39)	1,0309 (46)
H(6)	0,0567 (52)	-0,3044 (41)	0,5745 (45)
H(7)	0,1826 (50)	-0,0889 (37)	0,5687 (42)
H(8a)	0,0128 (64)	-0,4386 (52)	0,7289 (55)
H(8b)	-0,1057 (67)	-0,3699 (48)	0,7664 (54)
H(8c)	0,1006 (61)	-0,3890 (46)	0,9110 (51)

Les valeurs des facteurs de structure observés et calculés (Tableau 4) peuvent être obtenus en s'adressant à notre laboratoire.

Description et discussion des structures

Les composés d'addition *A*, *B* et *C* sont des composés de type 'donneur-accepteur'; la liaison entre le chlorure d'aluminium et les chlorures d'*o*-, de *m*- et de *p*-toluyle est assurée par l'atome d'oxygène.

La Fig. 1 représente la géométrie des molécules. Les longueurs des liaisons et les angles de valence sont donnés dans le Tableau 5.

L'atome d'aluminium est entouré tétraédriquement par trois atomes de chlore et un atome d'oxygène. La comparaison de la valeur moyenne des angles Cl-Al-Cl (*A*: 114,2; *B*: 112,9; *C*: 113,6°) et Cl-Al-O (*A*: 104,0; *B*: 105,7; *C*: 104,9°) montre clairement que les tétraèdres de coordination sont déformés. La déformation du tétraèdre de coordination AlCl_3O a deux origines:

- premièrement, la différence de volume occupé par les atomes d'oxygène et de chlore (rayons de van der Waals: O, 1,40 Å; Cl, 1,80 Å) entraînant le rabattement des atomes de chlore sur l'atome d'oxygène;

- deuxièmement, l'interaction stérique de l'atome de chlore du groupement -COCl du chlorure d'acide avec un ou plusieurs des atomes de chlore du tétraèdre de coordination AlCl_3O dont résulte une différence significative des angles Cl-Al-O. Ainsi, pour le composé *A*, l'angle Cl(2)-Al-O de 108,62 (0,11)° s'écarte des angles Cl(1)-Al-O (102,57°) et Cl(3)-Al-O (100,94°) en raison de l'interaction des atomes Cl(2) et Cl(4) distants de 3,64 Å donc en contact de van der Waals.

Dans ces composés d'addition, l'atome d'oxygène intervient comme atome donneur en fournissant un

doublet d'électrons pour combler la lacune électronique de l'atome d'aluminium. Les distances Al-O déterminées dans ces composés ne sont pas significativement différentes (*A*: 1,824 Å; *B*: 1,835 Å; *C*: 1,829 Å) et sont comparables à celles observées dans les composés $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$: 1,819 (5) Å (Rasmussen & Broch, 1966) et $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$: 1,847 (6) Å (Le Carpentier & Weiss, 1972). Ces valeurs restent également très voisines de celles rencontrées dans les composés minéraux de l'aluminium tétravalent: $1,80 \pm 0,02$ Å dans $\text{CH}_3\text{SiOAlBr}_2$ (Bonamico Dessy & Ercolani, 1966).

L'angle Al-O-C de $138,27(0,12)^\circ$ dans le composé *B* est significativement différent des angles correspondants dans les composés *A* ($146,20^\circ$) et *C* ($144,55^\circ$).

Cette différence angulaire relève probablement ici de contraintes stériques dues à l'empilement moléculaire dans le motif cristallin. Cet angle vaut $141,7^\circ$ dans le composé $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ et $141,6^\circ$ dans le composé $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$.

La distance moyenne des six liaisons C-C relatives au cycle benzénique (*A*: 1,384 Å; *B*: 1,380 Å; *C*: 1,387 Å) ne diffère pas de façon significative de la valeur de 1,395 Å trouvée dans les composés aromatiques (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962).

Les molécules du composé *B* admettent les plans $y = \frac{1}{4}$ et $y = \frac{3}{4}$ comme plans de symétrie: seuls les atomes de chlore Cl(1) et Cl(1') ainsi que les atomes d'hydrogène H(8*b*) et H(8*b*') sont situés de part et

Tableau 3. Coefficients de l'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$) et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents des atomes

(a) Le composé $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Al	1250 (23)	1041 (14)	682 (11)	-37 (15)	353 (13)	-32 (10)	4,24
Cl(1)	1894 (28)	1375 (16)	1635 (17)	230 (17)	1006 (19)	-80 (14)	6,90
Cl(2)	1977 (28)	1545 (17)	781 (11)	-48 (17)	179 (13)	-303 (11)	6,38
Cl(3)	2100 (27)	1077 (13)	782 (11)	8 (15)	377 (13)	120 (9)	5,52
Cl(4)	2359 (31)	1669 (19)	668 (10)	-290 (19)	74 (13)	200 (11)	6,90
O	1444 (57)	1155 (36)	672 (24)	-102 (37)	335 (31)	101 (25)	4,65
C(1)	1459 (92)	952 (48)	581 (36)	292 (54)	314 (48)	-16 (35)	4,17
C(2)	1317 (82)	806 (43)	709 (38)	95 (48)	552 (48)	-94 (33)	3,74
C(3)	1322 (85)	902 (47)	737 (41)	215 (52)	420 (49)	-77 (35)	4,15
C(4)	1593 (100)	1219 (61)	1034 (52)	-166 (66)	487 (59)	-97 (49)	5,59
C(5)	1805 (118)	1380 (70)	1426 (75)	-139 (72)	798 (84)	-38 (60)	6,59
C(6)	2138 (126)	1313 (71)	1404 (74)	-61 (78)	1126 (85)	210 (57)	6,36
C(7)	2070 (109)	1070 (53)	820 (43)	117 (68)	704 (59)	34 (44)	5,09
C(8)	1936 (116)	1216 (61)	673 (42)	-172 (73)	269 (58)	-46 (46)	5,43

(b) Le composé $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{-3-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Al	781 (14)	2642 (36)	1079 (19)	0	249 (12)	0	3,89
Cl(1)	1735 (16)	2950 (29)	2276 (20)	-654 (16)	700 (14)	-255 (19)	6,27
Cl(2)	1237 (17)	5556 (63)	1186 (18)	0	536 (14)	0	6,51
Cl(3)	1005 (14)	5971 (66)	1491 (20)	0	642 (14)	0	6,72
O	896 (34)	3241 (93)	1052 (42)	0	200 (31)	0	4,49
C(1)	868 (47)	2244 (102)	1032 (55)	0	322 (41)	0	3,61
C(2)	852 (44)	1863 (93)	1153 (58)	0	263 (42)	0	3,48
C(3)	875 (48)	2042 (100)	1309 (65)	0	350 (48)	0	3,73
C(4)	825 (47)	1945 (102)	1705 (80)	0	253 (50)	0	4,07
C(5)	882 (56)	3291 (156)	1785 (91)	0	-143 (59)	0	5,53
C(6)	1256 (69)	3994 (181)	1139 (70)	0	-183 (56)	0	5,93
C(7)	1213 (64)	2837 (134)	1115 (64)	0	200 (51)	0	4,70
C(8)	861 (60)	3511 (184)	2856 (140)	0	673 (74)	0	6,09

(c) Le composé $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{-4-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Al	2686 (15)	988 (6)	1248 (8)	-57 (7)	911 (8)	305 (5)	3,91
Cl(1)	2844 (14)	1597 (7)	1210 (7)	328 (7)	810 (7)	207 (5)	4,92
Cl(2)	4924 (23)	1072 (6)	2067 (11)	487 (9)	1702 (13)	418 (6)	6,02
Cl(3)	2785 (15)	1833 (9)	1771 (9)	-303 (8)	455 (9)	675 (7)	5,82
Cl(4)	4678 (21)	1069 (6)	1641 (9)	-374 (8)	1308 (11)	64 (5)	5,88
O	3693 (44)	1189 (17)	1773 (24)	-58 (21)	1597 (28)	400 (16)	4,98
C(1)	2265 (42)	1012 (20)	1360 (26)	73 (22)	834 (27)	311 (18)	3,82
C(2)	2011 (38)	1008 (19)	1280 (24)	178 (21)	837 (25)	373 (17)	3,48
C(3)	2697 (48)	1244 (24)	1303 (26)	146 (26)	967 (30)	401 (20)	4,20
C(4)	2803 (52)	1390 (26)	1545 (31)	267 (28)	1124 (33)	669 (23)	4,45
C(5)	2172 (42)	1154 (23)	1778 (31)	177 (24)	863 (30)	637 (22)	4,19
C(6)	2556 (49)	1084 (22)	1577 (31)	-16 (25)	937 (32)	285 (21)	4,35
C(7)	2338 (43)	1143 (21)	1295 (26)	119 (23)	923 (28)	316 (19)	3,89
C(8)	3496 (71)	1389 (31)	2439 (52)	-163 (39)	1161 (51)	864 (32)	5,92

d'autre du plan de la molécule; les plans moléculaires sont distants de 3,70 Å ($b/2$). Dans le cas des composés A et C, où tous les atomes occupent des positions

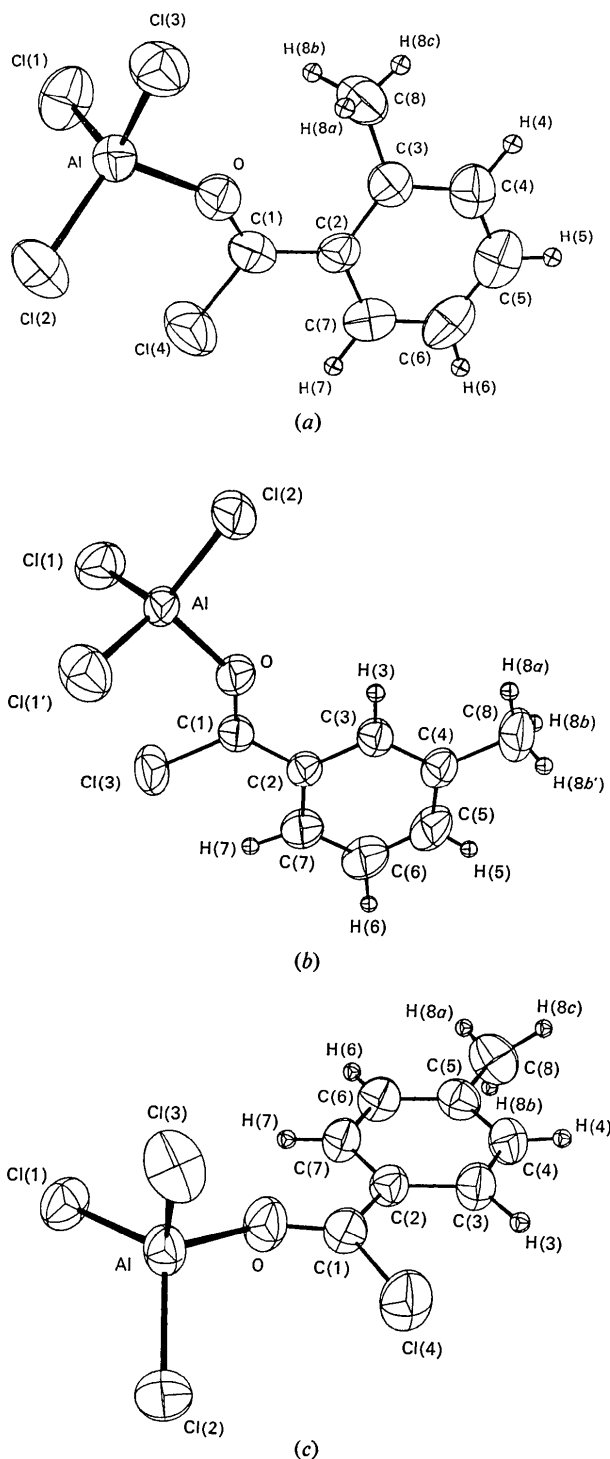


Fig. 1. (a) Structure moléculaire du composé $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$. (b) Structure moléculaire du composé $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{-3-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ (c) Structure moléculaire du composé $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{-4-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$.

Tableau 5. Longueurs et angles de liaison

(a) Longueurs (Å) et angles de liaison (°) dans le composé d'addition moléculaire $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$

Al—Cl(1)	2,087 (2)	Cl(1)—Al—Cl(2)	115,65 (0,07)
Al—Cl(2)	2,093 (2)	Cl(1)—Al—Cl(3)	114,89 (0,07)
Al—Cl(3)	2,104 (1)	Cl(2)—Al—Cl(3)	112,34 (0,06)
Al—O	1,824 (4)	Cl(1)—Al—O	102,57 (0,11)
		Cl(2)—Al—O	108,62 (0,11)
		Cl(3)—Al—O	100,94 (0,11)
C(4)—H(4)	1,00 (6)	C(3)—C(4)—H(4)	122,8 (3,1)
C(5)—H(5)	0,95 (8)	C(4)—C(5)—H(5)	116,2 (3,4)
C(6)—H(6)	0,92 (8)	C(5)—C(4)—H(4)	115,2 (3,1)
C(7)—H(7)	0,98 (6)	C(5)—C(6)—H(6)	128,2 (3,3)
C(8)—H(8a)	0,84 (7)	C(6)—C(5)—H(5)	121,5 (3,4)
C(8)—H(8b)	1,04 (8)	C(6)—C(7)—H(7)	121,8 (3,0)
C(8)—H(8c)	0,82 (6)	C(7)—C(6)—H(6)	113,7 (3,3)
C(1)—O	1,235 (6)	C(2)—C(7)—H(7)	117,1 (2,9)
C(1)—Cl(4)	1,721 (4)	C(3)—C(8)—H(8a)	107,5 (2,9)
C(1)—C(2)	1,442 (6)	C(3)—C(8)—H(8b)	115,8 (2,8)
C(2)—C(3)	1,407 (6)	C(3)—C(8)—H(8c)	109,3 (3,0)
C(3)—C(4)	1,385 (7)		
C(4)—C(5)	1,363 (11)	Al—O—C(1)	146,20 (0,22)
C(5)—C(6)	1,371 (10)	O—C(1)—Cl(4)	116,95 (0,18)
C(6)—C(7)	1,379 (9)	O—C(1)—C(2)	124,32 (0,30)
C(7)—C(2)	1,398 (9)		
C(8)—C(3)	1,525 (9)		

Cl(4)—C(1)—C(2)	118,73 (0,20)
C(1)—C(2)—C(3)	119,66 (0,31)
C(2)—C(3)—C(4)	116,83 (0,35)
C(3)—C(4)—C(5)	121,56 (0,41)
C(4)—C(5)—C(6)	122,19 (0,45)
C(5)—C(6)—C(7)	118,06 (0,44)
C(6)—C(7)—C(2)	120,60 (0,39)
C(7)—C(2)—C(3)	120,75 (0,35)
C(7)—C(2)—C(1)	119,57 (0,34)
C(8)—C(3)—C(2)	125,33 (0,35)
C(8)—C(3)—C(4)	117,82 (0,39)

(b) Longueurs (Å) et angles de liaison (°) dans le composé d'addition moléculaire $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{-3-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$

Al—Cl(1)	2,091 (1)	Cl(1)—Al—Cl(1')	112,16 (0,04)
Al—Cl(2)	2,098 (2)	Cl(1)—Al—Cl(2)	113,33 (0,04)
Al—O	1,835 (2)	Cl(1)—Al—O	107,21 (0,07)
		Cl(2)—Al—O	102,80 (0,07)
C(3)—H(3)	0,95 (8)	C(2)—C(3)—H(3)	118,1 (2,2)
C(5)—H(5)	0,89 (7)	C(4)—C(3)—H(3)	121,6 (2,3)
C(6)—H(6)	1,14 (8)	C(4)—C(5)—H(5)	121,2 (2,3)
C(7)—H(7)	1,03 (10)	C(5)—C(6)—H(6)	114,3 (2,3)
C(8)—H(8a)	0,95 (9)	C(6)—C(5)—H(5)	115,4 (2,4)
C(8)—H(8b)	0,80 (6)	C(6)—C(7)—H(7)	126,4 (2,4)
C(1)—O	1,232 (5)	C(7)—C(6)—H(6)	126,6 (2,3)
C(1)—Cl(3)	1,710 (5)	C(2)—C(7)—H(7)	113,8 (2,4)
C(1)—C(2)	1,445 (5)	C(4)—C(8)—H(8a)	106,9 (2,7)
C(2)—C(3)	1,411 (7)	C(4)—C(8)—H(8b)	108,9 (2,3)
C(3)—C(4)	1,357 (6)		
C(4)—C(5)	1,389 (8)	Al—O—C(1)	138,27 (0,12)
C(5)—C(6)	1,370 (9)	O—C(1)—Cl(3)	118,18 (0,11)
C(6)—C(7)	1,369 (7)	O—C(1)—C(2)	123,22 (0,18)
C(7)—C(2)	1,384 (6)		
C(8)—C(4)	1,512 (10)		

Cl(3)—C(1)—C(2)	118,61 (0,12)
C(1)—C(2)—C(3)	117,30 (0,18)
C(2)—C(3)—C(4)	120,24 (0,20)
C(3)—C(4)—C(5)	117,54 (0,23)
C(4)—C(5)—C(6)	123,27 (0,23)
C(5)—C(6)—C(7)	119,00 (0,24)
C(6)—C(7)—C(2)	119,72 (0,22)
C(7)—C(2)—C(3)	120,24 (0,21)
C(7)—C(2)—C(1)	122,46 (0,20)
C(8)—C(4)—C(3)	120,49 (0,26)
C(8)—C(4)—C(5)	121,97 (0,28)

Tableau 5 (suite)

(c) Longueurs (Å) et angles de liaison (°) dans le composé d'addition moléculaire $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3-4-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$

Al—Cl(1)	2,098 (1)	Cl(1)—Al—Cl(2)	114,38 (0,03)
Al—Cl(2)	2,100 (1)	Cl(1)—Al—Cl(3)	112,72 (0,03)
Al—Cl(3)	2,113 (1)	Cl(2)—Al—Cl(3)	113,73 (0,03)
Al—O	1,828 (2)	Cl(1)—Al—O	101,65 (0,05)
		Cl(2)—Al—O	106,94 (0,05)
		Cl(3)—Al—O	106,13 (0,05)
C(3)—H(3)	1,08 (3)	C(2)—C(3)—H(3)	122,8 (1,6)
C(4)—H(4)	0,91 (4)	C(3)—C(4)—H(4)	118,8 (1,7)
C(6)—H(6)	0,97 (3)	C(4)—C(3)—H(3)	117,7 (1,6)
C(7)—H(7)	0,91 (4)	C(5)—C(4)—H(4)	120,1 (1,7)
C(8)—H(8a)	0,86 (5)	C(5)—C(6)—H(6)	114,8 (1,7)
C(8)—H(8b)	0,83 (5)	C(6)—C(7)—H(7)	116,8 (1,6)
C(8)—H(8c)	1,06 (5)	C(7)—C(6)—H(6)	124,1 (1,7)
C(1)—O	1,235 (3)	C(2)—C(7)—H(7)	123,6 (1,6)
C(1)—Cl(4)	1,712 (1)	C(5)—C(8)—H(8a)	122,4 (1,9)
C(1)—C(2)	1,432 (3)	C(5)—C(8)—H(8b)	107,7 (1,9)
C(2)—C(3)	1,397 (3)	C(5)—C(8)—H(8c)	112,9 (1,8)
C(3)—C(4)	1,380 (3)		
C(4)—C(5)	1,393 (2)	Al—O—C(1)	144,55 (0,09)
C(5)—C(6)	1,385 (4)	O—C(1)—Cl(4)	118,53 (0,08)
C(6)—C(7)	1,378 (3)	O—C(1)—C(2)	122,41 (0,13)
C(7)—C(2)	1,401 (2)		
C(8)—C(5)	1,507 (4)		

Cl(4)—C(1)—C(2)	119,05 (0,08)
C(1)—C(2)—C(3)	122,29 (0,13)
C(2)—C(3)—C(4)	119,34 (0,14)
C(3)—C(4)—C(5)	120,91 (0,15)
C(4)—C(5)—C(6)	119,24 (0,15)
C(5)—C(6)—C(7)	120,97 (0,14)
C(6)—C(7)—C(2)	119,47 (0,13)
C(7)—C(2)—C(3)	120,06 (0,14)
C(7)—C(2)—C(1)	117,59 (0,13)
C(8)—C(5)—C(4)	119,54 (0,18)
C(8)—C(5)—C(6)	121,21 (0,18)

générales dans la maille cristalline, nous avons calculé l'équation du meilleur plan passant par les atomes des chlorures d'*ortho*- et de *para* toluyle suivant la méthode de Schomaker, Waser, Marsh & Bergman (1959). Dans le Tableau 6, nous indiquons la distance des atomes au plan moyen (i) passant par les atomes du cycle benzénique C(2)···C(7) et au plan moyen (ii) passant par les atomes Cl(4), O, C(1) et C(2). Les équations de ces plans, calculées dans le système d'axes trirectangles **a**, **c*** λ **a**, **c***, sont les suivantes:

Composé A:

$$(i) -0,5843x + 0,7986y + 0,1449z - 9,3508 = 0$$

$$(ii) -0,6398x + 0,7208y + 0,2666z - 9,4495 = 0$$

Composé C:

$$(i) 0,8733x - 0,3789y + 0,3064z - 1,6973 = 0$$

$$(ii) 0,8260x - 0,4127y + 0,3839z - 2,3491 = 0$$

L'examen du Tableau 6 montre clairement que les molécules formées par les chlorures d'*o*- et de *p*-toluyle ne sont pas planes. L'angle formé par les plans (i) et (ii) est égal à 8,9° pour le composé A et à 5,6° pour le composé C. On notera que dans les deux cas, les groupements méthyle et carbonyle sont situés de part et d'autre du plan formé par le noyau aromatique.

Dans le composé A, l'angle de valence C(2)—C(3)—C(8) est égal à 125,33 (0,35)° tandis que la valeur de

Tableau 6. Distances (Å) des atomes aux plans moyens

Les astérisques indiquent les atomes introduits dans le calcul du plan moyen.

	Composé A		Composé C	
	(i)	(ii)	(i)	(ii)
Cl(4)	0,1325	-0,0000*	0,0044	0,0001*
O	-0,2396	-0,0001*	0,2005	0,0011*
C(1)	-0,0594	0,0008*	0,0758	-0,0039*
C(2)	-0,0043*	-0,0002*	0,0032*	0,0011*
C(3)	0,0053*	0,1648	-0,0067*	0,1265
C(4)	-0,0039*	0,0923	0,0058*	0,2076
C(5)	-0,0028*	-0,1104	-0,0007*	0,1374
C(6)	0,0038*	-0,2570	-0,0015*	0,0022
C(7)	0,0021*	-0,2019	-0,0005*	-0,0675
C(8)	0,0648	0,4545	-0,0209	0,1952

l'angle qui lui est adjacent C(4)—C(3)—C(8) est de 117,82 (0,39)°. Cet écart à la valeur normale de 120° n'existe pas dans les composés B et C, et peut être attribué dans ce composé à l'interaction stérique intramoléculaire qu'entraîne la position du groupement

Tableau 7. Contacts interatomiques

(a) Contacts interatomiques dans le composé $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3-2-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$

Contacts intramoléculaires du type van der Waals (Å)

Cl(1)···Cl(2)	3,53	O···Cl(1)	3,05
Cl(1)···Cl(3)	3,53	O···Cl(2)	3,18
Cl(2)···Cl(3)	3,48	O···Cl(3)	3,03
Cl(4)···Cl(2)	3,64		

Contacts intermoléculaires inférieurs à 3,80 Å

Cl(1)···Cl(4)	3/010	3,57	C(2)···C(3)	2/021	3,77
Cl(2)···C(4)	3/111	3,61	C(3)···C(7)	2/021	3,57
Cl(2)···C(8)	2/011	3,61	C(3)···C(2)	2/021	3,77
Cl(2)···C(5)	3/111	3,75	C(4)···Cl(2)	3/110	3,61
Cl(3)···C(1)	2/011	3,51	C(4)···Cl(4)	2/021	3,73
Cl(3)···O	2/011	3,62	C(5)···C(1)	2/021	3,64
Cl(3)···C(2)	2/011	3,63	C(5)···Cl(2)	3/110	3,75
Cl(3)···C(8)	4/011	3,77	C(7)···C(3)	2/021	3,57
Cl(3)···C(7)	3/010	3,79	C(7)···C(8)	3/011	3,73
Cl(4)···Cl(1)	3/011	3,57	C(7)···C(8)	2/021	3,76
Cl(4)···C(4)	2/021	3,73	C(7)···Cl(3)	3/011	3,79
O···Cl(3)	2/011	3,62	C(8)···Cl(2)	2/011	3,61
C(1)···Cl(3)	2/011	3,51	C(8)···C(7)	3/010	3,73
C(1)···C(5)	2/021	3,64	C(8)···C(7)	2/021	3,76
C(2)···Cl(3)	2/011	3,63	C(8)···Cl(3)	4/001	3,77
C(2)···C(2)	2/021	3,76			

(b) Contacts interatomiques dans le composé $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3-3-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$

Contacts intramoléculaires du type van der Waals (Å)

Cl(1)···Cl(1')	3,47	O···Cl(1)	3,16
Cl(1)···Cl(2)	3,50	O···Cl(2)	3,07
Cl(3)···Cl(1)	3,75		

Contacts intermoléculaires inférieurs à 3,80 Å

Cl(1)···C(3)	2/100	3,73	C(5)···C(4)	2/211	3,78
Cl(1)···C(6)	2/101	3,74	C(6)···Cl(1)	2/101	3,74
Cl(1)···C(7)	2/101	3,74	C(6)···Cl(1)	3/101	3,74
Cl(2)···Cl(3)	1/001	3,43	C(6)···C(8)	2/202	3,75
Cl(3)···Cl(2)	1/001	3,43	C(6)···C(8)	2/211	3,75
Cl(3)···C(8)	1/100	3,79	C(7)···Cl(1)	2/101	3,74
C(3)···Cl(1)	2/100	3,73	C(7)···Cl(1)	3/101	3,74
C(3)···Cl(1)	3/100	3,73	C(8)···C(6)	2/201	3,75
C(4)···C(5)	2/201	3,78	C(8)···C(6)	2/211	3,75
C(4)···C(5)	2/211	3,78	C(8)···Cl(3)	1/100	3,79
C(5)···C(4)	2/201	3,78			

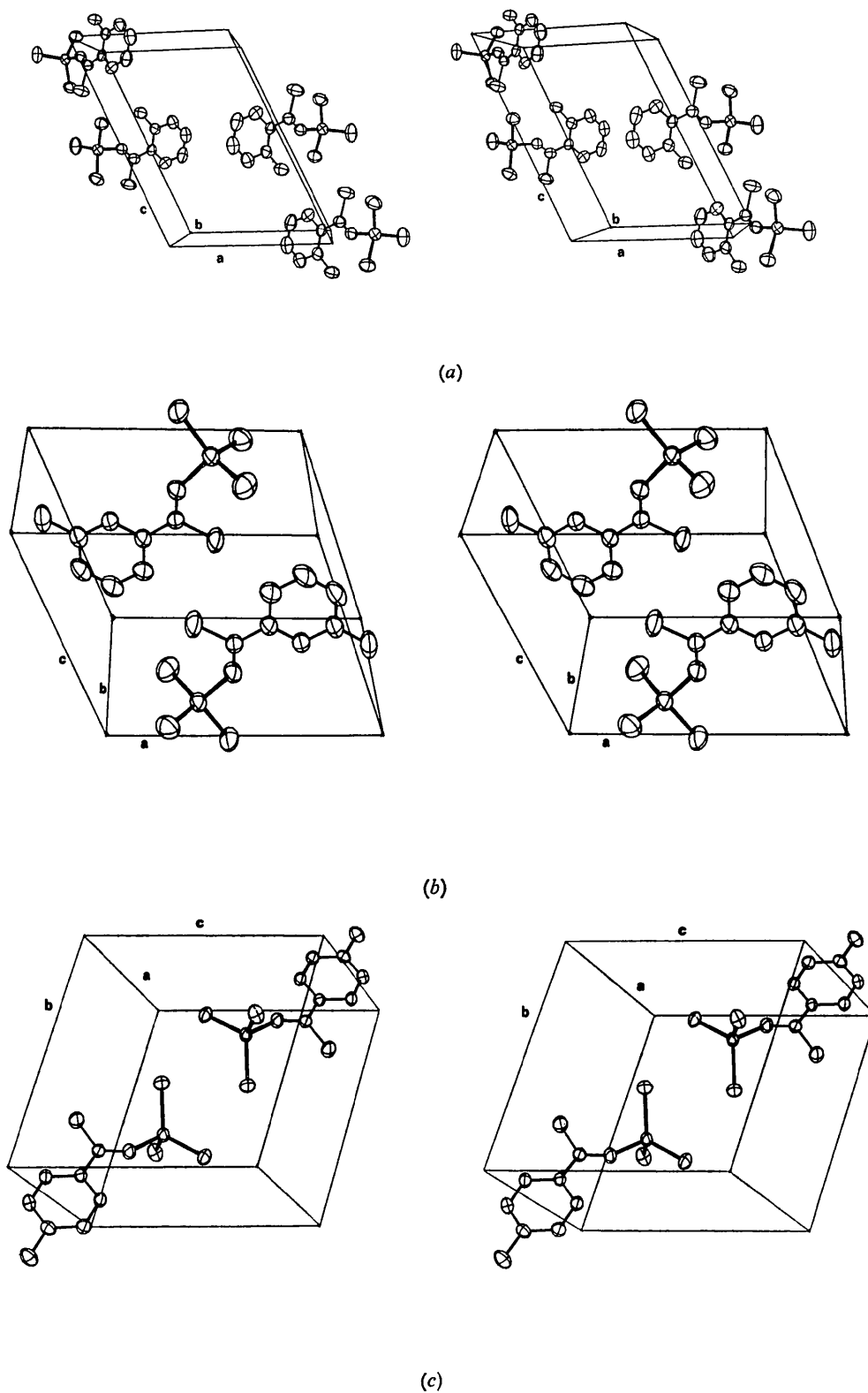


Fig. 2. (a) Disposition des molécules $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ dans la maille (vue stéréoscopique). (b) Disposition des molécules $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{-3-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ dans la maille (vue stéréoscopique). (c) Disposition des molécules $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{-4-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ dans la maille (vue stéréoscopique).

Tableau 7 (suite)

(c) Contacts interatomiques dans le composé
AlCl₃.CH₃-4-C₆H₄COCl

Contacts intramoléculeaires du type van der Waals (Å)

Cl(1)···Cl(2)	3,52	O···Cl(1)	3,04
Cl(1)···Cl(3)	3,50	O···Cl(2)	3,16
Cl(2)···Cl(3)	3,52	O···Cl(3)	3,15
Cl(4)···Cl(2)	3,76		

Contacts intermoléculeaires inférieurs à 3,80 Å

Cl(1)···C(7)	2/101	3,43	C(3)···Cl(1)	1/001	3,64
Cl(1)···C(5)	2/001	3,50	C(3)···C(3)	2/102	3,69
Cl(1)···O	2/101	3,62	C(3)···C(4)	2/002	3,70
Cl(1)···C(3)	1/00 $\bar{1}$	3,64	C(4)···C(4)	2/002	3,60
Cl(1)···C(6)	2/001	3,65	C(4)···C(3)	2/002	3,70
Cl(1)···C(4)	1/00 $\bar{1}$	3,78	C(4)···C(1)	2/102	3,75
Cl(2)···Cl(4)	2/112	3,50	C(4)···Cl(4)	2/102	3,76
Cl(2)···C(6)	1/010	3,71	C(4)···Cl(1)	1/001	3,78
Cl(3)···C(8)	1/110	3,65	C(5)···Cl(1)	2/001	3,50
Cl(4)···Cl(2)	2/112	3,50	C(5)···Cl(4)	2/102	3,76
Cl(4)···Cl(4)	2/112	3,64	C(6)···Cl(1)	2/001	3,65
Cl(4)···C(4)	2/102	3,76	C(6)···Cl(2)	1/0 $\bar{1}$ 0	3,71
Cl(4)···C(5)	2/102	3,76	C(7)···Cl(1)	2/101	3,43
O·····Cl(1)	2/101	3,62	C(8)···Cl(3)	1/ $\bar{1}$ 00	3,65
C(1)····C(4)	2/102	3,75			

méthyle sur le noyau aromatique (*ortho*). Un effet stérique comparable a été observé dans l'acide *o*-chlorobenzoiïque avec un angle carbone-carbone-chlore égal à 124,7° (Ferguson & Sim, 1961).

Les dessins représentés sur la Fig. 2 ont été réalisés à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965) et montrent l'empilement des molécules dans le cristal sous forme d'une vue stéréoscopique.

Les distances atomiques intermoléculeaires inférieures à 3,80 Å sont indiquées dans le Tableau 7; dans ce Tableau, le premier atome fait partie de la molécule dont les coordonnées *x*, *y*, *z* sont celles exprimées dans le Tableau 2; le deuxième atome est affecté du symbole *I/uvw* signifiant qu'il appartient à la molécule ayant subi l'opération de symétrie *I* et située dans la maille translatée de *u*, *v*, *w*. Les opérations *I* sont les suivantes:

<i>I</i>	<i>A</i>			<i>B</i>			<i>C</i>		
1	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
2	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}
3	<i>x</i>	$\bar{y} + \frac{1}{2}$	$z + \frac{1}{2}$	\bar{x}	$y + \frac{1}{2}$	\bar{z}			
4	\bar{x}	$y + \frac{1}{2}$	$\bar{z} + \frac{1}{2}$	<i>x</i>	$\bar{y} + \frac{1}{2}$	<i>z</i>			

La cohésion cristalline est assurée par des liaisons de van der Waals, d'une part entre les atomes de chlore, et d'autre part entre les atomes de chlore et les groupements méthyles.

Références

- BOER, F. P. (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6706.
 BONAMICO, M., DESSY, G. & ERCOLANI, C. (1966). *Chem. Commun.* p. 24.
 CHEVRIER, B., LE CARPENTIER, J. M. & WEISS, R. (1972). *J. Amer. Chem. Soc.* Sous presse.
 COOKE, I., SUSZ, B. P. & HERSCHMANN, C. (1954). *Helv. Chim. Acta* **37**, 1280.
 CORFIELD, W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**(2), 197.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.
 DELAUNAY, B. (1933). *Z. Kristallogr.* **84**, 109.
 FERGUSON, G. & SIM, G. A. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1262.
 GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, pp. 215, 276. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 LE CARPENTIER, J. M. & WEISS, R. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1421, 1430, 1437, 1442.
 MATHERN, G. & WEISS, R. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1610.
 OLAH, G. A., KUHN, S. J., TOLGYESI, W. S. & BAKER, E. B. (1962). *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2733.
 OLAH, G. A., TOLGYESI, W. S., KUHN, S. J., MOFFATT, M. E., BASTIEN, I. J. & BAKER, E. B. (1963). *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1328.
 PREWITT, C. T. (1966). SFLS-5, A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program.
 RASMUSSEN, S. E. & BROCH, N. C. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 1351.
 SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.
 SUSZ, B. P. & CASSIMATIS, D. (1961). *Helv. Chim. Acta*, **44**, 395.
 SUSZ, B. P. & WUHRMANN, J. J. (1957). *Helv. Chim. Acta*, **40**, 722, 971.