

Fig. 8. Schéma d'approche des réactifs lors de la condensation.

géométries étant bloquées dans l'état indiqué lors de l'approche des réactifs, que l'alcool prépondérant soit A2 (voie *b*). L'alcool A1 quant à lui doit être dû à la fois à l'approche par la voie *a* et à l'isomérisation ultérieure de l'alcoolate de A2 (Brunet *et al.*, 1974b).

D'autre part, la connaissance de la stéréochimie de ces alcools est extrêmement importante pour expliquer les propriétés chimiques de dérivés de ces composés dont nous poursuivons l'étude actuellement.

Nous remercions M. Marraud, Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, ENSIC, Nancy pour la réalisation du spectre infrarouge du solide et les conseils qu'il nous a donnés.

Références

- BRUNET, J. J., FIXARI, B. & CAUBÈRE, P. (1974a). *Tetrahedron*, **30**, 1237-1243.
 BRUNET, J. J., FIXARI, B. & CAUBÈRE, P. (1974b). *Tetrahedron*, **30**, 1245-1251.
 BRUNET, J. J., FIXARI, B. & CAUBÈRE, P. (1974c). *Tetrahedron*, **30**, 2931-2937.
 CAUBÈRE, P. & BRUNET, J. J. (1972). *Tetrahedron*, **28**, 4835-4845.
 COURTOIS, A., PROTAS, J., BRUNET, J. J. & CAUBÈRE, P. (1972). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **274**, 2162-2165.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst. A* **27**, 368-376.
 GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst. B* **24**, 778-791.
 GOTTHARDT, H., STEINMETZ, R. & HAMMOND, G. S. (1968). *J. Org. Chem.* **33**, 2774-2780.
 HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*. New York: W. A. Benjamin.
 HVOSLEF, J. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 383-388.
 MATSUMOTO, T., MIYANO, K., KAGAWA, S., YU, S., OGAWA, J. I. & ICHIHARA, A. (1971). *Tetrahedron Lett.* **38**, 3521-3524.
 SHIONO, R., CRUICKSHANK, D. W. J. & COX, E. G. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 389-391.
 SKATTEBOL, L. & SOLOMON, S. (1965). *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 4506-4513.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 2069

Études Structurales des Complexes Racémiques Hydratés $(\pm)\text{-Co(en)}_3\text{Cl}_3$ et $(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3$

PAR A. WHULER, C. BROUTY, P. SPINAT ET P. HERPIN

Laboratoire de Minéralogie Cristallographie, associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 25 février 1975, accepté le 7 mars 1975)

The crystal structures of $(\pm)\text{-Co(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot 2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ have been determined by three-dimensional X-ray analysis. They are trigonal with space group $P\bar{3}c1$. Lattice constants are respectively $a = 11\cdot 457$ (3), $c = 15\cdot 482$ (6) and $a = 11\cdot 591$ (4), $c = 15\cdot 472$ (6) Å with four formula units in the unit cell. The final *R* index for both is 0.061. The two complexes are isostructural and are composed of octahedral $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ (or $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$) cations and Cl^- ions linked by hydrogen bonds. The waters of hydration are also linked to each other by hydrogen bonds, but no bonds exist between the complexes and the H_2O molecules. The octahedron $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$ is more distorted and larger than the $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ cation.

Dans le cadre d'une étude sur les complexes octaédriques de Werner du type $\text{M(en)}_3\text{X}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = métal trivalent, $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{SCN}^-$, en = éthylènediamine, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$), la détermination de la structure

du composé racémique $(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a été entreprise.

On se propose principalement de mettre en évidence les différentes liaisons intermoléculaires et d'étudier la

déformation structurale en fonction de la nature du métal trivalent. Dans ce but, on a précisé la structure du complexe (±)-Co(en)₃Cl₃.nH₂O déterminé par Nakatsu, Saito & Kuroya (1956) et annoncée, par divers auteurs, comme étant isotype de (±)-Cr(en)₃Cl₃.nH₂O.

Co(en)₃Cl₃ racémique

Les positions des atomes lourds (Co, Cl, N, C et O) ont été déterminées par Nakatsu *et al.* (1956), celles des atomes d'hydrogène restant inconnues. Ces auteurs avaient mentionné, sans les résoudre, des difficultés concernant la répartition des molécules d'eau.

Préparations

(±)-Co(en)₃Cl₃ a été préparé selon la méthode décrite par Work (1946) et recristallisé par évaporation après dissolution dans l'eau.

Le cliché de poudres obtenu est identique à celui publié par Andersen, Galsbøl & Harnung (1969).

Thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrique effectuée sur des cristaux réduits en poudres donne 2,8 molécules d'eau, alors que, la molécule (±)-Co(en)₃Cl₃ est, en général, présentée comme possédant 3 ou 3,5 molécules d'eau (Nakatsu *et al.*, 1956).

Maille cristalline

Des clichés de cristal tournant et de Weissenberg ont permis de vérifier la maille de symétrie hexagonale déterminée par Jaeger (1904) et Nakatsu *et al.* (1956). Les paramètres de la maille affinés (Whuler, Brouty, Spinat & Herpin, 1975) sont: $a = 11,457 \pm 0,003$, $c =$

$15,482 \pm 0,006$ Å; $\gamma = 120,00^\circ$; $V = 1760$ Å³; $Z = 4$; $D_c = 1,493$ g cm⁻³.

Le groupe de symétrie est $P\bar{3}c1$ (D_{3d}^4 , n° 165), dont les réflexions $h\bar{h}0l$ existent seulement pour $l = 2n$.

Mesures des intensités

Le cristal choisi est un parallélépipède jaune orangé d'environ $0,2 \times 0,1 \times 0,1$ mm. Les mesures des intensités ont été effectuées sur un diffractomètre quatre cercles Philips PW 1100 en utilisant la radiation Mo $K\alpha$ (mesures avec monochromateur). Toutes les réflexions du type hkl ont été mesurées pour $4^\circ < 2\theta < 64^\circ$, par intégration en ω :

2350 réflexions ont été collectées dont seulement 1013, telles que $F_{\text{obs}} > 3\sigma(F_{\text{obs}})$ seront considérées comme significatives [$\sigma(F_{\text{obs}})$ étant l'écart-type sur le facteur de structure].

Etant donné le volume du cristal et le faible coefficient d'absorption linéaire pour la radiation du

Tableau 1. Positions atomiques ($\times 10^4$) de (±)-Co(en)₃Cl₃.2,8H₂O, m facteur de multiplicité de l'atome et B coefficients d'agitation thermique isotropes des hydrogènes (Å²)

	m	x	y	z
Co	0,33	3333 (0)	6667 (0)	1200 (1)
N(1)	1	1881 (5)	5339 (6)	1925 (3)
N(2)	1	3020 (5)	5129 (5)	483 (3)
C(1)	1	1665 (7)	3980 (7)	1729 (4)
C(2)	1	1757 (7)	3914 (7)	750 (4)
Cl	1	3939 (2)	4949 (2)	3761 (1)
O(1)	0,67	1170 (8)	2206 (9)	3692 (6)
O(2)	0,17	0 (0)	0 (0)	0 (0)
O(3)	0,11	0 (0)	0 (0)	2500 (0)

Tableau 1 (suite)

	m	x	y	z	B
H(N1)1	1	1176 (52)	5339 (52)	1752 (34)	0,7 (1,1)
H(N1)2	1	2078 (55)	5491 (55)	2431 (34)	2,5 (1,5)
H(N2)1	1	3758 (54)	5063 (57)	549 (36)	1,0 (1,1)
H(N2)2	1	2403 (57)	5367 (57)	4967 (35)	1,9 (1,3)
H(C1)1	1	786 (54)	3280 (56)	1975 (33)	1,4 (1,2)
H(C1)2	1	2458 (60)	3866 (63)	2039 (37)	1,9 (1,4)
H(C2)1	1	945 (60)	3947 (60)	439 (36)	1,9 (1,3)
H(C2)2	1	1784 (63)	3066 (54)	484 (32)	1,3 (1,2)
H(O1)1	0,67	1169 (98)	1807 (91)	3297 (63)	1,7 (1,5)
H(O1)2	0,67	1110 (97)	2038 (99)	4117 (66)	0,8 (1,4)
H(O2)	0,34	666 (120)	667 (110)	258 (91)	0,7 (2,0)
H(O3)	0,22	681 (110)	0 (0)	2500 (0)	0,6 (2,0)

Tableau 2. Coefficients d'agitation thermique anisotropes ($\times 10^4$) et amplitudes de vibration (r.m.s.) de (±)-Co(en)₃Cl₃.2,8H₂O

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	Amplitudes r.m.s. (Å)		
Co	77 (0)	77 (1)	16 (0)	39 (0)	0 (0)	0 (0)	0,138 (3)	0,196 (3)	0,196 (3)
N(1)	94 (7)	123 (8)	23 (2)	62 (6)	2 (3)	3 (3)	0,167 (6)	0,204 (7)	0,248 (7)
N(2)	89 (6)	87 (6)	21 (2)	44 (5)	3 (3)	1 (3)	0,160 (6)	0,208 (6)	0,212 (6)
C(1)	118 (10)	84 (8)	29 (3)	39 (7)	15 (4)	11 (4)	0,166 (8)	0,218 (8)	0,263 (9)
C(2)	103 (9)	89 (8)	34 (3)	48 (7)	2 (4)	-1 (4)	0,201 (7)	0,211 (9)	0,229 (9)
Cl	137 (2)	123 (2)	26 (0)	83 (2)	6 (1)	3 (1)	0,174 (1)	0,215 (2)	0,268 (2)
O(1)	117 (12)	204 (15)	92 (6)	63 (12)	-23 (7)	26 (7)	0,223 (9)	0,292 (9)	0,385 (9)
O(2)	195 (0)	195 (14)	79 (9)	97 (0)	0 (0)	0 (0)	0,31 (1)	0,31 (3)	0,31 (3)
O(3)	294 (0)	294 (29)	52 (11)	147 (0)	0 (0)	0 (0)	0,25 (2)	0,38 (3)	0,38 (3)

molybdène ($16,4 \text{ cm}^{-1}$), il n'est pas nécessaire d'effectuer des corrections d'absorption.

Affinement de la structure

Le programme employé est *AFFINE*, programme d'affinement par moindres carrés en matrice complète, dérivé de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962). Les facteurs de diffusion introduits ont été calculés à partir des tables de coefficients déterminés par Cromer & Mann (1968); les composantes de la

dispersion anormale $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont extraites des tables de Cromer & Liberman (1970).

Dans un premier temps, les positions atomiques des atomes de cobalt, chlore, azote [N(1) et N(2)] et carbone [C(1) et C(2)] déterminées par Nakatsu *et al.* (1956) ont été affinées ainsi que les facteurs de température isotropes individuels: $R=0,17$. Des sections de série différence ont permis de trouver les positions des oxygènes des molécules d'eau; ils se répartissent en trois sites:

- un site général O(1) annoncé précédemment par Nakatsu *et al.* (1956)
- deux sites en positions particulières O(2) et O(3), O(1) et O(3) étant partiellement occupés.

Les facteurs de multiplicité sont affinés: $R=0,13$ et $R_w=0,098$ ($w = \frac{1}{\sigma_{(F_o)}^2}$). La somme des occupations

des trois sites (Tableau 1), compte tenu des écarts-type, correspond aux 2,8 molécules d'eau déterminées par analyse thermogravimétrique. Un nouvel affinement est effectué, successivement sur l'ensemble des positions atomiques et sur les facteurs de température anisotropes: $R=0,088$ et $R_w=0,072$.

Des sections de série différence permettent alors de déterminer, successivement, les positions des atomes d'hydrogène de l'ion $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, puis ceux des molécules d'eau.

Pour l'atome O(1), il existe deux sites hydrogène en positions générales. Par contre, les atomes O(2) et O(3) étant en positions particulières, leurs deux hydrogènes respectifs sont répartis statistiquement sur les positions d'un seul site pour chaque oxygène.

On obtient, finalement, pour 1013 réflexions: $R=0,074$ et $R_w=0,061$.*

Les positions atomiques et les facteurs de multiplicité des sites sont regroupés dans le Tableau 1; les facteurs de température anisotropes et les amplitudes de vibration (r.m.s.) des atomes autres que l'hydrogène, le long des trois axes principaux des ellipsoïdes de vibration sont explicités dans le Tableau 2.

Dans le cas du composé (+)- $\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Iwata, Nakatsu & Saito (1969) avaient observé une vibration isotrope pour l'atome de cobalt. Il n'en est pas de même pour (\pm)- $\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3$: seulement deux amplitudes de vibration, suivant [010] et [100], sont identiques; la troisième, dirigée suivant [001] est plus faible.

Description de la structure

Un dessin effectué par *ORTEP* (Johnson, 1965) (Fig. 1) montre l'un des deux ions stéréoisomères, de configuration $\Lambda(\delta\delta\delta)$ (IUPAC, 1970), existant en nombre égal dans la maille. Les distances et angles de

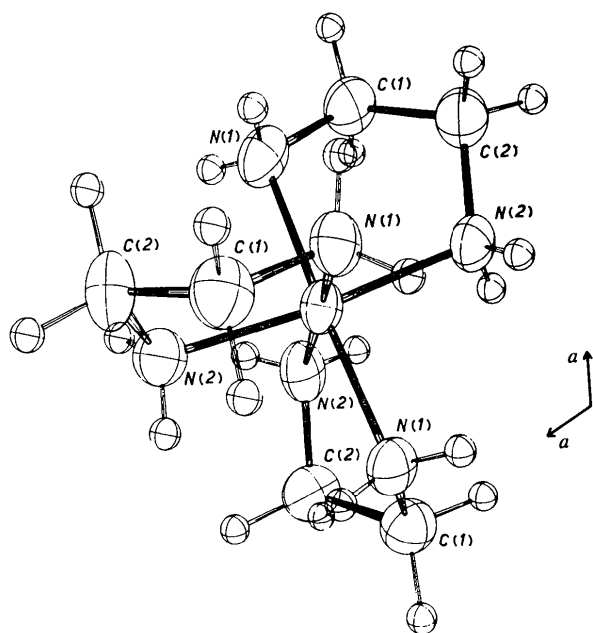


Fig. 1. Cation (+)- $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ dessiné par *ORTEP* (Johnson, 1965).

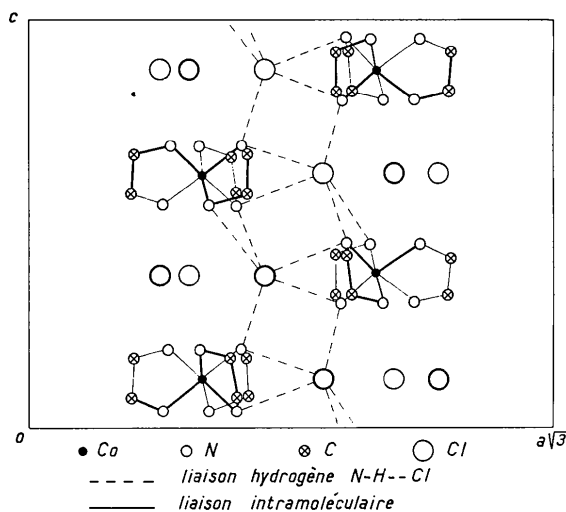


Fig. 2. Projection de la structure \perp [110]. Les atomes de cobalt se trouvent dans le plan de la feuille. Les atomes et liaisons en traits gras se trouvent au-dessus, ceux en traits fins au-dessous de la feuille.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30991: 17 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 3. Distances (Å) et angles (°) intramoléculaires de (±)-Co(en)₃Cl₃·2,8H₂O

Co—N(1)	1,953 (4)
Co—N(2)	1,958 (4)
N(1)—C(1)	1,480 (7)
N(2)—C(2)	1,479 (7)
C(1)—C(2)	1,524 (7)
N(1)—H(N1)1	0,85 (8)
N(1)—H(N1)2	0,81 (9)
N(2)—H(N2)1	0,89 (8)
N(2)—H(N2)2 ^{viii}	0,85 (9)
C(1)—H(C1)1	1,00 (8)
C(1)—H(C1)2	1,09 (9)
C(2)—H(C2)1	1,06 (9)
C(2)—H(C2)2	1,07 (8)
N(1)—Co—N(2)	85,4 (2)
N(1)—Co—N(2) ⁱⁱ	93,4 (2)
Co—N(1)—C(1)	109,6 (3)
Co—N(2)—C(2)	109,9 (3)
N(1)—C(1)—C(2)	106,1 (4)
N(2)—C(2)—C(1)	106,8 (4)
Co—N(1)—H(N1)1	105 (5)
Co—N(1)—H(N1)2	110 (6)
C(1)—N(1)—H(N1)1	106 (5)
C(1)—N(1)—H(N1)2	108 (6)
H(N1)1—N(1)—H(N1)2	118 (8)
Co—N(2)—H(N2)1	105 (6)
Co—N(2)—H(N2)2 ^{viii}	104 (5)
C(2)—N(2)—H(N2)1	114 (6)
C(2)—N(2)—H(N2)2 ^{viii}	111 (5)
H(N2)1—N(2)—H(N2)2 ^{viii}	111 (8)
N(1)—C(1)—H(C1)1	110 (4)
N(1)—C(1)—H(C1)2	109 (4)
C(2)—C(1)—H(C1)1	114 (4)
C(2)—C(1)—H(C1)2	110 (4)
H(C1)1—C(1)—H(C1)2	107 (6)
N(2)—C(2)—H(C2)1	108 (5)
N(2)—C(2)—H(C2)2	107 (4)
C(1)—C(2)—H(C2)1	111 (5)
C(1)—C(2)—H(C2)2	117 (4)
H(C2)1—C(2)—H(C2)2	106 (6)
O(1)—H(O1)1	0,76 (11)
O(1)—H(O1)2	0,68 (10)
H(O1)1—O(1)—H(O1)2	130 (15)
O(2)—H(O2)	0,86 (11)
H(O2)—O(2)—H(O2) ^{i,ii}	100 (17)
O(3)—H(O3)	0,78 (12)
H(O3)—O(3)—H(O3) ^{i,ii}	120

Les indices correspondent aux atomes homologues suivants

i	1 - y	x - y	z
ii	y - x	1 - x	z
iii	1 - x	1 - y	1 - z
iv	y	y - x	1 - z
v	x - y	x	1 - z
vi	1 - y	1 - x	$\frac{1}{2} + z$
vii	x	x - y	$\frac{1}{2} + z$
viii	y - x	y	$\frac{1}{2} + z$
ix	y	x	$\frac{1}{2} - z$
x	1 - x	y - x	$\frac{1}{2} - z$
xi	x - y	1 - y	$\frac{1}{2} - z$

liaison intramoléculaires sont répertoriés dans le Tableau 3. La Fig. 2 est une projection de la maille perpendiculairement à la direction [110]. Elle explicite la disposition des quatre ions [Co(en)₃]³⁺ dans la maille.

La cohésion entre les ions [Co(en)₃]³⁺ est assurée par des liaisons hydrogène du type N—H...Cl. En

effet, un atome de chlore est lié à trois ions complexes par l'intermédiaire de cinq liaisons hydrogène (Fig. 2 et Tableau 5). Par contre, il n'existe pas de liaison du type N—H...O: pour qu'il y ait liaison hydrogène, la distance N...O doit être inférieure à la somme des rayons de van der Waals $r_N + r_O = 2,9$ Å, or la plus petite distance N...O = 4,057 Å (Tableau 4). Il ne semble pas exister, non plus, de liaison du type Cl...H—O: si la distance O—Cl (3,162 Å) est correcte, la distance H(O1)2...Cl est beaucoup trop grande (3,33 Å, $r_H + r_{Cl} = 3$ Å) (Hamilton & Ibers, 1968).

Tableau 4. Distances (Å) inférieures à ~4 Å entre atomes non liés de (±)-Co(en)₃Cl₃·2,8H₂O

N(1)—N(2)	2,657 (6)	C(1)—Cl ^{xi}	3,904 (6)
N(1)—N(2) ⁱⁱ	2,845 (6)	C(2)—O(1) ^{viii}	3,619 (9)
N(1)—N(1) ⁱ	2,769 (6)	C(2)—O(1) ^{ix}	3,557 (9)
N(2)—N(2) ⁱ	2,793 (6)	C(2)—O(1) ^x	3,420 (9)
N(1)—Cl	3,857 (4)	C(2)—Cl ^{viii}	3,556 (6)
N(2)—O(1) ^{viii}	4,057 (9)	C(2)—Cl ^{ix}	3,721 (6)
C(1)—O(1) ^x	3,355 (9)	C(2)—Cl ^{xi}	4,055 (6)
C(1)—O(1)	3,527 (8)	C(2)—O(2)	4,060 (6)
C(1)—O(1) ^{ix}	3,644 (9)	O(1)—Cl	3,162 (7)
C(1)—Cl	3,878 (6)	O(1)—O(1) ⁱ	3,810 (10)
C(1)—Cl ^{ix}	3,860 (6)	O(2)—O(3)	3,870 (1)

Tableau 5. Liaisons hydrogène de (±)-Co(en)₃Cl₃·2,8H₂O

A—H...B	A...B	H...B	∠A—H...B
N(1)—H(N1)2—Cl ⁱⁱ	3,259 (4) Å	2,639 (9) Å	134 (8)°
N(1)—H(N1)1—Cl ^{xi}	3,334 (4)	2,488 (8)	173 (7)
N(2)—H(N2)2—Cl ^{vi}	3,344 (4)	2,821 (9)	135 (8)
N(2)—H(N2)2—Cl ^{viii}	3,461 (4)	2,770 (9)	139 (7)
N(2)—H(N2)1—Cl ^{ix}	3,336 (4)	2,534 (8)	150 (7)
O(1)—H(O1)1—O(3)	2,863 (8)	2,20 (11)	146 (11)
O(2)—H(O2)—O(1) ^{ix}	2,983 (7)	2,25 (15)	143 (20)

Les hydrogènes de l'atome O(2) sont répartis statistiquement sur deux des six positions équivalentes possibles (Fig. 3). Pour que l'angle H—O—H soit plausible, il faut que les deux hydrogènes soient à la même cote z. Un atome O(2) est entouré de six oxygènes O(1) (2,983 Å). Ils sont liés par l'intermédiaire de H(O2) (Tableau 5). L'atome O(3) est lié à

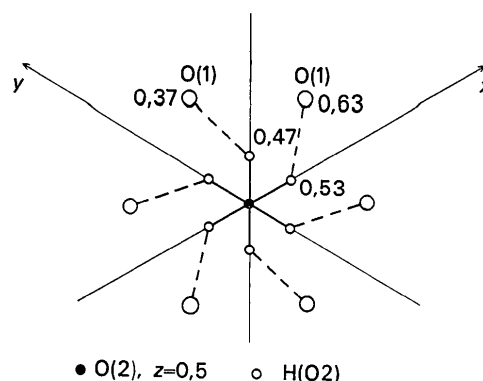


Fig. 3. Liaisons O(2)—H(O2)...O(1) autour de $z=0,5$. On a un schéma identique autour de $z=0$.

deux atomes d'hydrogène répartis statistiquement sur les trois positions équivalentes définies. Aucune liaison hydrogène ne met en jeu l'un des hydrogènes H(O3) (Fig. 4). Par contre, un atome O(3) est entouré par six oxygènes O(1) (2,864 Å) avec lesquels il est lié par liaison hydrogène par l'intermédiaire de H(O1)1 (Tableau 5).

Les molécules d'eau, reliées entre elles par des liaisons O-H...O, se trouvent donc dans des canaux

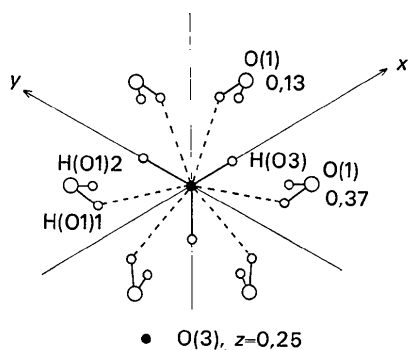


Fig. 4. Liaisons O(1)-H(O1)1...O(3) autour de $z=0,25$. On a un schéma identique autour de $z=0,75$.

($r \sim 2,2$ Å) parallèles à l'axe A_3 , situés à l'origine de la maille.

La cohésion entre molécules $\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3$ et molécules d'eau est assurée par des forces de van der Waals (Tableau 4).

Cr(en)₃Cl₃ racémique

Le complexe $(\pm)\text{-Cr}(\text{en})_3\text{Cl}_3$ hydraté a été étudié, principalement sur poudres, par de nombreux auteurs: Ter Berg (1939), Andersen *et al.* (1969) et Rancke-Madsen & Woldbye (1972) qui ont déterminé les paramètres et la symétrie hexagonale de la maille et mis en évidence la grande ressemblance de ce composé avec $(\pm)\text{-Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3$.

Etude préalable

La préparation décrite par Gillard & Mitchell (1972) a permis d'obtenir des cristaux de $(\pm)\text{-Cr}(\text{en})_3\text{Cl}_3$ après recristallisation dans l'eau.

Les analyses chimique et thermogravimétrique, effectuées après la préparation des cristaux, indiquent la présence de trois molécules d'eau pour une molécule complexe. Au bout d'un an, le composé ne contient plus que 2,1H₂O. Rancke-Madsen & Woldbye (1972) avaient évoqué ce problème en soulignant que les

Tableau 6. Positions atomiques ($\times 10^4$) de $(\pm)\text{-Cr}(\text{en})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, m facteur de multiplicité de l'atome et B coefficients d'agitation thermique isotropes des hydrogènes (Å²)

	m	x	y	z	B
Cr	0,33	3333 (0)	6667 (0)	1199 (1)	
N(1)	1	1818 (3)	5221 (3)	1951 (2)	
N(2)	1	2961 (3)	5024 (3)	448 (2)	
C(1)	1	1657 (4)	3922 (4)	1731 (2)	
C(2)	1	1709 (4)	3856 (4)	753 (2)	
Cl	1	3927 (1)	4924 (1)	3761 (1)	
O(1)	0,73	1138 (5)	2168 (6)	3698 (3)	
O(2)	0,17	0 (0)	0 (0)	0 (0)	
O(3)	0,10	0 (0)	0 (0)	2500 (0)	
H(N1)1	1	1091 (52)	5103 (56)	1787 (36)	4,4 (1,5)
H(N1)2	1	2065 (48)	5505 (51)	2402 (33)	3,9 (1,4)
H(N2)1	1	3705 (47)	4978 (53)	476 (33)	2,7 (1,4)
H(N2)2	1	2207 (52)	5120 (50)	4958 (33)	5,3 (1,2)
H(C1)1	1	838 (51)	3311 (54)	1930 (29)	5,6 (1,3)
H(C1)2	1	2427 (42)	3812 (45)	2039 (24)	2,2 (1,0)
H(C2)1	1	880 (43)	3915 (42)	526 (23)	1,9 (0,9)
H(C2)2	1	1697 (42)	3072 (40)	529 (26)	3,1 (0,9)
H(O1)1	0,73	1362 (54)	1944 (52)	3252 (35)	2,3 (1,3)
H(O1)2	0,73	1345 (58)	2222 (52)	4148 (36)	5,5 (1,3)
H(O2)	0,34	766 (84)	485 (93)	177 (53)	6,0 (1,4)
H(O3)	0,20	9386 (98)	0 (0)	2500 (0)	5,8 (1,6)

Tableau 7. Coefficients d'agitation thermique anisotropes ($\times 10^4$) et amplitudes de vibration (r.m.s.) de $(\pm)\text{-Cr}(\text{en})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	Amplitudes r.m.s. (Å)	
Cr	74 (0)	74 (1)	18 (0)	37 (0)	0 (0)	0 (0)	0,148 (3)	0,194 (3)
N(1)	113 (4)	109 (4)	27 (1)	49 (3)	15 (2)	4 (2)	0,167 (3)	0,236 (4)
N(2)	100 (4)	87 (3)	28 (1)	45 (3)	4 (2)	1 (2)	0,184 (4)	0,211 (4)
C(1)	115 (5)	90 (4)	36 (2)	30 (4)	12 (2)	10 (2)	0,183 (5)	0,229 (5)
C(2)	113 (5)	81 (4)	40 (2)	36 (4)	2 (2)	-3 (2)	0,202 (5)	0,220 (5)
Cl	149 (1)	134 (1)	30 (0)	92 (1)	7 (1)	4 (0)	0,188 (1)	0,224 (1)
O(1)	149 (7)	318 (12)	95 (4)	101 (8)	-24 (4)	8 (5)	0,253 (8)	0,347 (8)
O(2)	265 (0)	265 (12)	87 (6)	132 (0)	0 (0)	0 (0)	0,324 (9)	0,368 (9)
O(3)	307 (0)	307 (20)	39 (6)	154 (0)	0 (0)	0 (0)	0,217 (9)	0,396 (9)

cristaux de (\pm) -Cr(en)₃Cl₃ perdent ou absorbent de l'eau suivant l'humidité de l'air ambiant. Ceci laisse prévoir que, comme dans le cas de (\pm) -Co(en)₃Cl₃, l'occupation du ou des sites oxygène sera incomplète.

Les données cristallographiques (Whuler *et al.*, 1975) sont: $a = 11,591 \pm 0,004$, $c = 15,472 \pm 0,006$ Å; $\gamma = 120,00^\circ$; $V = 1800$ Å³; $Z = 4$; $D_c = 1,449$ g cm⁻³; groupe $P\bar{3}c1$ (D_{3d}^4 , n° 165).

Intensités de diffraction

Le cristal choisi pour faire l'étude structurale de (\pm) -Cr(en)₃Cl₃ est un parallélépipède légèrement oblique de dimensions $0,4 \times 0,3 \times 0,2$ mm, venant d'être préparé.

Les intensités de diffraction ont été collectées sur un diffractomètre quatre cercles Philips PW 1100 dans les mêmes conditions que (\pm) -Co(en)₃Cl₃ [$\lambda(\text{Mo } K\alpha)$, $4^\circ < 2\theta < 64^\circ$]; 2400 réflexions ont été mesurées dont seulement 1322 [$F_{\text{obs}} > 3\sigma(F_{\text{obs}})$] seront considérées pour l'affinement de la structure.

Le coefficient d'absorption linéaire étant faible (11,2 cm⁻¹ pour la radiation du molybdène) et le cristal étant petit, les corrections d'absorption sont négligées.

Affinement de la structure

Les programmes employés sont les mêmes que précédemment. Les facteurs de diffusion ont été calculés à partir des coefficients déterminés par Cromer & Mann (1968) et Cromer & Liberman (1970).

Le premier affinement est effectué en introduisant les positions des atomes affinés précédemment pour (\pm) -Co(en)₃Cl₃·2,8H₂O, sans les hydrogènes. Les facteurs de température individuels étant conservés isotropes, on obtient $R = 0,15$; en anisotrope $R = 0,083$. Des sections de série différence donnent les positions des hydrogènes des molécules d'éthylènediamine; l'affinement des positions puis des facteurs de température isotropes de ceux-ci mène à $R = 0,075$ et $R_w = 0,074$. Un affinement sur les multiplicateurs des atomes d'oxygène permet de déterminer les taux d'occupation de leurs trois sites ($R = 0,072$). Ceux-ci correspondent à l'existence de trois molécules d'eau pour une molécule (\pm) -Cr(en)₃Cl₃, ce qui coïncide avec le résultat d'analyse thermogravimétrique. Les trois molécules d'eau sont réparties sur trois sites différents analogues à ceux de (\pm) -Co(en)₃Cl₃.

Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau sont positionnés par sections de série différence. Un dernier affinement général fournit successivement les positions atomiques définitives (Tableau 6) et les facteurs de température isotropes pour les hydrogènes (Tableau 6) et anisotropes pour tous les autres atomes (Tableau 7). Pour ces derniers, les amplitudes de vibration ont été calculées le long des trois axes principaux des ellipsoïdes (Tableau 7).

Le facteur R final est 0,061 pour 1322 réflexions.

L'ensemble des positions atomiques obtenues pour (\pm) -Cr(en)₃Cl₃ est comparable à celui obtenu précé-

demment pour (\pm) -Co(en)₃Cl₃, ce qui confirme bien l'isotypie annoncée.

Description de la structure et comparaison avec (\pm) -Co(en)₃Cl₃·2,8 H₂O

La Fig. 5 représente la projection de l'ion $(+)$ -[Cr(en)₃]³⁺ perpendiculairement à l'axe A_3 de la maille. Comme pour (\pm) -Co(en)₃Cl₃, les liaisons C-C ont une direction voisine de l'axe A_3 : les conformations des trois ligands éthylènediamine sont *lel-lel-lel*. La configuration de l'ion $(+)$ -[Cr(en)₃]³⁺ est identique à celle de $(+)$ -[Co(en)₃]³⁺, soit $\Lambda(\delta\delta\delta)$, ce qui était prévu par l'existence du composé racémique actif, $[(+)\text{-Co(en)}_3 \cdot (-)\text{-Cr(en)}_3]\text{Cl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Delepine, 1934; Andersen *et al.*, 1969) et par les informations apportées par la comparaison entre courbes de dichroïsme circulaire de ces deux ions (McCaffery, Mason & Ballard, 1965).

Les distances intramoléculaires et les angles de liaison sont regroupés dans le Tableau 8. Les six azotes sont situés aux sommets d'un octaèdre légèrement déformé (rotation de $6,5^\circ$ entre les deux triangles de base définissant l'octaèdre) (Fig. 6). L'ion $(+)$ -[Cr(en)₃]³⁺ est plus distordu que l'ion $(+)$ -[Co(en)₃]³⁺ (écart de $4,5^\circ$ par rapport à l'octaèdre régulier). Il est aussi sensiblement plus gros: les distances Cr-N sont plus longues (2,075 et 2,084 Å) que Co-N (1,953 et 1,958 Å). Par contre, les différences entre les distances intermoléculaires de (\pm) -Cr(en)₃Cl₃·3H₂O (Tableau 9) et de

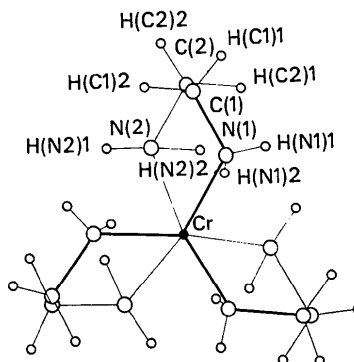


Fig. 5. Projection de l'ion $(+)$ -[Cr(en)₃]³⁺ perpendiculairement à l'axe A_3 .

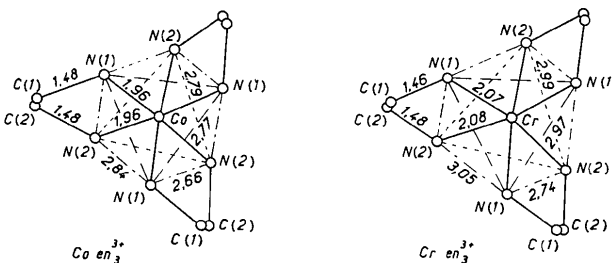


Fig. 6. Comparaison des octaèdres $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ et $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$. Les distances sont exprimées en Å.

Tableau 8. Distances (Å) et angles (°) intramoléculaires de $(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Les positions homologues indiquées sont explicitées dans le Tableau 3.

Cr—N(1)	2,075 (3)
Cr—N(2)	2,084 (3)
N(1)—C(1)	1,463 (5)
N(2)—C(2)	1,482 (5)
C(1)—C(2)	1,518 (5)
N(1)—H(N1)1	0,82 (4)
N(1)—H(N1)2	0,77 (4)
N(2)—H(N2)1	0,89 (4)
N(2)—H(N2)2 ^{viii}	0,77 (5)
C(1)—H(C1)1	0,91 (5)
C(1)—H(C1)2	1,07 (3)
C(2)—H(C2)1	1,06 (4)
C(2)—H(C2)2	0,97 (4)
N(1)—Cr—N(2)	82,5 (1)
N(1)—Cr—N(2) ⁱⁱ	94,6 (1)
Cr—N(1)—C(1)	108,7 (2)
Cr—N(2)—C(2)	108,5 (2)
N(1)—C(1)—C(2)	107,3 (3)
N(2)—C(2)—C(1)	108,5 (3)
Cr—N(1)—H(N1)1	110 (3)
Cr—N(1)—H(N1)2	100 (3)
C(1)—N(1)—H(N1)1	99 (3)
C(1)—N(1)—H(N1)2	119 (3)
H(N1)1—N(1)—H(N1)2	119 (5)
Cr—N(2)—H(N2)1	105 (3)
Cr—N(2)—H(N2)2 ^{viii}	114 (4)
C(2)—N(2)—H(N2)1	118 (3)
C(2)—N(2)—H(N2)2 ^{viii}	110 (4)
H(N2)1—N(2)—H(N2)2 ^{viii}	102 (5)
N(1)—C(1)—H(C1)1	106 (3)
N(1)—C(1)—H(C1)2	110 (2)
C(2)—C(1)—H(C1)1	111 (3)
C(2)—C(1)—H(C1)2	112 (2)
H(C1)1—C(1)—H(C1)2	111 (4)
N(2)—C(2)—H(C2)1	110 (2)
N(2)—C(2)—H(C2)2	107 (2)
C(1)—C(2)—H(C2)1	106 (2)
C(1)—C(2)—H(C2)2	115 (2)
H(C2)1—C(2)—H(C2)2	111 (3)
O(1)—H(O1)1	0,82 (5)
O(1)—H(O1)2	0,73 (8)
H(O1)1—O(1)—H(O1)2	133 (9)
O(2)—H(O2)	0,82 (11)
H(O2)—O(2)—H(O2)1 ⁱⁱ	109 (15)
O(3)—H(O3)	0,71 (11)
H(O3)—O(3)—H(O3)1 ⁱⁱ	120

Tableau 9. Distances (Å) inférieures à 4 Å entre atomes non liés de $(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Les positions homologues indiquées sont explicitées dans le Tableau 3.

N(1)—N(2)	2,743 (4)
N(1)—N(2) ⁱⁱ	3,055 (4)
N(1)—N(1) ⁱ	2,975 (4)
N(2)—N(2) ⁱ	2,995 (4)
N(1)—Cl	3,844 (3)
N(2)—O(1) ^{viii}	3,986 (8)
C(1)—O(1) ^x	3,365 (8)
C(1)—O(1)	3,542 (7)
C(1)—O(1) ^{ix}	3,621 (8)
C(1)—Cl	3,884 (4)
C(1)—Cl ^(*)	3,859 (5)
C(1)—Cl ^(xi)	3,994 (5)
C(2)—O(1) ^{viii}	3,607 (8)
C(2)—O(1) ^{ix}	3,550 (8)
C(2)—O(1) ^x	3,397 (8)
C(2)—Cl ^{viii}	3,567 (4)
C(2)—Cl ^{ix}	3,762 (4)
C(2)—Cl ^{xi}	4,104 (4)
C(2)—O(2)	4,050 (4)
O(1)—Cl	3,215 (7)
O(1)—O(1) ⁱ	3,770 (10)
O(2)—O(3)	3,868 (1)

Tableau 10. Liaisons hydrogène de $(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

A—H...B	A...B	H...B	∠A—H...B
N(1)—H(N1)1...Cl ^{xi}	3,368 (4) Å	2,55 (4) Å	172 (5)°
N(1)—H(N1)2...Cl ⁱⁱ	3,265 (3)	2,68 (4)	135 (4)
N(2)—H(N2)1...Cl ^{ix}	3,344 (3)	2,57 (4)	146 (3)
N(2)—H(N2)2...Cl ^{vi}	3,364 (3)	2,86 (4)	137 (5)
N(2)—H(N2)2...Cl ^{viii}	3,426 (3)	2,81 (5)	138 (5)
O(1)—H(O1)1...O(3)	2,859 (7)	2,32 (6)	124 (6)
O(2)—H(O2)...O(1) ^{ix}	2,966 (7)	2,24 (9)	147 (15)

La relative indépendance des molécules d'eau explique le caractère hygroscopique du composé.

Nous remercions Monsieur B. Bachet pour sa contribution efficace apportée au cours des mesures diffractométriques, Madame H. Vachey pour les analyses chimiques et Monsieur F. Cesbron pour les analyses thermogravimétriques.

Références

- ANDERSEN, P., GALSBOEL, F. & HARNUNG, S. E. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 3027–3037.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1895.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–323.
- DELEPINE, M. (1934). *Bull. Soc. Chim.* **1**, 1256–1266.
- GILLARD, R. D. & MITCHELL, P. R. (1972). *Inorg. Synth.* **13**, 184–186.
- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, pp. 14–16. New York: Benjamin.

$(\pm)\text{-Co(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$ (Tableau 4) sont tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre et restent faibles (inférieures à 0,1 Å). La disposition des molécules $(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans la maille est identique à celle de $(\pm)\text{-Co(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$. La cohésion entre ions $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$ et ions Cl^- est assurée par des liaisons hydrogène N—H...Cl établies entre les mêmes atomes et de longueurs et angles comparables, étant donné les écarts-type déterminés (Tableaux 10 et 5).

La répartition des oxygènes des molécules d'eau se fait sur trois sites, de la même manière que pour $(\pm)\text{-Co(en)}_3\text{Cl}_3$. Les molécules d'eau sont reliées entre elles par les mêmes liaisons H—O...H.

La cohésion entre les molécules $\text{Cr(en)}_3\text{Cl}_3$ et H_2O s'effectue par contact de van der Waals (Tableau 9).

IUPAC (1970). *Inorg Chem.* **9**, 1–5.IWATA, M., NAKATSU, K. & SAITO, Y. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2562–2571.JAEGER, F. M. (1904). *Z. Kristallogr.* **39**, 541–575.JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.MCCAFFERY, A. J., MASON, S. F. & BALLARD, R. E. (1965). *J. Chem. Soc.* pp. 2883–2892.NAKATSU, K., SAITO, Y. & KUROYA, H. (1956). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 428–434.RANCKE-MADSEN, M. & WOLDBYE, F. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 3405–3412.TER BERG, J. (1939). *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **58**, 93–98.WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1975). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **280**, 1097.WORK, J. B. (1946). *Inorg. Synth.* **2**, 221–222.*Acta Cryst.* (1975). **B31**, 2076

The Crystal Structure of Tetrabenzo[*a,cd,j,lm*]perylene

BY Y. KOHNO, M. KONNO, Y. SAITO AND H. INOKUCHI

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

(Received 29 January 1975; accepted 28 March 1975)

The crystals of tetrabenzo[*a,cd,j,lm*]perylene (4,5-11,12-dibenzoperopyrene) are orthorhombic with the space group *Pcab* and the lattice constants $a = 19.997$ (4), $b = 26.635$ (4), $c = 7.656$ (2) Å and $Z = 8$. The structure was solved by the direct method and refined by a block-diagonal least-squares program to give an R value of 0.056 on the basis of the 1439 observed reflexions collected by diffractometry. In spite of its being a polycyclic aromatic hydrocarbon, the molecule is largely distorted from a planar structure owing to the intramolecular repulsion between the hydrogen atoms. It has an approximate twofold axis of rotation and assumes a propeller-like shape. The distances between the overcrowded carbon atoms are 2.97 and 2.94 Å respectively. Although the two [*a,b*]naphthalene rings of each benz[*de*]anthracene skeleton make an angle of 30.5°, the molecule retains the aromatic character.

Introduction

Tetrabenzo[*a,cd,j,lm*]perylene (hereinafter TBP) was prepared by the condensation of benzanthrone with copper powder, zinc chloride and sodium chloride (Aoki, 1964). This molecule is reasonably expected to show a non-planar distortion owing to intramolecular overcrowding, such as occurs in diperinaphthylene-anthracene (Rossmann, 1959) and dinaphthoperopyrene (Robertson & Trotter, 1959). Harnik, Herstein, Schmidt & Hirshfeld (1954) classified the overcrowded aromatic compounds into four groups. These higher condensed polycyclic aromatic hydrocarbons mostly have a tendency to form crystals which are not suitable for X-ray work and which sometimes exhibit structural disorder. Accordingly no quantitative information on intramolecular repulsion was available.

Accurately determined bond lengths and angles of polycyclic aromatic hydrocarbons may be discussed in comparison with theoretical calculations. On the other hand, a series of these compounds exhibits high photoconductivity, which is directly related to their intramolecular electronic states and to molecular arrangements in crystals. Recently TBP was found to show high photoconduction (Kohno, Kamura & Inokuchi, 1975). The detailed crystal structure of TBP is reported in the present paper.

Experimental

The crystals of TBP were kindly supplied by Professor Aoki of Toho University. Small, orange-red needles elongated along the c axis were grown by sublimation in a glass tube under helium atmosphere. The space group and the approximate cell dimensions were determined by oscillation and Weissenberg photographs with Cu $K\alpha$ radiation. The unit-cell dimensions were later refined by the least-squares method on the basis of 20 high-order reflexions measured on a diffractometer (Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å).

Crystal data

$C_{34}H_{18}$, $M = 426.14$, m.p. 331°C. Space group: *Pcab*, $Z = 8$; $a = 19.997$ (4), $b = 26.635$ (4), $c = 7.656$ (2) Å. $U = 4078$ Å³; $D_x = 1.388$, $D_m = 1.37$ g cm⁻³; $F(000) = 1776$; $\mu(\text{Mo}) = 0.86$ cm⁻¹.

The crystal used for X-ray work was approximately 0.15 × 0.15 × 0.30 mm in dimensions. All the accessible reflexions with 2θ less than 55° were measured on an automated four-circle diffractometer with Mo $K\alpha$ radiation monochromated by a graphite plate, the ω - 2θ scan technique being employed. Three standard reflexions were measured every fifty reflexions and background intensities were obtained at each end of the scan. Data were recorded for 2518 independent reflexions and those reflexions with $I < 3\sigma(I)$ were