

hydrogen bonds between the hydroxyl O (at $\frac{1}{2} - x$, $-\frac{1}{2} + y$, $1\frac{1}{2} - z$) and piperidine N (at x, y, z) with N(1)—O(1), 2.88 and N(1)—H(1), 2.11 Å. There are no other unusually short interatomic contacts.

We thank Dr I. Møller Nielsen of H. Lundbeck & Co., Denmark for supplying the crystals, the Medical Research Council for financial support and the Science Research Council for provision of the diffractometer. The structure was solved with the *SHELX* series of programs written by Dr G. M. Sheldrick and the figures drawn with the program *PLUTO* written by Dr W. D. S. Motherwell.

References

- HORN, A. S., POST, M. L. & KENNARD, O. (1975). *J. Pharm. Pharmacol.* **27**, 553–563.
- HORN, A. S. & SNYDER, S. H. (1971). *Proc. Natl. Acad. Sci. US*, **68**, 2325–2328.
- KLEIN, D. F. & DAVIS, J. M. (1969). In *Diagnosis and Drug Treatment of Psychiatric Disorders*. Baltimore: Williams & Wilkins.
- MILLER, R. J., HORN, A. S. & IVERSEN, L. L. (1974). *Mol. Pharmacol.* **10**, 759–766.
- MØLLER NIELSEN, I., BOECK, V., CHRISTENSEN, A. V., DANNESKIOLD-SAMSOE, P., HYTELL, J., LANGELAND, J., PEDERSEN, V. & SVENDSEN, O. (1977). *Acta Pharmacol. Toxicol.* In the press.
- MØLLER NIELSEN, I., PEDERSEN, V., NYMARK, M., FRANCK, K. F., BOECK, V., FJALLAN, B. & CHRISTENSEN, A. V. (1973). *Acta Pharmacol. Toxicol.* **33**, 353–362.
- POST, M. L., KENNARD, O. & HORN, A. S. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1644–1646.
- POST, M. L., KENNARD, O. & HORN, A. S. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2724–2726.
- POST, M. L., KENNARD, O., SHELDRIK, G. M. & HORN, A. S. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2366–2368.
- RODGERS, J. R., HORN, A. S. & KENNARD, O. (1976). *J. Pharm. Pharmacol.* **28**, 246–247.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 3747–3751

Un Exemple de Délocalisation Electronique Totale dans l'Anneau Cyclobutadiénique: Structure Cristalline et Moléculaire de $\{[(C_2H_5)_4C_4]NiBr_2\}_2$

PAR GUY GUERCH ET PIERRE MAURET

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse, France

ET JOËL JAUD ET JEAN GALY

Service de Cristallographie, Laboratoire de Chimie de Coordination, BP4142, 31030 Toulouse CEDEX, France

(Reçu le 9 mai 1977, accepté le 1 juin 1977)

The crystal structure of $\{[(C_2H_5)_4C_4]NiBr_2\}_2$ has been determined from three-dimensional single-crystal X-ray data. Two dimer molecules occupy a monoclinic unit cell of space group $P2_1/c$ and dimensions $a = 8.36$, $b = 14.79$, $c = 12.84$ Å and $\beta = 113.78^\circ$. The Ni atoms are bound to three Br atoms forming the trigonal base of a kind of tetrahedron, the apex of which is occupied by the centre of gravity (G) of the cyclobutadiene ring. In the carbon ring the C—C distances are equivalent, which implies total electron delocalization. The $NiBr_3G$ units share a Br—Br edge in order to form the dimer.

La cyclotrimérisation et la polymérisation d'alcynes substitués par l'intermédiaire des métaux de transition a fait l'objet d'un certain nombre d'études. Ainsi, à basse température et sous atmosphère inerte, en présence du bromure de nickel et du bromure de phényl ou mésitylmagnésium, l'hexyne-3 est transformé en hexaéthylbenzène et en polyhexyne-3 linéaire (Mauret, Pellegrina

& Guersch, 1975; Mauret, Guersch & Ollagnier, 1977). Lorsque la réaction est terminée par chauffage au reflux et hydrolyse acide, on isole également un complexe organique du nickel.

Ce complexe est facilement recristallisé de solutions acétoniques sous forme de cristaux violet foncé. Il est soluble dans un grand nombre de solvants organiques:

benzène, toluène, chloroforme; ces solutions ne sont pas conductrices. Il est également soluble dans l'eau et les alcools avec changement de coloration du violet au jaune; les solutions sont alors conductrices et donnent avec le nitrate d'argent un précipité blanc immédiat de bromure d'argent; avec la diméthylglyoxime, il y a apparition très rapide du précipité rouge caractéristique.

L'analyse élémentaire correspond à la formule $C_{12}H_{20}NiBr_2$: % calculé: C 37,64, H 5,23, Ni 15,35, Br 41,78; % mesuré: C 37,64, H 5,22, Ni 15,94, Br 41,46. La détermination de masse moléculaire par tonométrie donne $M_r = 700 \pm 40$, ce qui suggère une forme dimère (M_r calculée = 765): $(C_{12}H_{20}NiBr_2)_2$.

La résonance magnétique du proton en solution dans le chloroforme deutérié indique la présence de groupes C_2H_5 tous équivalents (un seul triplet centré à 1,19 p.p.m. et un seul quadruplet à 2,05 p.p.m.).

L'analyse radiocristallographique était nécessaire pour établir la structure spatiale de ce composé.

Analyse radiocristallographique – détermination de la structure

Une première étude effectuée sur une chambre de précession a permis de déterminer les paramètres et le groupe spatial du cristal de bromure de tétraéthylcyclobutadiénenickel.

Un monocristal, de qualité contrôlée au goniomètre optique, se présentant sous la forme d'un prisme violet foncé de $0,12 \times 0,14 \times 0,19$ mm a été sélectionné.

La mesure des réflexions hkl a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius de type CAD-4 pour la radiation $Cu K\alpha$. L'ensemble des conditions de mesures et les résultats expérimentaux sont résumés dans le Tableau 1. Les méthodes présidant au choix des conditions de mesure figurent dans une précédente publication (Mosset, Bonnet & Galy, 1977).

La structure a été déterminée par déconvolution de la fonction de Patterson et séries de Fourier. Les facteurs de diffusion des atomes ont été extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). L'affinement portant sur l'unité asymétrique a été conduit de la manière suivante: affinement par moindre carrés avec agitation thermique isotrope sur les trois atomes lourds: $R = 0,29$; localisation des atomes de carbone par séries de Fourier; affinement avec agitation thermique isotrope sur tous les atomes, hydrogènes exceptés: $R = 0,140$; affinement avec agitation thermique anisotrope sur les mêmes atomes: $R = 0,075$; détermination de la position des atomes d'hydrogène à partir d'un calcul théorique; affinement enfin, avec agitation thermique anisotrope sur tous les atomes, la contribution des atomes d'hydrogène étant simplement introduite dans le calcul: $R = 0,056$.

Tableau 1. Conditions de mesures et résultats expérimentaux

1. Données physiques et cristallographiques

Formule:	$\{(C_2H_5)_4C_4 NiBr_2\}_2$	Masse moléculaire:	mesurée = 700 (40)
Système cristallin:	monoclinique	calculée = 765	
$a = 8,36$ (2) Å		Groupe spatial: $P2_1/c$	$\beta = 113,78$ (5)°
$b = 14,79$ (4)			$V = 1452$ Å ³
$c = 12,84$ (3)			$Z = 2$
$\rho_{exp} = 1,77$ (1) g cm ⁻³		$F(000) = 360$	
$\rho_x = 1,749$ g cm ⁻³			
Coefficient d'absorption: $\mu(\lambda Cu K\alpha) = 110,24$ cm ⁻¹			
Morphologie: prisme de $0,12 \times 0,14 \times 0,19$ mm			

2. Conditions d'enregistrement

Température: 25 °C	
Radiation: $Cu K\alpha$	
Monochromatisation: monochromateur graphite	
Distance cristal-détecteur: 207 mm	
Fenêtre du détecteur: hauteur = 4 mm,	
largeur = $(3,5 + 0,5 \text{ tg } \theta)$ mm	
Angle de 'take-off': 4°	
Mode de balayage: $\theta-2\theta$	
Angle de Bragg maximum: 76°	
Amplitude de balayage: $(1 + 0,147 \text{ tg } \theta)$ °	
Valeurs déterminant la vitesse de balayage:	
SIGPRE = 0,5, SIGMA = 0,008, VPRE = 2° min ⁻¹ en θ ,	
TMAX = 75s	
Contrôles:	—d'intensité —d'orientation
Réflexions choisies: 040, 002, 413	400, 0, 10, 0, 004
Périodicité:	par heure d'irradiation toutes les 100 taches

3. Conditions d'affinement

Nombre de réflexions pour affinement des paramètres réticulaires: 25
Nombre de réflexions enregistrées: 2112
Nombre de réflexions indépendantes: 2100
Nombre de réflexions utilisées: 1439
Nombre de variables affinées: 137
Facteurs de reliabilité: $R = \frac{\sum k F_o - F_c }{\sum k F_o } = 0,056$
$R_w = \frac{ \sum w^2(k F_o - F_c)^2}{\sum w^2 k^2 F_o^2}^{1/2} = 0,059$

Résultats expérimentaux

Le Tableau 2* rassemblé les coordonnées atomiques des atomes de nickel, de brome et de carbone, et le Tableau 3 les coordonnées obtenues pour les atomes d'hydrogène.

Les distances et angles interatomiques avec leurs écarts-type sont donnés dans les Tableaux 4 et 5. $G(1)$ est la notation du centre de gravité du cycle butadiénique.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32813: 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 2. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) Ni, Br et C

	x	y	z
Br(1)	2255 (2)	4803 (1)	589 (1)
Br(2)	-663 (2)	3013 (1)	-1101 (1)
Ni(1)	-337 (2)	3955 (1)	480 (1)
C(1)	-1581 (16)	31454 (7)	1171 (8)
C(2)	303 (16)	3007 (8)	1648 (9)
C(3)	640 (16)	3869 (9)	2242 (9)
C(4)	-1263 (16)	4024 (8)	1746 (8)
C(5)	-3146 (18)	2561 (9)	576 (11)
C(6)	1452 (19)	2172 (8)	1738 (10)
C(7)	2089 (16)	4394 (14)	3128 (12)
C(8)	-2431 (15)	4708 (7)	1949 (11)
C(9)	-4708 (19)	3080 (10)	-211 (12)
C(10)	3235 (17)	2343 (10)	1755 (12)
C(11)	2255 (20)	4266 (12)	4217 (14)
C(12)	-2875 (17)	4422 (9)	2975 (11)

Tableau 3. Coordonnées atomiques ($\times 10^3$) et agitations thermiques isotropes des atomes d'hydrogène

	x	y	z	B_i (Å^2)
H(15)	-346	228	117	8,5
H(25)	-284	211	13	8,5
H(16)	80	177	107	8,5
H(26)	160	184	245	8,5
H(17)	171	510	291	8,5
H(27)	316	435	298	8,5
H(18)	-354	476	127	8,5
H(28)	-183	530	214	8,5

Tableau 4. Distances interatomiques (Å)

Ni(1)—Br(2)	2,386 (2)	C(1)—C(5)	1,496 (16)
Ni(1)—Br(1)	2,459 (2)	C(2)—C(6)	1,540 (16)
Ni(1) Br(11)	2,460 (2)	C(3)—C(7)	1,502 (19)
Ni(1)—C(1)	2,013 (11)	C(4)—C(8)	1,500 (15)
Ni(1)—C(2)	1,965 (11)	C(5)—C(9)	1,501 (18)
Ni(1)—C(3)	2,077 (12)	C(6)—C(10)	1,503 (17)
Ni(1)—C(4)	2,066 (11)	C(7)—C(11)	1,361 (18)
Br(1) -Br(11)	3,499 (3)	C(8)—C(12)	1,565 (17)
Br(1) Br(21)	3,654 (2)	C(5)—H(15)	0,98
Br(1)—Br(2)	3,662 (3)	C(5)—H(25)	0,97
Br(1) -G(1)	3,683 (10)	C(6)—H(16)	1,00
Br(2) G(1)	3,621 (10)	C(6)—H(26)	1,00
Br(11) -G(1)	3,682 (10)	C(7)—H(17)	1,10
C(1)—C(2)	1,456 (15)	C(7)—H(27)	0,99
C(2)—C(3)	1,455 (16)	C(8)—H(18)	0,99
C(3)—C(4)	1,473 (15)	C(8)—H(28)	0,99
C(4)—C(1)	1,465 (15)		

Tableau 5. Angles interatomiques ($^\circ$)

C(4)—C(1)—C(2)	88,1 (1,0)	C(8)—C(4)—C(1)	133,4 (1,2)
C(1)—C(2)—C(3)	92,6 (1,0)	C(1)—C(5)—C(9)	113,1 (1,3)
C(2)—C(3)—C(4)	87,8 (1,0)	C(2)—C(6)—C(10)	116,7 (1,3)
C(3)—C(4)—C(1)	91,5 (1,0)	C(3)—C(7)—C(11)	115,1 (1,5)
C(4)—C(1)—C(5)	135,6 (1,3)	C(4)—C(8)—C(12)	110,9 (1,1)
C(5)—C(1)—C(2)	135,1 (1,2)	Br(2)—Ni(1)—Br(1)	98,17 (8)
C(1)—C(2)—C(6)	132,9 (1,3)	Br(2) -Ni(1) -Br(11)	97,83 (8)
C(6)—C(2)—C(3)	132,9 (1,3)	Br(1) -Ni(1) -Br(11)	90,68 (8)
C(2)—C(3)—C(7)	141,0 (1,4)	Br(11) -Br(1) -Br(2)	61,30 (6)
C(7)—C(3)—C(4)	130,4 (1,4)	Br(11) Br(2) Br(1)	57,15 (5)
C(3)—C(4)—C(8)	134,0 (1,2)	Br(2) -Br(11) Br(1)	61,54 (6)

Description de la structure et discussion

Le bromure de tétraéthylcyclobutadiénickel se présente sous la forme d'un complexe dimère du nickel admettant un centre de symétrie (Fig. 1). La disposition moléculaire, en projection sur le plan (010) de ces dimères est représentée à la Fig. 2.

Le nickel se trouve au centre d'une pyramide trigonale dont les sommets du triangle de base sont occupés par les atomes de brome [Br(1), Br(2) et Br(11)]; à l'apex de cette pyramide se situe le centre de gravité du cycle de tétraéthylcyclobutadiène.

Les pyramides trigonales NiBr_3G sont groupées par deux, par mise en commun de l'arête Br(1)—Br(11) au milieu de laquelle se trouve le centre de symétrie de la

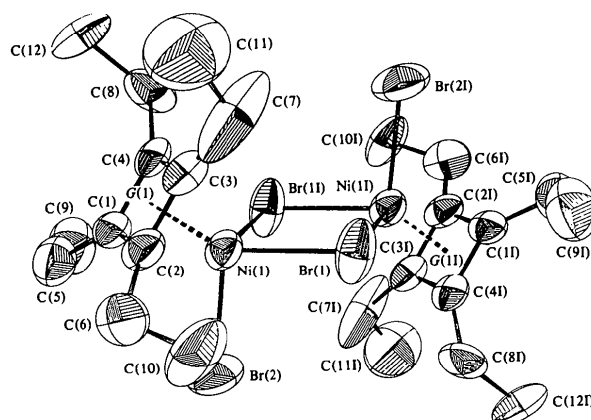


Fig. 1. Vue perspective (ORTEP, Johnson, 1965) de la molécule dimère.

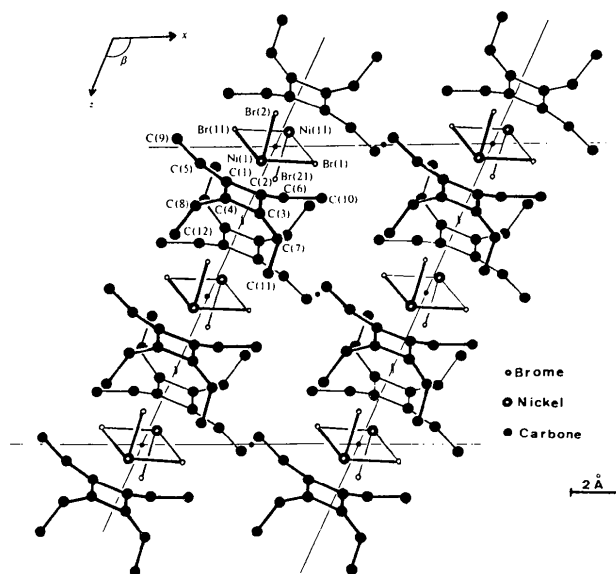


Fig. 2. Projection sur le plan (010) de la disposition des motifs dans la structure cristalline.

molécule (Fig. 3). Ces molécules se disposent selon des feuillets parallèles au plan yOz et de période a . Ce composé présente une structure moléculaire très comparable à l'adduit de composition $(C_8H_{12}NiCl_2 \cdot C_6H_6)$ (Dunitz, Mez, Mills & Shearer, 1962).

Les distances Ni—Br correspondent aux valeurs habituelles de la littérature et les distances Ni—C du cycle butadiénique sont voisines des valeurs trouvées par Dunitz *et al.* (1962). Il faut noter que la distance Ni—Br la plus courte correspond au brome Br(2) uniquement relié au nickel Ni(1). En ce qui concerne le groupement tétraéthylcyclobutadiène, plusieurs remarques peuvent être formulées: le cycle est pratiquement plan (comme l'indiquent les valeurs figurant au Tableau 6) et parallèle au plan formé par les quatre atomes de brome; les distances C—C du cycle, toutes égales, impliquent une délocalisation électronique complète; par ailleurs, si les carbones méthyléniques sont dans le plan du cycle (écart maximum 0,2 Å), il faut remarquer que les carbones méthyliques sortent largement du plan du cycle. Les deux branches C(5)—C(9) et C(6)—C(10) se referment légèrement vers l'intérieur de la molécule tandis que les deux branches C(8)—C(12) et C(7)—C(11) sont fortement rejetées à l'extérieur par suite d'une très forte interaction avec les atomes de brome. Le maximum d'interaction a lieu entre C(11) et les atomes de brome Br(1) et Br(2I) entraînant une déformation considérable de la chaîne avec pour corollaire un raccourcissement inhabituel de la liaison

(7)—C(11) à 1,36 Å et une agitation thermique anisotrope considérable de ce dernier atome.

La Fig. 4(a) et (b) indique les distances et angles interatomiques particuliers de ce groupe tétraéthylcyclobutadiénique.

Le bromure de tétraéthylcyclobutadiénickel, dont on vient d'établir la structure, est un produit d'hydrolyse acide du système catalytique intervenant dans la cyclotrimérisation de l'hexyne-3.

Un complexe analogue du nickel a déjà été synthétisé (Criegée & Schröder, 1959) à partir du dichlorotétraméthylcyclobutène et du nickeltétracarbonyle:

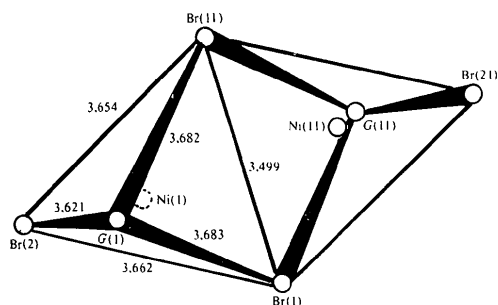
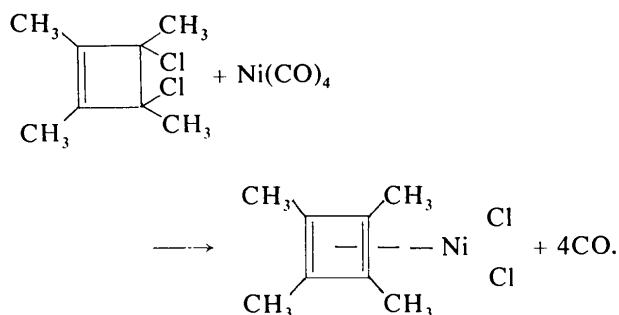


Fig. 3. Schéma de l'agencement des deux groupes $[NiBr_3G]$ par prise en commun de l'arête Br(1)—Br(11).

Tableau 6. Plan moyen du cyclobutadiène et distances (Å) des atomes au plan

Atomes définissant le plan: C(1), C(2), C(3) et C(4)

Equation du plan:

$$-0,38359x - 0,40464y + 0,83014z + 0,13613 = 0.$$

C(1)	0,008	C(6)	0,221	C(11)	1,390
C(2)	-0,003	C(7)	0,172	C(12)	1,584
C(3)	0,005	C(8)	0,169	Br(1)	-2,834
C(4)	0,007	C(9)	-0,423	Br(2)	-2,627
C(5)	0,223	C(10)	-0,433		

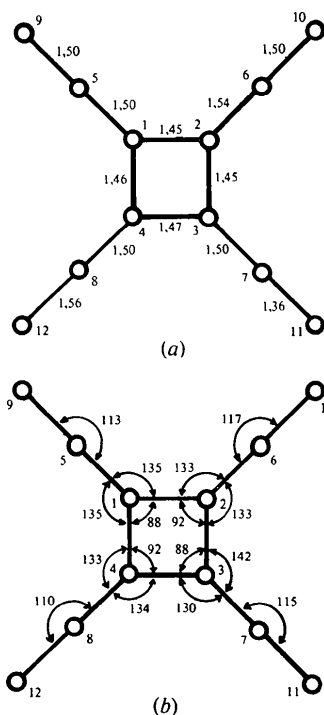


Fig. 4. (a) Distances et (b) angles interatomiques dans la tétraéthylcyclobutadiène.

Dunitz *et al.* (1962) qui ont effectué l'étude radio-cristallographique de ce produit, cristallisant avec deux molécules de benzène dans la maille, n'ont pas pu conclure avec certitude à la délocalisation complète des électrons π de l'anneau cyclobutadiénique qui apparaît comme un carré déformé ('cerf-volant').

Les spectres de RMN du chlorure de tétraméthylcyclobutadiénickel de Criegée & Schröder (1959) et du bromure de tétraéthylcyclobutadiénickel que nous avons synthétisé montrent que les quatre atomes de carbone constituant l'anneau admettent un axe de symétrie d'ordre 2 ou 4, passant par l'atome de nickel.

Notre étude radiocristallographique indique sans équivoque que ces atomes de carbone sont situés aux sommets d'un carré parfait, comme d'ailleurs dans le cas du tétraphénylcyclobutadiène fer tricarbonyle, (Dodge & Schomaker, 1965) apportant ainsi une nouvelle preuve d'une délocalisation totale des électrons π pour ce composé cyclobutadiénique du nickel.

Le CNRS, la DGRST, et la DESR ont apporté leur aide matérielle à la réalisation de ce travail.

Références

- CRIGÉE, R. & SCHRÖDER, G. (1959). *Justus Liebigs Ann. Chem.* **623**, 1–8.
 DODGE, R. P. & SCHOMAKER, V. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 614–617.
 DUNITZ, J. D., MEZ, H. C., MILLS, O. S. & SHEARER, H. M. M. (1962). *Helv. Chim. Acta.* **45**, 647–665.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 MAURET, P., GUERCH, G. & OLLAGNIER, S. (1977). *C. R. Acad. Sci.* A paraître.
 MAURET, P., PELLEGRINA, M. & GUERCH, G. (1975). *C. R. Acad. Sci.* **281**, 235–238.
 MOSSET, A., BONNET, J. J. & GALY, J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2639–2644.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 3751–3755

Etude de Chromates, Molybdates et Tungstates Hydratés. II. Etude Structurale de $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

PAR O. BARS, J. Y. LE MAROUILLE ET D. GRANDJEAN

Laboratoire de Cristallographie, associé au CNRS n° 254, Université de Rennes, avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 16 mai 1977, accepté le 1 juin 1977)

$\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the orthorhombic system with $a = 8.014$ (4), $b = 8.147$ (6), $c = 12.761$ (14) Å, $Z = 8$, space group *Pbca*. The structure has been solved with data collected on an automatic four-circle diffractometer and refined by full-matrix least squares to $R = 0.048$ and $R_w = 0.042$ for 2326 reflexions. Each Ca atom is surrounded by eight O atoms. The $[\text{CaO}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ polyhedra are linked together in the *ab* plane. Packing is determined by CrO_4 tetrahedra and hydrogen bonds.

Introduction

Dans le cadre de cette étude relative aux hydrates de type $MM'X_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nous avons dérivé une systématique permettant non seulement leur classement et leur filiation cristallographique, mais aussi la prévision théorique des différents types structuraux (Bars, Le Marouille & Grandjean, 1977). Cette étude est toute fois consacrée à des cations *M* présentant un environnement de type octaédrique. Il nous a paru intéressant de rechercher dans quelle mesure il était possible d'étendre une telle classification à des cations présentant un environnement huit comme le calcium. C'est pourquoi nous rendons compte dans ce mémoire de la structure cristalline du chromate de calcium monohydraté, $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Partie expérimentale

Le chromate de calcium monohydraté a été préalablement étudié par Clouse (1932); des cristaux jaunes de $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ont été préparés selon la méthode décrite par lui. Les paramètres obtenus à partir des méthodes de Weissenberg et de Buerger ont été affinés selon une méthode de moindres carrés.

Groupe spatial: *Pbca* (orthorhombique); $a = 8,014$ (4), $b = 8,147$ (6), $c = 12,761$ (14) Å; $d_m = 2,793$, $d_c = 2,774$ g cm⁻³; $Z = 8$.

La mesure des intensités diffractées a été faite sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4. Les caractéristiques de l'enregistrement sont les suivantes: mesures effectuées pour $1^\circ < \theta < 40^\circ$; balayage: $\omega - 2\theta$; angle de balayage: $1,8^\circ + 0,6^\circ \text{tg } \theta$; ouverture: 3