

O'KEEFFE, M. (1979). *Acta Cryst.* A **35**, 776–779.

SAVIGNY, N., ADOLPHE, C., ZALKIN, A. & TEMPLETON, D. H. (1973). *Acta Cryst.* B **29**, 1532–1535.

SAVIGNY, N., LARUELLE, P. & FLAHAUT, J. (1973). *Acta Cryst.* B **29**, 345–347.

SFEZ, G. & ADOLPHE, C. (1973). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **96**, 37–40.

SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* B **25**, 925–946.

TEMPLETON, D. H. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 788.

WYCKOFF, R. W. G. (1963). *Crystal Structures*, 2nd ed., pp. 294–295, 296–298, 385–386. New York: Wiley-Interscience.

ZACHARIASEN, W. H. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 231–236.

Acta Cryst. (1982). B **38**, 2395–2400

Conformations Structurales des Diastéréoisomères *exo* et *endo* du Tricarbonyl-[4a-8a- η -(méthyl-2 dihydro-1,2 naphthalénecarboxylate-3 de méthyle)]chrome

PAR RENÉ MERCIER ET JACQUES DOUGLADE

Laboratoire d'Electrochimie des Solides, ERA 810, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon CEDEX, France

ET JOËL VEBREL

Laboratoire de Chimie Appliquée, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon CEDEX, France

(Reçu le 25 janvier 1982, accepté le 22 mars 1982)

Abstract

The crystal structures of the two diastereoisomers tricarbonyl[4a-8a- η -(methyl 2-methyl-1,2-dihydro-3-naphthalenecarboxylate)]chromium, *exo* and *endo*, [Cr(C₁₃H₁₄O₂)(CO)₃], have been determined by X-ray diffraction ($\lambda = 0.71069$ Å). Both are monoclinic, space group *P2₁/c*, with *Z* = 4. *exo*: *a* = 10.163 (3), *b* = 13.390 (7), *c* = 12.761 (5) Å, $\beta = 120.55$ (4)°, *V* = 1496 Å³, *d_c* = 1.50 Mg m⁻³; *endo*: *a* = 9.658 (2), *b* = 10.945 (4), *c* = 14.230 (4) Å, $\beta = 98.71$ (2)°, *V* = 1487 Å³, *d_c* = 1.51 Mg m⁻³. Least-squares refinements with anisotropic temperature factors yielded final *R_w* values of 0.038 with 857 reflexions (*exo*) and 0.023 with 538 reflexions (*endo*). In each molecule, the CH₃ group of the cyclohexadienyl ring has an axial configuration with respect to the mean plane of the aromatic ring even for the *endo* isomer where the Cr(CO)₃ and CH₃ groups lie on the same side of the organic ligand. The Cr atoms are slightly displaced (0.04 Å) from the benzene-ring axis. Internal CH₃-ester interactions predominate over Cr(CO)₃-CH₃ repulsion.

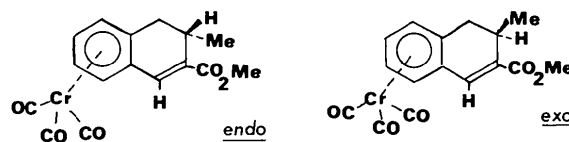
Introduction

C'est dans le but de dégager l'importance des facteurs conformationnels qui jouent un très grand rôle lors des cycloadditions dipolaires-1,3 et ainsi de contribuer à

l'explication de la stéréosélectivité et de la spécificité de ces réactions (Vebrel, 1981) que divers esters éthyléniques dérivant du dihydronaphthalénecarboxylate de méthyle ont été choisis comme modèles dipolarophiles (Vebrel & Carrie, 1982). L'un d'entre eux, le méthyl-2 dihydro-1,2 naphthalénecarboxylate-3 de méthyle a été soumis à une complexation par action du triaminetricarbonylchrome [Cr(CO)₃(NH₃)₃] dans l'espoir de moduler la diastéréosélectivité voire même d'inverser les résultats obtenus en série non complexée.

En fait, le greffage du trépied Cr(CO)₃ sur le noyau benzénique de ce dipolarophile conduit à deux diastéréoisomères *exo* et *endo* dont il paraissait utile de préciser la stéréochimie.

Deux situations s'offrent en effet au greffon tricarbonylchrome qui peut être soit du même côté, soit du côté opposé du substituant méthyle par rapport au plan moyen de la molécule comme indiqué sur le schéma suivant.



La détermination de la structure par diffraction de rayons X des deux diastéréoisomères *exo* et *endo* paraissait d'autant nécessaire que des interactions stériques entre le trépied et le substituant méthyle d'une part et la fonction ester méthylique d'autre part,

s'accompagnent généralement d'une modification profonde de la conformation de ces molécules.

Pour le méthyl-2 dihydro-1,2 naphthalène-carboxylate-3 de méthyle non complexé, nous avons montré dans un précédent travail (Vebrel, 1981) que l'interaction stérique $A^{1,2}$ définie par Johnson (1968) entre le substituant méthyle-2 équatorial et le groupe-ment ester pratiquement éclipsé, déstabilise totalement la conformation correspondante.

Mais s'il faut voir le substituant Me préférentiellement en axial dans la molécule non complexée, en est-il de même pour le diastéréoisomère complexé *endo* où l'encombrement introduit par $\text{Cr}(\text{CO})_3$ en *cis* du méthyle représente une gêne stérique considérable?

Synthèse et détermination des structures

La complexation du méthyl-2 dihydro-1,2 naphthalène-carboxylate-3 de méthyle est possible directement à partir de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mais les rendements obtenus sont faibles (<10%) en raison des réactions de polymérisation et de dismutation parasites inévitables dans les conditions de la complexation. Pour pallier ces inconvénients, nous avons déjà préconisé le triaminetricarbonylchrome qui permet une complexation directe dans des conditions douces (Mercier & Vebrel, 1981). La complexation est diastéréosélective et conduit préférentiellement à l'isomère *exo* (82%). La séparation des diastéréoisomères est effectuée par chromatographie liquide. Les deux isomères sont ensuite cristallisés dans des mélanges éther-hexane. Les microanalyses effectuées par le Service Central de Microanalyses de CNRS à Lyon sont en parfait accord avec les valeurs calculées.

Des monocristaux du composé *exo* ($0,25 \times 0,25 \times 0,25$ mm) et du composé *endo* ($0,25 \times 0,20 \times 0,20$ mm) ont été montés sur le diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 du Centre de Diffractométrie Automatique de Lyon-1. Les paramètres de la maille monoclinique (chaque cristal appartient au groupe $P2_1/c$) (*Abstract*) ont été affinés à partir des coordonnées angulaires de 25 réflexions indépendantes. Pour le composé *exo*, les intensités de 4392 réflexions indépendantes ont été mesurées dans le quart de la sphère de l'espace réciproque ($\theta < 29^\circ$) alors que pour le composé *endo*, 5736 mesures ont été faites ($\theta < 32^\circ$). La radiation utilisée est $\lambda\text{K}\alpha$ (0,7107 Å) d'un tube à anticathode de molybdène avec lame de graphite comme monochromateur. La mesure de l'intensité de référence d'une réflexion est effectuée toutes les heures pour vérifier la constance de celle-ci. Seules ont été conservées pour le calcul des facteurs de structure 857 (*exo*) et 538 (*endo*) réflexions indépendantes satisfaisant au test $I > 2,5\sigma(I)$. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation; l'absorption très faible ($\mu = 0,8 \text{ mm}^{-1}$, $\mu R \sim 0,1$) a été négligée. Les

mesures de densité par pycnométrie dans le *n*-tétradécane conduisent à la présence de quatre molécules par maille primitive.

La détermination de la structure revient donc à localiser la position des atomes d'une molécule dans l'unité asymétrique dans le groupe $P2_1/c$. L'examen des synthèses de Patterson permet de révéler les coordonnées de l'atome de chrome en position générale. Une synthèse de Fourier permet ensuite de localiser tous les atomes de carbone et d'oxygène. L'affinement des coordonnées réduites et des coefficients du tenseur d'agitation thermique anisotrope des 22 atomes conduit à l'indice résiduel pondéré R_w de 0,050 (*exo*) et de 0,038 (*endo*). Ce facteur d'accord a pour expression: $R_w = \frac{\sum w^{1/2}|F_o - |F_c||}{\sum w^{1/2}F_o}$ avec $w = 1$ pour $F_o < P_1$ et $w = F_o/P_1$ pour $F_o \geq P_1$ avec $P_1 = F_o \text{ max}/3$.

Une synthèse de Fourier différence permet de localiser les 14 atomes d'hydrogène de chaque molécule. Les coordonnées de ces 14 atomes ont été alors affinées en maintenant un coefficient d'agitation isotrope de 4 \AA^2 pour ces atomes. Cette introduction permet d'abaisser notablement l'indice d'accord pondéré final qui prend respectivement les valeurs suivantes: $R_w = 0,038$ (*exo*) et $R_w = 0,023$ (*endo*).* Les

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36857: 21 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique équivalents des atomes Cr, C et O dans le composé *exo*

$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$. Les écarts types figurent entre parenthèses.

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Cr	1375 (1)	1977 (1)	3663 (1)	2,33 (5)
C(1)	2966 (9)	2178 (7)	5198 (7)	3,65 (49)
C(2)	2190 (10)	0772 (7)	3743 (8)	3,87 (52)
C(3)	0300 (10)	1434 (7)	4273 (8)	3,61 (51)
C(4)	-0840 (9)	2572 (7)	2105 (7)	2,84 (47)
C(5)	-0071 (8)	2021 (7)	1628 (6)	3,12 (40)
C(6)	1480 (9)	2258 (6)	2024 (7)	2,48 (42)
C(7)	2181 (9)	3047 (7)	2812 (7)	3,68 (45)
C(8)	1426 (10)	3567 (6)	3294 (7)	3,93 (47)
C(9)	-0080 (10)	3340 (6)	2935 (7)	3,01 (46)
C(10)	-2465 (9)	2286 (6)	1681 (7)	3,05 (43)
C(11)	-3339 (8)	1957 (7)	0344 (6)	3,02 (39)
C(12)	-2396 (9)	1213 (6)	0122 (7)	2,84 (42)
C(13)	-0871 (9)	1246 (6)	0728 (6)	2,85 (42)
C(14)	-3121 (8)	0468 (6)	-0871 (7)	2,83 (44)
C(15)	-5435 (11)	-0094 (8)	-2554 (9)	4,45 (58)
C(16)	-3770 (9)	2832 (7)	-0528 (7)	3,78 (47)
O(1)	3998 (6)	2309 (5)	6167 (5)	3,67 (34)
O(2)	2754 (9)	-0008 (6)	3828 (7)	5,35 (46)
O(3)	-0461 (8)	1083 (6)	4618 (7)	5,27 (44)
O(4)	-2456 (7)	-0162 (5)	-1080 (6)	4,51 (42)
O(5)	-4637 (6)	0548 (4)	-1513 (5)	3,74 (34)

calculs relatifs à la structure ont été réalisés au Centre de Calcul de Besançon avec le programme *EIMDA* (fourni par M. Loiseleur de Lyon) pour les traitements de données, les programmes *CRISTAL* et *CRISAFFI* (élaborés par M. Marsau de Bordeaux) pour le calcul des facteurs de structure et l'affinement des paramètres et le programme *FFSYNT* [publié par M. Immirzi (1973)] pour les synthèses de Fourier. Les facteurs de diffusion atomiques utilisés sont ceux des atomes neutres Cr, C, O et H relevés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Description des structures

Les coordonnées des atomes relatifs à une molécule indépendante sont reportées dans les Tableaux 1 (*exo*) et 2 (*endo*) avec la valeur du coefficient d'agitation thermique isotrope B_{eq} . Les numéros des atomes d'hydrogène commencent par l'atome de carbone porteur de ces atomes. La configuration de chacune de ces molécules diastéréoisomères apparaît sur les Figs. 1 (*exo*) et 2 (*endo*) où chaque molécule est représentée sur deux projections orthogonales [(a) projection sur le plan moyen du cycle benzénique, (b) projection sur le

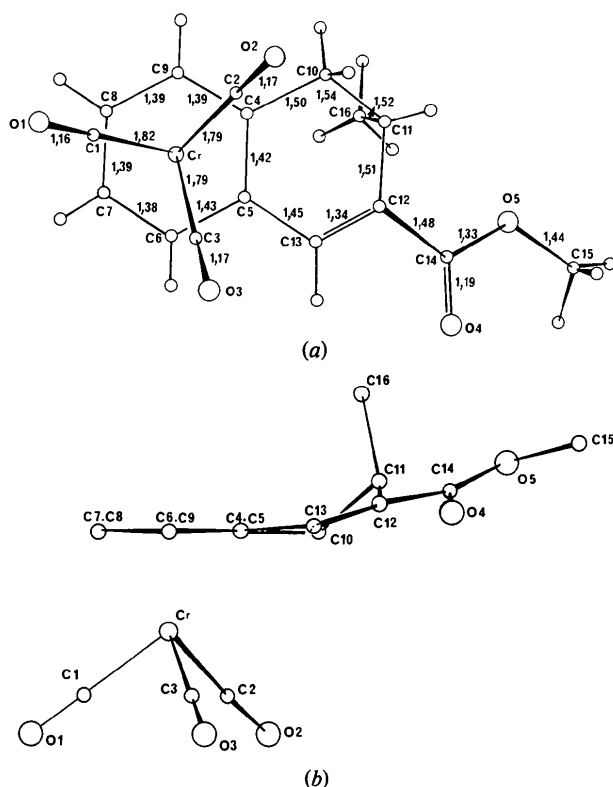


Fig. 1. Conformation structurelle du composé *exo*. Projection d'une molécule (a) sur le plan moyen des atomes de carbone du cycle aromatique et (b) sur un plan perpendiculaire défini par l'atome Cr et les milieux des liaisons C(4)-C(5) et C(7)-C(8). (Distances en Å).

plan défini par les atomes Cr et les milieux des liaisons C(7)-C(8) et C(4)-C(5). Cette seconde projection permet de montrer comment les atomes du ligand organique s'écartent du plan du cycle benzénique, la

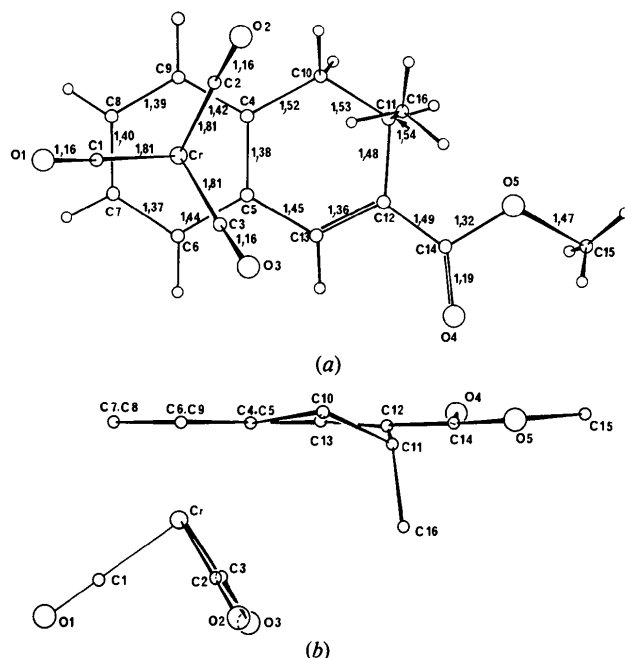


Fig. 2. Conformation structurelle du composé *endo*. Projection d'une molécule (a) sur le plan moyen des atomes de carbone du cycle aromatique et (b) sur un plan perpendiculaire défini par l'atome Cr et les milieux des liaisons C(4)-C(5) et C(7)-C(8). (Distances en Å.)

Tableau 2. Coordonnées fractionnaires ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique équivalents des atomes Cr, C et O dans le composé *endo*

$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$. Les écarts types figurent entre parenthèses.

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Cr	1219 (1)	0711 (1)	3351 (1)	2,45 (4)
C(1)	-0635 (8)	0407 (8)	3005 (6)	4,78 (46)
C(2)	1227 (8)	1422 (9)	2204 (7)	4,48 (41)
C(3)	0711 (8)	2158 (9)	3803 (6)	4,32 (47)
C(4)	3516 (7)	0306 (7)	3501 (5)	2,72 (37)
C(5)	3219 (7)	0663 (9)	4380 (5)	2,51 (34)
C(6)	2133 (8)	0060 (9)	4793 (6)	4,24 (40)
C(7)	1426 (8)	-0890 (9)	4303 (7)	4,16 (41)
C(8)	1713 (9)	-1247 (8)	3406 (7)	4,97 (44)
C(9)	2740 (7)	-0655 (8)	2994 (6)	3,64 (34)
C(10)	4754 (7)	0882 (8)	3124 (6)	3,13 (38)
C(11)	5140 (8)	2162 (8)	3511 (5)	2,95 (42)
C(12)	4986 (7)	2286 (7)	4523 (5)	2,24 (36)
C(13)	4027 (8)	1627 (7)	4913 (5)	2,29 (37)
C(14)	5772 (8)	3253 (9)	5120 (6)	5,04 (43)
C(15)	7648 (10)	4656 (9)	5235 (7)	5,73 (47)
C(16)	4254 (9)	3154 (8)	2941 (6)	3,63 (48)
O(1)	-1817 (6)	0217 (7)	2776 (4)	6,25 (39)
O(2)	1241 (6)	1906 (6)	1482 (4)	5,62 (41)
O(3)	0385 (7)	3103 (6)	4060 (5)	6,16 (38)
O(4)	5547 (7)	3542 (6)	5886 (5)	6,73 (45)
O(5)	6800 (5)	3967 (5)	4700 (4)	4,32 (34)

première projection (*a*) permettant de saisir le numérotage des atomes et la configuration du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ par rapport au cycle benzénique et à ses substituants]. Nous discuterons des paramètres intramoléculaires principalement par comparaison avec la molécule (I) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (Saillard & Grandjean, 1976) et celle de (II) $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_3$ (Mercier & Vebrel, 1981) qui sont plus simples mais présentent certains points communs avec ces molécules.

Discussion

Le cycle benzénique

La planéité du cycle est très bien respectée (*exo*: Tableau 3; *endo*: Tableau 4), l'écart des atomes de carbone au plan moyen étant inférieur à 0,02 Å. Les longueurs des liaisons C—C (Tableaux 5 et 6) sont très proches de la valeur moyenne de 1,40 Å qui est la

Tableau 3. Distances (Å) des atomes de la molécule *exo* au plan moyen défini par les six atomes de carbone du cycle benzénique de la forme $AX + BY + CZ + D = 0$, où *X*, *Y* et *Z* sont les coordonnées en Å relatives aux axes orthogonaux *a*, *b*, *c**

$$A = 0,0745; B = 0,6472; C = -0,7587; D = -0,3035$$

Cr	1,717 (3)	C(5)	-0,006 (9)	C(12)	-0,46 (1)
C(1)	2,78 (1)	C(6)	0,020 (8)	C(13)	-0,07 (1)
C(2)	2,77 (1)	C(7)	-0,022 (8)	C(14)	-0,63 (1)
C(3)	2,81 (1)	C(8)	0,010 (9)	C(15)	-1,46 (1)
O(1)	3,44 (1)	C(9)	0,044 (9)	C(16)	-2,33 (1)
O(2)	3,48 (1)	C(10)	-0,01 (1)	O(4)	-0,32 (1)
O(3)	3,47 (1)	C(11)†	-0,84 (1)	O(5)	-1,16 (1)
C(4)	-0,005 (9)				

† Carbone porteur du groupe CH_3 [C(16)] en *exo* du trépied. La liaison axiale C(11)—C(16) fait un angle de 79,8 (0,5)° avec le plan moyen du cycle benzénique.

Tableau 4. Distances (Å) des atomes de la molécule *endo* au plan moyen défini par les six atomes de carbone du cycle benzénique de la forme $AX + BY + CZ + D = 0$, où *X*, *Y* et *Z* sont les coordonnées en Å relatives aux axes orthogonaux *a*, *b*, *c**

$$A = -0,6161; B = 0,6541; C = -0,4389; D = -3,5612$$

Cr	1,721 (4)	C(5)	-0,002 (7)	C(12)	0,04 (1)
C(1)	2,77 (1)	C(6)	0,012 (9)	C(13)	-0,03 (1)
C(2)	2,78 (1)	C(7)	-0,010 (8)	C(14)	-0,03 (1)
C(3)	2,84 (1)	C(8)	-0,002 (7)	C(15)	-0,19 (1)
O(1)	3,45 (1)	C(9)	0,011 (8)	C(16)	1,86 (1)
O(2)	3,47 (1)	C(10)	-0,15 (1)	O(4)	-0,06 (1)
O(3)	3,58 (1)	C(11)†	0,35 (1)	O(5)	-0,12 (1)
C(4)	-0,009 (9)				

† Carbone porteur du groupe CH_3 [C(16)] en *endo* du trépied. La liaison axiale C(11)—C(16) fait un angle de 80,2 (0,5)° avec le plan moyen du cycle benzénique.

valeur habituelle pour les liaisons C—C du cycle benzénique; on notera (Tableaux 7 et 8) également que les angles C—C—C ne s'écartent pas de façon significative de la valeur moyenne de 120°, bien que le cycle

Tableau 5. Distances interatomiques (Å) et écarts types dans le composé *exo*

Cr—C(1)	1,819 (9)	C(4)—C(5)	1,418 (12)
Cr—C(2)	1,792 (10)	C(5)—C(6)	1,426 (12)
Cr—C(3)	1,787 (10)	C(6)—C(7)	1,381 (13)
		C(7)—C(8)	1,390 (14)
Cr—C(4)	2,259 (9)	C(8)—C(9)	1,390 (14)
Cr—C(5)	2,242 (8)	C(9)—C(4)	1,394 (14)
Cr—C(9)	2,232 (10)	Moyenne	1,400
Cr—C(6)	2,180 (9)		
Cr—C(7)	2,193 (9)	C(4)—C(10)	1,504 (12)
Cr—C(8)	2,187 (10)	C(10)—C(11)	1,536 (12)
Moyenne	2,215	C(11)—C(12)	1,506 (12)
		C(12)—C(13)	1,335 (13)
Cr—O(1)	2,976 (6)	C(13)—C(5)	1,451 (12)
Cr—O(2)	2,962 (9)	C(12)—C(14)	1,482 (12)
Cr—O(3)	2,952 (8)	C(14)—O(4)	1,193 (10)
C(1)—O(1)	1,158 (11)	C(14)—O(5)	1,332 (10)
C(2)—O(2)	1,170 (14)	O(5)—C(15)	1,439 (13)
C(3)—O(3)	1,166 (13)	C(11)—C(16)	1,519 (12)

Tableau 6. Distances interatomiques (Å) et écarts types dans le composé *endo*

Cr—C(1)	1,814 (8)	C(4)—C(5)	1,381 (10)
Cr—C(2)	1,809 (8)	C(5)—C(6)	1,438 (10)
Cr—C(3)	1,805 (8)	C(6)—C(7)	1,375 (11)
		C(7)—C(8)	1,402 (12)
Cr—C(4)	2,241 (7)	C(8)—C(9)	1,387 (11)
Cr—C(5)	2,241 (7)	C(9)—C(4)	1,423 (10)
Cr—C(6)	2,225 (8)	Moyenne	1,401
Cr—C(9)	2,208 (7)		
Cr—C(7)	2,205 (8)	C(4)—C(10)	1,520 (10)
Cr—C(8)	2,194 (9)	C(10)—C(11)	1,531 (10)
Moyenne	2,219	C(11)—C(12)	1,476 (10)
		C(12)—C(13)	1,357 (10)
Cr—O(1)	2,972 (6)	C(13)—C(5)	1,455 (10)
Cr—O(2)	2,967 (6)	C(12)—C(14)	1,491 (11)
Cr—O(3)	2,961 (7)	C(14)—O(4)	1,186 (9)
C(1)—O(1)	1,158 (10)	C(14)—O(5)	1,325 (10)
C(2)—O(2)	1,158 (10)	O(5)—C(15)	1,472 (11)
C(3)—O(3)	1,156 (10)	C(11)—C(16)	1,536 (11)

Tableau 7. Angles de valence (°) et écarts types dans le composé *exo*

C(1)—Cr—C(2)	86,5 (0,8)	C(13)—C(5)—C(4)	120,2 (1,1)
C(2)—Cr—C(3)	88,6 (0,8)	C(5)—C(4)—C(10)	117,3 (1,1)
C(3)—Cr—C(1)	89,8 (0,7)	C(4)—C(10)—C(11)	112,4 (1,0)
		C(10)—C(11)—C(12)	109,6 (1,0)
Cr—C(1)—O(1)	178,7 (0,8)	C(10)—C(11)—C(16)	112,4 (1,0)
Cr—C(2)—O(2)	178,1 (1,1)	C(12)—C(11)—C(16)	110,3 (1,0)
Cr—C(3)—O(3)	176,8 (1,0)	C(11)—C(12)—C(13)	122,1 (1,1)
		C(12)—C(13)—C(5)	120,0 (1,2)
C(4)—C(5)—C(6)	118,9 (1,0)	C(11)—C(12)—C(14)	121,3 (1,0)
C(5)—C(6)—C(7)	119,8 (1,1)	C(13)—C(12)—C(14)	116,3 (1,1)
C(6)—C(7)—C(8)	120,6 (1,3)	C(12)—C(14)—O(4)	125,2 (1,0)
C(7)—C(8)—C(9)	120,5 (1,3)	C(12)—C(14)—O(5)	112,8 (1,1)
C(8)—C(9)—C(4)	120,3 (1,3)	O(4)—C(14)—O(5)	122,0 (1,0)
C(9)—C(4)—C(5)	119,8 (1,2)	C(14)—O(5)—C(15)	116,9 (1,1)
Moyenne	120		

Tableau 8. Angles de valence (°) et écarts types dans le composé *endo*

C(1)—Cr—C(2)	88,4 (9,6)	C(13)—C(5)—C(4)	120,6 (1,0)
C(2)—Cr—C(3)	89,0 (0,6)	C(5)—C(4)—C(10)	119,0 (0,9)
C(3)—Cr—C(1)	87,0 (0,7)	C(4)—C(10)—C(11)	114,5 (0,9)
Cr—C(1)—O(1)	179,4 (0,7)	C(10)—C(11)—C(12)	112,3 (0,9)
Cr—C(2)—O(2)	178,2 (0,7)	C(10)—C(11)—C(16)	111,8 (0,9)
Cr—C(3)—O(3)	177,5 (0,8)	C(12)—C(11)—C(16)	108,7 (1,2)
C(4)—C(5)—C(6)	120,3 (0,9)	C(11)—C(12)—C(13)	121,7 (1,0)
C(5)—C(6)—C(7)	118,5 (0,9)	C(12)—C(13)—C(5)	121,2 (1,0)
C(6)—C(7)—C(8)	121,4 (1,1)	C(11)—C(12)—C(14)	120,2 (0,9)
C(7)—C(8)—C(9)	120,5 (1,0)	C(13)—C(12)—C(14)	117,7 (1,0)
C(8)—C(9)—C(4)	119,1 (1,0)	C(12)—C(14)—O(4)	124,3 (1,1)
C(9)—C(4)—C(5)	120,2 (0,9)	C(12)—C(14)—O(5)	110,8 (0,9)
Moyenne	120	O(4)—C(14)—O(5)	124,8 (1,1)
		C(14)—O(5)—C(15)	115,1 (1,0)

du composé ait légèrement une forme de toit [les atomes C(6) et C(9) présentant des angles inférieurs à 120° se rapprochent de l'atome de Cr]. Ce type de distorsion, néanmoins très faible, avait été remarqué dans la molécule (II) (Mercier & Vebrel, 1981).

Le cycle hexagonal et son substituant CH₃

Le cycle n'est évidemment pas plan, mais possède une forme d'enveloppe, la pointe de l'enveloppe étant l'atome sp³ C(11), précisément porteur du groupe méthyle. Les liaisons C(4)—C(10), C(10)—C(11) et C(11)—C(12) sont voisines de 1,51 Å qui est la longueur typique d'une simple liaison. La liaison double C(12)—C(13) a une longueur voisine de 1,35 Å comme dans le cas du dérivé (II) de l'indène (Mercier & Vebrel, 1981). La déformation du cycle par rapport au plan moyen est donc marquée par la position de l'atome C(11); cet atome, dans le cas du dérivé *exo* (Tableau 3) est en effet à 0,84 Å à l'opposé du trépied, alors que dans le composé *endo*, cet atome est à 0,35 Å du même côté du trépied; la déformation du cycle est donc beaucoup plus prononcée dans le cas du dérivé *exo* que dans le cas du dérivé *endo* où il semble y avoir répulsion entre le trépied et cette pointe C(11) du cycle.

Les groupes CH₃ fixés sur l'atome de carbone asymétrique C(11) sont situés en position axiale vis-à-vis du cycle; il est remarquable que les liaisons C(11)—C(16) forment un angle voisin de 80° avec le plan moyen du cycle; dans le cas du dérivé *exo*, cette liaison est opposée au trépied alors qu'elle est dans la direction du trépied dans le composé *endo*.

Il est à noter que cette position axiale n'est pas évidente *a priori* et qu'on aurait pu penser, pour des raisons stériques, que le complexe *endo* ait une liaison C(11)—CH₃ équatoriale; la distance Cr—C(16) est néanmoins relativement longue (4,07 Å) bien que ces deux atomes soient sensiblement à la même distance et du même côté du cycle benzénique [Cr 1,72 Å, C(16) 1,86 Å].

Le trépied Cr(CO)₃

Dans le cas du composé *exo* (Tableau 5), il existe deux types de distances Cr—C(cycle), trois au voisinage de 2,24 Å et trois plus courtes autour de 2,19 Å, cela signifie que l'atome de Cr est excentré de 0,04 Å de l'axe du cycle et dans la direction de l'atome de carbone C(7); le trépied a, par ailleurs, une configuration intermédiaire entre les conformations habituelles éclipsées et décalées, l'angle d'éclipse entre les plans Cr—C(2)—O(2)—GR et Cr—C(4)—C(7)—GR étant de 11 (1)°, GR étant le centre de gravité du cycle. Le trépied Cr(CO)₃ est relativement bien trirectangle avec des liaisons C—O voisines de 1,16 Å et des angles Cr—C—O voisins de 178°; les trois atomes d'oxygène sont à des distances très voisines du cycle benzénique (entre 3,44 et 3,48 Å).

La configuration du trépied Cr(CO)₃ dans le composé *endo* est plus intéressante. Les trois liaisons C—O ont des longueurs quasi identiques (entre 1,156 et 1,158 Å) ainsi que les distances Cr—O (entre 2,961 et 2,972 Å), il y a donc moins de distorsion que dans le trépied *exo*.

La configuration (Fig. 2a) du trépied est parfaitement décalée comme cela est observé dans les composés (I) et (II). Cette conformation décalée se retrouve dans les diastéréoisomères *exo* et *endo* du tricarbonyl(indanol)chrome (Gentric, 1976). La grande similitude avec le dérivé indénique (II) est le fait que le trépied est décalé de 0,04 Å de l'axe du cycle benzénique dans une direction opposée au cycle non saturé [vers le milieu de C(7)—C(8)]; cela est nettement visible lorsque l'on considère les distances Cr—C(cycle) où l'on passe de deux liaisons longues (2,24 Å) avec C(4) et C(5) à deux liaisons courtes (2,20 Å) avec C(7) et C(8).

Le groupement ester

Les caractéristiques géométriques de ce groupe sont voisines de celles des groupes présents dans les composés (I) et (II). La liaison C=O (1,19 Å) est en *syn* de la liaison C=C du cycle insaturé.

Dans le composé *exo*, ce groupe fuit nettement le trépied en s'écartant du plan du cycle benzénique alors que dans le composé *endo*, les atomes de ce groupe ester COOCH₃ sont très proches du plan du cycle benzénique (entre -0,03 et -0,19 Å).

Dans ces deux complexes, les interactions trépied-squelette organique conduisent à un léger décalage du trépied Cr(CO)₃ à l'opposé du cycle non saturé et à une très légère déformation en bateau du cycle aromatique. La complexation de cette molécule par Cr(CO)₃ maintient le groupe méthyle en configuration axiale pour minimiser l'interaction avec le groupe ester. Cette interaction est donc nettement prédominante sur celle provoquée par le trépied. Néanmoins, l'approche du

trépiéd en *endo* est plus difficile puisque les proportions des deux diastéréoisomères obtenus sont de 82% *exo* et 18% *endo*.

Nous remercions vivement MM Faure et Loiseleur de l'Université de Lyon I pour les conseils et l'aide qu'ils nous ont apportés.

Références

GENTRIC, E. (1976). Thèse 3ème cycle, Univ. de Rennes, France.

IMMIRZI, A. (1973). *J. Appl. Cryst.* **6**, 246–249.
International Tables for X-ray Crystallography (1974).
 Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, F. (1968). *Chem. Rev.* **68**, 375–413.
 MERCIER, R. & VEBREL, J. (1981). *Acta Cryst.* **B37**,
 1071–1075.
 SAILLARD, J.-Y. & GRANDJEAN, D. (1976). *Acta Cryst.* **B32**,
 2285–2289.
 VEBREL, J. (1981). Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. de
 Besançon, France.
 VEBREL, J. & CARRIE, R. (1982). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp.
 116–124.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 2400–2404

The Structure of Chlorotris[1–3- η -(1,4,7-trimethylindenyl)]thorium

BY M. R. SPIRLET

Laboratoire de Physique Expérimentale, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgium

J. REBIZANT

*Commission of the European Communities, European Institute for Transuranium Elements, Postfach 2266,
 D-7500 Karlsruhe, Federal Republic of Germany*

AND J. GOFFART*

Institut de Radiochimie, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgium

(Received 2 December 1981; accepted 1 April 1982)

Abstract

$[\text{Th}(\text{C}_{12}\text{H}_{13})_3\text{Cl}]$ crystallizes in space group $P2_1/c$ with $a = 9.781$ (2), $b = 16.565$ (2), $c = 18.913$ (2) Å, $\beta = 100.96$ (1)° and $D_c = 1.632$ Mg m⁻³ for $Z = 4$. The crystal structure was solved by direct methods. Full-matrix least-squares refinement with all atoms except H treated anisotropically gave an R value of 0.022 for 3759 reflections. Coordination about the Th atom is a slightly distorted tetrahedron. The Th atom is bonded to the Cl atom with a Th–Cl bond length of 2.664 (1) Å. The distances from the Th atom to the C atoms of each five-membered ring of the three indenyl moieties range from 2.721 (3) to 2.962 (3) Å. The orientation of the trimethylindenyl rings and the shorter bonds observed between the Th atom and the three isolated C atoms of the five-membered ring of each indenyl moiety suggest a trihapto character of the metal–carbon bonding.

* Chercheur qualifié FNRS.

Introduction

Since the initial report of the preparation and characterization of uranocene (Streitwieser & Muller-Westerhoff, 1968; Zalkin & Raymond, 1969; Avdeef, Raymond, Hodgson & Zalkin, 1972), considerable interest has been generated about the nature of the metal–carbon bond in organoactinide complexes.

While structural data have been reported for a number of π -sandwich organouranium compounds (Hodgson, Dempf & Raymond, 1971; Hodgson & Raymond, 1973; Wong, Yen & Lee, 1965; Burns & Laubereau, 1971; Burns, 1974; Leong, Hodgson & Raymond, 1973; Fischer, Klahne & Kopf, 1978; Perego, Cesari, Farina & Lugli, 1975, 1976; Atwood, Hains, Tsutsui & Gebala, 1973), thorium complexes have not been extensively investigated to date. Structural data exist only for bis(cyclooctatetraene)thorium (Avdeef *et al.*, 1972), bis(cyclopentadienyl)dithorium (Baker, Raymond, Marks & Wachter, 1974) and bis(2-butene-2,3-diolato)bis(pentamethylcyclopenta-