

Etude Structurale de Dérivés du Chrome(0). II. Affinement de la Structure Cristalline et Moléculaire du Benzoate de Méthyle Chrome Tricarbonyle

PAR JEAN-YVES SAILLARD ET DANIEL GRANDJEAN

Laboratoire de Cristallographie, Equipe de Recherche Associée au CNRS, U.E.R. 'Structure et Propriétés de la Matière', Université de Rennes, 35031 Rennes Cédex, France

(Reçu le 8 décembre 1975, accepté le 21 janvier 1976)

The crystal and molecular structure of tricarbonyl(methyl benzoate)chromium has been determined by single-crystal X-ray study. The structure has been refined to R and R'' values of 0.034 and 0.035 respectively. Values of standard errors concerning bond lengths and angles allow comparison with the dicarbonylthiocarbonyl(methyl benzoate)chromium structure.

Dans le cadre d'études sur les dérivés du chrome(0), nous avons publié récemment la structure du benzoate de méthyle chrome dicarbonyle thiocarbonyle (Saillard, Le Borgne & Grandjean, 1975). Il nous était toutefois difficile d'effectuer une bonne comparaison avec le composé tricarbonylé correspondant; en effet, l'étude cristallographique publiée par Carter, McPhail & Sim (1967) comportait des écarts types trop importants sur les longueurs et angles de liaisons, c'est pourquoi nous avons entrepris un affinement de la structure du benzoate de méthyle chrome tricarbonyle.

Partie expérimentale

Les cristaux se présentent sous forme de plaquettes orangées, stables à l'air. Les paramètres cristallins déterminées par Carter *et al.* (1967) ont été affinés à partir des données du diagramme de poudre. Par souci de comparaison avec les travaux de Carter *et al.* (1967), la détermination de la structure a été menée avec la même maille non primitive que ces derniers.

Données radiocristallographiques

$\text{CrC}_{11}\text{H}_8\text{O}_5$: P.M. 272,2; système triclinique: $a=10,501$ (3), $b=11,488$ (11), $c=10,475$ (8) Å; $\alpha=107,82$ (6), $\beta=101,26$ (6), $\gamma=101,33$ (7)°; $V=1135$ Å³, $D_c=1,59$ g cm⁻³; $Z=4$; groupe de Laue: $\bar{1}$; groupe spatial: $C\bar{1}$.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre Nonius CAD 4 dans les conditions suivantes: anticathode Mo, monochromateur au graphite, balayage $\omega/2\theta$, angle de balayage: $S=120+30 \text{ tg } \theta$ (en $\frac{1}{100}$ de degrés), ouverture du compteur à scintillation: $D=2,5+0,5 \text{ tg } \theta$ (en mm).

L'exploitation de la moitié de l'espace réciproque pour des valeurs de θ comprises entre 2 et 28° a permis l'enregistrement de 2966 plans. Après le traitement des intensités réalisé à l'aide du programme MAXE (Le Marouille, 1972), avec rejet des plans tels que $\sigma(I)/I > 1$, 2008 réflexions indépendantes ont été conservées. Le monocristal étudié étant de faibles dimensions, les corrections d'absorption ont été négligées.

Détermination et affinement de la structure

Le choix des facteurs de diffusion atomiques et les techniques d'affinement a été décrit dans de précédents mémoires (Saillard, Le Borgne & Grandjean, 1975; Bars, Guillevic & Grandjean, 1973; Prewitt, 1966).

Les 17 atomes (non hydrogène) de la molécule indépendante ont été placés dans les positions et avec les facteurs d'agitation isotrope donnés par Carter *et al.* (1967), deux cycles d'affinement conduisant alors à un indice $R = \sum(|F_o| - K|F_c|) / \sum|F_o|$ de 0,109; l'utilisation de facteurs de température anisotropes pour tous ces atomes conduit à un indice R de 0,045. A ce stade une synthèse de Fourier-différence permet de placer les cinq atomes d'hydrogène du cycle. La localisation des atomes d'hydrogène du groupement méthyle étant plus ambiguë, ces derniers ont été placés par comparaison avec des positions calculées. Les positions de ces huit atomes ont été alors introduites, affectées d'un coefficient de température isotrope de 3 Å² maintenu constant lors de l'affinement. L'affinement de la constante d'échelle, des paramètres de position de tous les atomes et des paramètres d'agitation thermique des 17 premiers atomes conduit à une valeur finale de l'indice R égale à 0,034 et de l'indice pondéré $R'' = [\sum W(|F_o| - K|F_c|)^2 / \sum W|F_o|^2]^{1/2}$ égale à 0,035.*

Description et discussion de la structure

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique exprimés dans la maille non primitive $C\bar{1}$ sont rassemblés dans le Tableau 1 (avec la valeur des écarts types entre parenthèses). Les coordonnées atomiques exprimées dans la maille primitive $P\bar{1}$ sont rassemblées dans le Tableau 2. Le Tableau 3 donne les valeurs des distances interatomiques et angles de

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31624: 7 pp.). 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 1. Paramètres atomiques ($\times 10^5$) exprimés dans la maille non primitive $C\bar{1}$

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température anisotropes sont de la forme: $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$. Pour les atomes d'hydrogène le facteur de température est fixé à $B=3 \text{ \AA}^2$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cr	984 (5)	20993 (5)	20274 (5)	659 (5)	619 (5)	731 (6)	184 (4)	121 (4)	274 (4)
C(1)	1608 (28)	20643 (29)	2771 (32)	771 (34)	996 (35)	1004 (40)	118 (28)	117 (30)	490 (31)
C(2)	-10463 (32)	31243 (30)	20217 (34)	949 (39)	846 (36)	1507 (49)	323 (31)	207 (35)	353 (33)
C(3)	-14193 (29)	7241 (28)	12111 (28)	839 (34)	811 (32)	807 (34)	175 (27)	267 (28)	333 (27)
C(4)	16602 (30)	11370 (29)	25604 (30)	929 (36)	927 (34)	937 (37)	504 (29)	90 (29)	208 (29)
C(5)	8186 (28)	11438 (26)	34507 (28)	909 (34)	657 (28)	832 (34)	250 (25)	44 (27)	289 (25)
C(6)	6409 (26)	23140 (25)	42544 (26)	758 (31)	651 (28)	716 (31)	195 (24)	138 (25)	272 (24)
C(7)	13008 (28)	34549 (26)	41297 (28)	835 (32)	647 (28)	801 (33)	135 (24)	102 (27)	174 (25)
C(8)	21323 (28)	34250 (28)	32302 (30)	755 (33)	875 (33)	1026 (38)	62 (26)	106 (28)	401 (29)
C(9)	22821 (28)	22610 (32)	24186 (30)	665 (32)	1202 (40)	964 (37)	322 (29)	203 (27)	352 (31)
C(10)	-2560 (29)	22719 (28)	51926 (28)	928 (35)	789 (31)	812 (34)	278 (27)	171 (28)	340 (27)
C(11)	-10551 (38)	35120 (34)	69417 (36)	1730 (55)	1394 (46)	1386 (49)	691 (42)	907 (43)	599 (39)
O(1)	2047 (24)	20271 (24)	-8329 (24)	1451 (34)	1714 (35)	1146 (31)	175 (27)	330 (26)	857 (28)
O(2)	-17896 (27)	37399 (25)	19819 (32)	1485 (37)	1336 (34)	3183 (59)	879 (30)	303 (37)	702 (35)
O(3)	-23691 (22)	-1217 (22)	7076 (23)	1088 (29)	1121 (28)	1416 (33)	177 (23)	287 (25)	266 (24)
O(4)	-2711 (22)	34418 (19)	59352 (21)	1404 (30)	882 (23)	1179 (29)	413 (21)	707 (24)	387 (21)
O(5)	-8571 (24)	13195 (21)	52818 (23)	1708 (36)	885 (26)	1562 (34)	145 (25)	773 (29)	575 (24)

Tableau 1 (suite)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H(1)	-20233 (331)	31642 (308)	64467 (325)
H(2)	-7908 (333)	-43451 (308)	75267 (331)
H(3)	-8400 (319)	29952 (304)	74907 (328)
H(4)	17366 (344)	3685 (326)	20618 (353)
H(5)	2419 (349)	3847 (331)	35139 (348)
H(7)	11450 (355)	42231 (328)	46761 (355)
H(8)	24620 (355)	41173 (329)	31556 (350)
H(9)	28788 (360)	22267 (327)	17651 (360)

Tableau 2. Paramètres de position atomiques ($\times 10^5$) exprimés dans la maille élémentaire $P\bar{1}$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cr	-1703 (7)	20274 (4)	20009 (6)
C(1)	-19480 (50)	2771 (31)	19035 (40)
C(2)	-563 (55)	20217 (34)	41706 (43)
C(3)	19063 (48)	12111 (28)	21434 (39)
C(4)	-2368 (51)	25604 (29)	-5232 (42)
C(5)	14883 (47)	34507 (28)	3252 (38)
C(6)	12995 (44)	42544 (26)	16731 (36)
C(7)	-6260 (46)	41297 (27)	21541 (38)
C(8)	-23271 (49)	32302 (29)	12927 (40)
C(9)	-21245 (51)	24186 (30)	-211 (42)
C(10)	31767 (49)	51926 (28)	25279 (40)
C(11)	44848 (62)	69417 (35)	45671 (51)
O(1)	-30647 (41)	-8329 (23)	18224 (34)
O(2)	316 (47)	19819 (31)	55295 (35)
O(3)	31984 (38)	7076 (23)	22474 (30)
O(4)	27645 (35)	59352 (21)	37129 (28)
O(5)	48194 (39)	52818 (23)	21766 (31)
H(1)	53058 (556)	64467 (325)	51875 (451)
H(2)	39724 (562)	75267 (331)	51359 (454)
H(3)	53335 (549)	74907 (328)	38352 (441)
H(4)	-433 (591)	20618 (353)	-13681 (474)
H(5)	28873 (594)	35139 (348)	1428 (481)
H(7)	-6920 (600)	46761 (355)	30781 (483)
H(8)	-34237 (597)	31556 (350)	16553 (484)
H(9)	-33404 (605)	17651 (360)	-6521 (486)

liaison caractéristiques, le Tableau 4 les distances des atomes au plan moyen du cycle benzénique et le Tableau 5 les principales distances intermoléculaires.

La numérotation des atomes correspond à celle de la Fig. 1, vue de la molécule en projection sur le plan du cycle benzénique.

L'empilement intermoléculaire est représenté sur la Fig. 2. Les plans benzéniques sont parallèles entre eux et l'empilement est assuré par des liaisons intermoléculaires essentiellement de type hydrogène (*cf.* Tableau 5).

Comparaison des structures cristallines de $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ et $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}$

Les paramètres de la maille élémentaire (groupe spatial $P\bar{1}$) de $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ sont les suivantes: $a=6,997$, $b=10,007$, $c=8,509 \text{ \AA}$; $\alpha=91,77$, $\beta=95,23$, $\gamma=106,22^\circ$; $V=567 \text{ \AA}^3$.

Tableau 3. Distances interatomiques et angles de liaison caractéristiques de la molécule

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

(a) Distances interatomiques (\AA)		
C(4)—C(5)	1,404 (4)	Cr·····O(1) 2,996 (2)
C(5)—C(6)	1,421 (3)	Cr·····O(2) 2,995 (3)
C(6)—C(7)	1,414 (4)	Cr·····O(3) 2,997 (1)
C(7)—C(8)	1,402 (4)	
C(8)—C(9)	1,405 (4)	C(1)—O(1) 1,161 (4)
C(9)—C(4)	1,393 (4)	C(2)—O(2) 1,155 (4)
		C(3)—O(3) 1,148 (3)
C(6)—C(10)	1,393 (4)	
C(10)—O(5)	1,191 (4)	C(4)—H(4) 0,906 (35)
C(10)—O(4)	1,336 (3)	C(5)—H(5) 0,987 (38)
O(4)—C(11)	1,452 (4)	C(7)—H(7) 0,958 (36)
		C(8)—H(8) 0,836 (39)
Cr—C(4)	2,226 (3)	C(9)—H(9) 1,012 (41)
Cr—C(5)	2,211 (3)	
Cr—C(6)	2,214 (2)	C(11)—H(11) 0,985 (30)
Cr—C(7)	2,216 (2)	C(11)—H(2) 0,916 (29)
Cr—C(8)	2,228 (2)	C(11)—H(3) 0,972 (39)
Cr—C(9)	2,209 (2)	
		O(4)···H(7) 2,392 (41)
Cr—C(1)	1,836 (3)	O(5)···H(5) 2,453 (38)
Cr—C(2)	1,841 (3)	O(5)···H(1) 2,739 (36)
Cr—C(3)	1,849 (2)	

Tableau 3 (suite)

(b) Angles de liaisons (°)

C(9)—C(4)—C(5)	120,59 (23)	C(6)—C(10)—O(5)	124,21 (24)
C(4)—C(5)—C(6)	119,69 (17)	C(6)—C(10)—O(4)	111,05 (26)
C(5)—C(6)—C(7)	119,38 (17)	O(4)—C(10)—O(5)	124,72 (19)
C(6)—C(7)—C(8)	119,95 (18)	C(10)—O(4)—C(11)	115,48 (26)
C(7)—C(8)—C(9)	120,31 (21)	C(1)—Cr—C(2)	88,47 (14)
C(8)—C(9)—C(4)	119,98 (20)	C(1)—Cr—C(3)	88,68 (14)
		C(2)—Cr—C(3)	87,33 (14)
H(4)—C(4)—C(5)	116,62 (1,55)	O(1)—Cr—O(2)	88,34 (07)
H(4)—C(4)—C(9)	122,72 (1,56)	O(1)—Cr—O(3)	88,60 (07)
H(5)—C(5)—C(6)	114,25 (1,51)	O(2)—Cr—O(3)	88,42 (07)
H(5)—C(5)—C(4)	125,76 (1,52)	Cr—C(1)—O(1)	179,11 (27)
C(10)—C(6)—C(7)	122,98 (27)	Cr—C(2)—O(2)	177,99 (26)
C(10)—C(6)—C(5)	117,65 (24)	Cr—C(3)—O(3)	179,34 (25)
H(7)—C(7)—C(8)	123,05 (1,56)	H(1)—C(11)—H(2)	115,82 (3,01)
H(7)—C(7)—C(6)	117,00 (1,55)	H(1)—C(11)—H(3)	106,90 (2,86)
H(8)—C(8)—C(9)	123,09 (1,57)	H(2)—C(11)—H(3)	108,22 (2,99)
H(8)—C(8)—C(7)	116,35 (1,57)	H(1)—C(11)—O(4)	109,49 (1,42)
H(9)—C(9)—C(4)	118,87 (1,56)	H(2)—C(11)—O(4)	105,82 (1,40)
H(9)—C(9)—C(8)	121,07 (1,56)	H(3)—C(11)—O(4)	110,58 (1,41)

Tableau 4. Distances (Å) des atomes au plan moyen défini par les six atomes de carbone du cycle benzénique

Equation du plan: $-0,6550X + 0,1607Y - 0,7384Z + 2,3761 = 0$
 (X, Y, Z sont les coordonnées en Å relatives aux axes orthogonaux $a, c^* \wedge a, c^*$ correspondant à la maille non primitive $C\bar{1}$).

Cr	1,7144 (4)	C(8)	-0,0105 (29)
O(1)	3,4292 (24)	C(9)	0,0178 (30)
O(2)	3,5812 (29)	C(10)	0,0102 (29)
O(3)	3,5174 (23)	C(11)	-0,1404 (37)
O(4)	-0,0652 (21)	H(1)	0,72 (4)
O(5)	0,0540 (24)	H(2)	-0,42 (4)
C(1)	2,7686 (30)	H(3)	-0,81 (4)
C(2)	2,8423 (33)	H(4)	-0,03 (4)
C(3)	2,8233 (30)	H(5)	0,11 (4)
C(4)	-0,0137 (29)	H(7)	0,02 (4)
C(5)	0,0035 (29)	H(8)	0,04 (4)
C(6)	0,0013 (27)	H(9)	0,01 (4)
C(7)	0,0015 (28)		

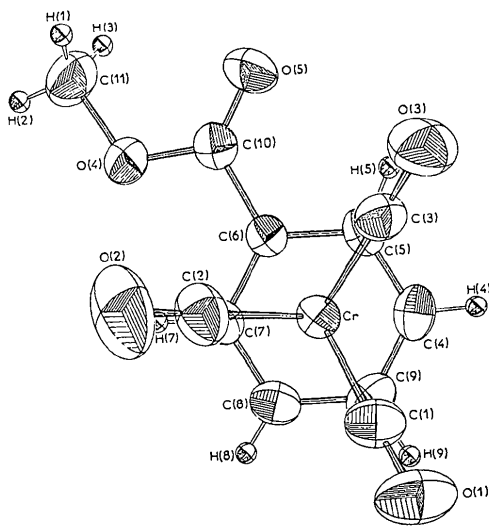
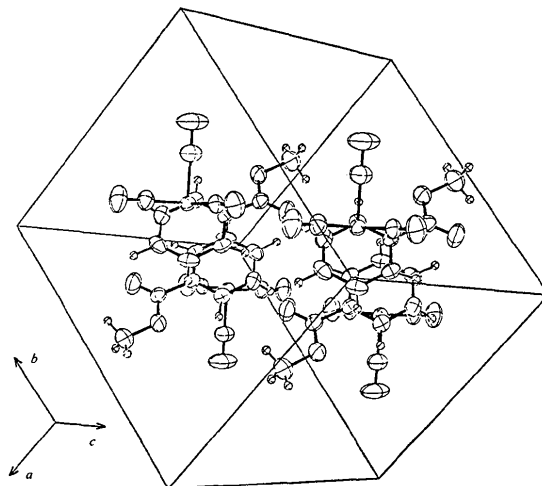


Fig. 1. Vue de la molécule en projection sur le plan du cycle benzénique.

Tableau 5. Distances intermoléculaires (Å) les plus courtes relativement à la molécule I (x, y, z , relativement à la maille primitive $P\bar{1}$)

O(1)···O(2 ^{vi})*	3,40	O(3)···C(11 ^{vi})	3,49
O(1)···O(3 ^{xii})	3,43	O(3)···H(8 ⁱⁱ)	2,98
O(1)···O(3 ^{iv})	3,46	O(3)···H(9 ^{iv})	2,82
O(1)···H(4 ^{iv})	2,83	O(5)···H(5 ^{xii})	2,75
O(1)···H(9 ^{ix})	2,52	O(5)···H(8 ⁱⁱ)	2,78
O(1)···H(3 ^{vi} ii)	2,54	O(5)···H(1 ^{vi})	2,87
O(2)···O(4 ^x)	3,32	C(5)···C(7 ^v)	3,40
O(2)···H(2 ^{vi} ii)	2,98	C(9)···C(10 ^v)	3,44
O(2)···H(4 ⁱⁱⁱ)	2,64		

* Les chiffres romains sont relatifs aux molécules équivalentes suivantes: (ii) $x+1, y, z$; (iii) $x, y, z+1$; (iv) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; (v) $\bar{x}, \bar{y}+1, z$; (vi) $\bar{x}+1, \bar{y}+1, \bar{z}+1$; (vii) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}+1$; (viii) $x-1, y-1, z$; (ix) $\bar{x}-1, \bar{y}, \bar{z}$; (x) $\bar{x}, \bar{y}+1, \bar{z}$; (xi) $x-1, y, z$; (xii) $\bar{x}+1, \bar{y}+1, z$.

Fig. 2. Vue en perspective de la maille cristalline ($C\bar{1}$).

Ces paramètres (excepté les angles α et γ) sont légèrement inférieurs aux paramètres de la maille élémentaire de $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}$ (Saillard *et al.*, 1975). De même les paramètres de position atomiques de $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ exprimés dans le même référentiel sont proches de leurs correspondants dans $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}$. On peut en déduire une analogie structurale entre les deux composés, la substitution d'un carbonyle par un thionyle n'ayant pour effet que d'augmenter légèrement le volume de la maille sans modifier fondamentalement les position relatives des atomes.

Le cycle benzénique

Le planéité du cycle est bien respectée, l'écart des atomes au plan moyen est faible (inférieure à 0,018 Å); comme dans $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}$, ce sont les atomes C(4) et C(9) qui présentent les écarts les plus grands, C(4) s'écartant du plan moyen en direction de l'atome de chrome et C(9) en direction opposée. Les longueurs de liaison C–C, comprises entre 1,393 (4) et 1,421 (3) Å sont plus dispersées que dans le composé thiocarbonylé, leur valeur moyenne qui est de 1,406 (4) Å n'est cependant pas significativement différentes de la valeur correspondante dans le composé thiocarbonylé [1,401 (4) Å] (Saillard *et al.*, 1975). La valeur moyenne des angles du cycle [119,98 (23)°] n'est pas significativement différente de 120°. Comme dans le composé thiocarbonylé, c'est l'angle relatif au carbone C(6) porteur du groupement ester, qui est petit [119,38 (17)°] alors que les liaisons C(6)–C(5) et C(6)–C(7) sont les plus longues du cycle; ces deux petites déformations, surtout la première, sont caractéristiques d'un cycle monosubstitué par un groupement conjugué (Domenicano, Vaciago & Coulson, 1975). La valeur moyenne des longueurs de liaison C–H qui est de 0,94 (5) Å est comparable à sa valeur correspondante dans le composé thiocarbonylé [0,93 (4) Å] (Saillard *et al.*, 1975). La distance des atomes d'hydrogène au plan moyen des atomes de carbone du cycle n'est pas significativement différente de zéro excepté dans le cas de H(5) où elle est égale à 0,11 (4) Å.

Distances Cr–C(cycle)

Les valeurs des distances Cr–C(cycle) sont comprises entre 2,226 (3) et 2,209 (2) Å. Comme dans le composé $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}$ (Saillard *et al.*, 1975) les distances Cr–C(cycle) les plus longues correspondant aux atomes C(4) et C(8) situés en position *méta* par rapport au substituant. La valeur moyenne Cr–C(cycle) qui est de 2,217 (3) Å est inférieure à la valeur correspondante dans le composé thiocarbonylé, il en est de même pour la distance Cr–cycle qui est de 1,714 pour 1,730 Å dans $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}$ (Saillard *et al.*, 1975).

Le trépied Cr(CO)₃

Tout comme dans $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}$ le trépied ne se trouve pas en position éclipsée parfaite par

rapport aux atomes de carbone situés en *ortho* et *para* du groupement ester; les angles d'éclipse sont respectivement de 4,3, 4,9 et 4,2° relativement aux atomes C(5), C(7) et C(9).

L'angle C(2)–Cr–C(3) [87,33 (14)°] est plus petit que les angles C(1)–Cr–C(2) et C(1)–Cr–C(3) qui ont des valeurs voisines [respectivement 88,47 (14) et 88,68 (14)°], un phénomène analogue est observé sur les angles O(carb.)–Cr–O(carb.). Cette petite déformation de la symétrie ternaire au niveau des angles au sommet du trépied peut être due à l'influence du substituant acétate du méthyle. Les longueurs de liaison Cr–C(carb.) ne sont pas égales, il en est de même pour les longueurs de liaison C–O(carb.), par contre la distance Cr...O reste constante, cette compensation des longueurs de liaison Cr–C(carb.) et C–O(carb.) est caractéristique des dérivés du benzotrène (Le Marouille, 1972; Dusausoy, 1972; Dusausoy, Protas, Besancon & Top, 1975). Les valeurs moyennes des distances Cr–C(carb.) et C–O(carb.) restent inférieures aux valeurs correspondantes dans le composé thiocarbonylé (Saillard *et al.*, 1975) [respectivement 1,842 (3), 1,155 (4) et 1,848 (3), 1,157 (3) Å]; il en est de même pour la valeur moyenne des distances Cr...O(carb.) [respectivement 2,996 (3) et 3,005 (2) Å]. Ceci confirme des travaux précédents (Richards, 1967; Simmoneaux, 1974) tendant à montrer que le ligand CS est meilleur donneur σ et meilleur accepteur π que le ligand CO.

L'angle de liaison Cr–C(2)–O(2) [177,99 (26)°] est plus petit que les angles Cr–C(1)–O(1) et Cr–C(3)–O(3) qui sont très proches de 180° [respectivement 179,11 (27) et 179,34 (25)°]. Le plan des atomes C(1), C(2) et C(3) reste pratiquement parallèle au plan moyen du cycle, l'angle entre ces deux plans étant de 1,70° alors que le plan formé par O(1), O(2) et O(3) fait un angle de 2,09° avec le plan du cycle.

La groupement ester

Les atomes de carbone et d'oxygène du groupement ester sont situés dans un même plan qui fait un angle de 4,0° avec le plan du cycle benzénique, le groupement ester subissant une rotation autour de l'axe C(6)–C(10). Les longueurs et angles de liaison du groupement ester dans $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ sont dans l'ensemble comparables à leurs homologues dans $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}$ à l'exception des liaisons C(6)–C(10) et C(10)–O(4) qui sont respectivement plus courtes que 0,008 Å et plus longues de 0,017 Å dans $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Références

- BARS, O., GUILLEVIC, J. & GRANDJEAN, D. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 48–57.
 CARTER, O. L., MCPHAIL, A. T. & SIM, G. A. (1967). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1619–1625.

- DOMENICANO, A., VACIAGO, A. & COULSON, C. A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 221–234.
- DUSAUSOY, Y. (1972). Thèse de doctorat d'état, Nancy, n° d'ordre, A. O. 6729.
- DUSAUSOY, Y., PROTAS, J., BESANCON, J. & TOP, S. (1975). *J. Organomet. Chem.* **94**, 47–53.
- LE MAROUILLE, J. Y. (1972). Thèse de 3ème cycle, Rennes.
- PREWITT, C. T. (1966). *A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program, SFSL-5*.
- RICHARDS, W. G. (1967). *Trans. Faraday Soc.* **63**, 257–267.
- SAILLARD, J. Y., LE BORGNE, G. & GRANDJEAN, D. (1975). *J. Organomet. Chem.* **94**, 409–416.
- SIMMONEAUX, G. (1974). Thèse de 3ème cycle, Rennes.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 2289

X-ray Powder Diagrams of Certain *n*-Alkanes: Corrigenda and Extension

BY S. C. NYBURG AND F. M. PICKARD

Lash Miller Chemical Laboratories, University of Toronto, Toronto, Canada M5S 1A1

AND NICO NORMAN

Institute of Physics, Universitetet i Oslo, Oslo 3, Norway

(Received 19 November 1975; accepted 30 January 1976)

From the known crystal structure of a 'key' *n*-alkane (in this case of *n*-octadecane, C₁₈H₃₈) it is possible to predict quite accurately the cell dimensions and atomic coordinates of all the isostructural members of the series. This principle has been applied to the (C_{*n*}H_{2*n*+2}) *n* even series, *n* = 10, 12, 14, and 16 and used to predict the detailed appearance of the powder photographs. The agreement for *n* = 12 and 14 is excellent; it is less good for *n* = 10 because of preferred orientation within the specimen and for *n* = 16 because of a rather poor-quality photograph.

Introduction

It has been shown (Nyburg & Potworowski, 1973) that, knowing the crystal structure of any one 'key' *n*-alkane (for the present series of triclinic alkanes, *n*-octadecane; Nyburg & Lüth, 1972), the unit-cell dimensions and crystal structures of all other members of the isostructural series can be quite accurately predicted, certainly down to *n* = 6 and as high in *n* as is desired. Consequently, the appearance of the X-ray powder photographs to be expected for the series can be predicted in detail.

Spacings and derived cell dimensions (but not intensities) of the powder diagrams of the even *n*-alkanes *n* = 10 through 16 were published from Oslo in 1972 [Norman & Mathisen (1972), hereinafter N & M]. Subsequently in Toronto, predictive calculations on spacings and intensities were carried out for these powder diagrams. The agreement was fairly good but some lines predicted to be moderately strong were not observed on the photographs (Nyburg & Pickard, 1974). These discrepancies have now been traced to an error in the matrix transforming atomic coordinates from one system of axes to another. (The transformed cell parameters were correct, so that *d* spacings were not affected.)

Intensities of the powder lines have now been measured in Oslo and we report a comparison of predicted and observed data.

Calculations

The choice of axes (system 1) used to describe the structure of triclinic *n*-octadecane, C₁₈, gives parameters *a* = 4.28₅, *b* = 4.82₀, *c* = 24.89₈ Å, α = 85.15, β = 67.8, γ = 72.7° (Nyburg & Lüth, 1972). The cell used to index the powder photographs C10 through C16 in Oslo (system 2) are related to those originally used to describe the crystal structure of C6 and C8 (N & M, 1961*a*, *b*). The relation between cells is **a**₂ = **a**₁; **b**₂ = -**b**₁; **c**₂ = -**a**₁ + **c**₁, as given previously (Nyburg & Pickard, 1974).

In the original predictions of alkane crystal structures, it was assumed that the *C* faces of the cells preserved the same parameters *a*, *b* and γ throughout the series. It is known, however, from single-crystal data, that there are small continuous changes within a series. Accordingly, for the present prediction of powder photographs, we have made use of known slight variations

Table 1. Cell dimensions (system 1) used to describe powder diagrams of even *n*-alkanes, C10 through C16

<i>n</i>	10	12	14	16
<i>a</i> (Å)	4.25	4.28	4.29	4.29
<i>b</i> (Å)	4.805	4.81	4.82	4.81
<i>c</i> (Å)	14.81	17.32	19.84	22.37
α (°)	82.11	83.27	84.10	84.70
β (°)	65.20	66.13	66.82	67.37
γ (°)	74.40	74.00	73.00	73.10