

Table 7. Distances and angles of the suggested hydrogen bonds

E.s.d.'s are listed in parentheses.

From atom at I(000)	to atom at		Distance	Angle
Intramolecular hydrogen bonds				
O(4)	O(3)	I(000)	2.39 (0.03) Å	C(5)—O(4) ··· O(3) 87 (2)°
O(4')	O(3')	I(000)	2.52 (0.03)	C(5')—O(4') ··· O(3') 83 (2)
Intermolecular hydrogen bonds				
O(1)	O(7)	I(000)	2.67 (0.03)	C(2)—O(1) ··· O(7) 108 (2)
O(5)	O(6)	I(000)	2.84 (0.03)	C(9)—O(5) ··· O(6) 107 (2)
O(5')	O(6)	I(001)	2.61 (0.03)	C(9')—O(5') ··· O(6) 113 (2)
O(7)	O(2')	I(100)	2.93* (0.03)	C(12)—O(7) ··· O(2') 145 (2)
O(7)	O(3')	I(100)	2.76* (0.03)	C(12)—O(7) ··· O(3') 83 (2)
O(8)	O(6)	I(000)	2.54 (0.04)	

* The hydrogen atom of O(7) is presumed to be shared in these two bonds.

- KOBAYASHI, N., IITAKA, Y., SANKAWA, U., OGIHARA, Y. & SHIBATA, S. (1968). *Tetrahedron Letters*, p. 6135.
- OKAYA, Y. & ASHIDA, T. (1967). *HBSL IV, The Universal Crystallographic Computing System (I)*, p. 65. The Japanese Crystallographic Association.
- SANKAWA, U., SEO, S., KOBAYASHI, N., OGIHARA, T. & SHIBATA, S. (1968). *Tetrahedron Letters*, p. 5557.
- SHIBATA, S. & KITAGAWA, I. (1960). *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **8**, 884.
- SHIBATA, S., MURAKAMI, T., KITAGAWA, I. & KISHI, T. (1956). *Pharm. Bull. (Tokyo)*, **4**, 111.
- SHIBATA, S., MURAKAMI, T. & TAKIDO, M. (1956). *Pharm. Bull. (Tokyo)*, **4**, 303.
- SHIBATA, S., MURAKAMI, T., TANAKA, O., CHIHARA, G. & SUMIMOTO, M. (1955). *Pharm. Bull. (Tokyo)*, **3**, 274.
- SHIBATA, S., OGIHARA, Y., KOBAYASHI, N., SEO, S. & KITAGAWA, I. (1968). *Tetrahedron Letters*, p. 3179.
- SHIBATA, S., TANAKA, O., CHIHARA, G. & MITSUHASHI, H. (1952). *Pharm. Bull. (Tokyo)*, **1**, 302.
- SHIBATA, S. & UDAGAWA, S. (1963). *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **11**, 402.
- THOMAS, L. H. & UMEDA, K. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 293.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 201

Die Kristallstruktur von Stephanit, $[\text{SbS}_3|\text{S}|\text{Ag}_5^{\text{III}}]^*$

VON B. RIBÁR† UND W. NOWACKI

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern, Mineralogisch-Petrographisches Institut, Sahlistrasse 6, Bern, Switzerland

(Eingegangen am 3. Juli 1969)

The crystal structure of stephanite has been determined with the use of three-dimensional intensity data obtained by counter measurements. Four chemical units of Ag_5SbS_4 are contained in the orthorhombic unit cell of symmetry $Cmc2_1 (C_{2v}^{12})$ with $a = 7.837 \pm 0.003$, $b = 12.467 \pm 0.006$, $c = 8.538 \pm 0.002$ Å; $d_m = 6.26 \text{ g.cm}^{-3}$, $d_x = 6.28 \text{ g.cm}^{-3}$. The structure was solved from a three-dimensional Patterson and a three-dimensional minimum function. The refinement yielded an R value of 9.4% for all 443 reflexions. The Sb atoms have a trigonal-pyramidal coordination by S atoms. Sb-S distances of 2.47 (2×) and 2.48 Å are in good agreement with the Sb-S covalent bond length. The SbS_3 pyramids are isolated. Ag(1) has a planar threefold coordination with Ag-S 2.51 and 2.55 Å (2×). Ag(2) and Ag(3) have three nearest neighbours between 2.49 and 2.72 Å with which they form a group which is a very flat pyramid. A fourth S atom around Ag(2) and Ag(3) is at an intermediate distance of 3.00 and 2.92 Å. In addition each Ag(2) has 1 Ag(3) at 2.95, 1 Ag(2) at 2.96 and 1 Ag(3) at 2.97 Å. Ag(3) too has in addition 1 Ag(3) at 2.91, 1 Ag(2) at 2.95 and 1 Ag(2) at 2.97 Å. These Ag-Ag distances correspond to metal-metal bonds. The metal atoms form a layer parallel to the (023) plane. The S atoms hold the metal atoms in and between the layers together.

Einleitung

Bisher sind nur die Strukturen von Enargit (Pauling & Weinbaum, 1934a), Luzonit (Marumo & Nowacki, 1967) und Sulvanit (Troyer, 1966) mit $\varphi = 4$

* Mitteilung Nr. 198a der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern, Sahlistr. 6. – Teil 50a über Sulfide und Sulfosalze.

† Gegenwärtige Adresse: Physikalisches Institut, Sarajewo, Vojvode Putnika 43, Jugoslawien.

$$\left(\varphi = \frac{\text{Zahl der S}}{\text{Zahl der As} + \text{Sb} + \text{Bi}} \right)$$

bekannt. Die Struktur von Stephanit wurde bestimmt, um zu erfahren, zu welchem Strukturtyp dieses Mineral gemäss der Klassifikation von Nowacki (1969) gehört. Stephanit ist schon sehr lange bekannt. Agricola (1556) hat es schon als *Argentum rude nigrum* erwähnt. Peacock (1940) hatte gefunden, dass das Mineral Goldschmidtin mit Stephanit identisch ist.

Experimentelles

Als Untersuchungsmaterial diente ein Kristall aus Hodruša (Tschechoslowakei). Weissenbergaufnahmen (kalibriert mit einer Si-Pulveraufnahme mit $a = 5,4301 \text{ \AA}$) lieferten die Gitterkonstanten $a = 7,837 \pm 0,003$, $b = 12,467 \pm 0,006$, $c = 8,538 \pm 0,002 \text{ \AA}$. ($a:b:c = 0,6286:1:0,6848$), und die Raumgruppe $Cmc2_1(C_{2v}^{12})$. Der Kristall wies einen piezoelektrischen Effekt auf. In Tabelle 1 sind die Gitterkonstanten verschiedener Autoren zusammengefasst. Alle diese Autoren haben schon bemerkt, dass eine Zwillingbildung nach (110) eine allgemeine Eigenschaft von Stephanit ist. Auch wir suchten sehr lange vergeblich nach einem Stephanitkristall ohne Zwillingbildung, unter Berücksichtigung verschiedener Fundorte. Aus der Dichte $d_{\text{lit}} = 6,26 \text{ g.cm}^{-3}$ [Mittelwert in Dana (1946) und von Peacock (1940) gegebene Daten] ergeben sich $Z = 4$ Formeleinheiten Ag_5SbS_4 in der orthorhombischen Elementarzelle; $d_x = 6,28 \text{ g.cm}^{-3}$. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mittels der Elektronenmikrosonde (Anal.-Nr. 347, H. Rudolf) ergab die Werte Ag 68,1% (68,33%), Sb 14,6 (15,42), S 16,9 (16,25), $\Sigma = 99,6\%$ (100,00%) (in Klammern: theoretisch für Ag_5SbS_4). Zur Messung der Intensitäten wurde ein Kristall etwa kugelförmiger Gestalt von $R = 0,075 \text{ mm}$ gebraucht. Die Intensitäten wurden mit einem Supper-Pace-Autodiffraktometer mit Cu $K\alpha$ -Strahlung mit Ni-Filter gemessen. Es wurden alle äquivalenten Reflexe der nullten bis neunten Schichtlinie um die a -Achse und der nullten Schichtlinie um die c -Achse vermessen und nach Korrektur mit Hilfe des Programmes für IBM 1620 – geschrieben von B. Ribár – gemittelt. Die Absorptionskorrektur wurde unter der Voraussetzung einer kugelförmigen Gestalt mit $\mu R = 9,6$ angebracht. ($\mu R_{\text{min}} = 8,85$, $\mu R_{\text{max}} = 10,4$). Der lineare Absorptionskoeffizient ist $\mu = 1281,7 \text{ cm}^{-1}$. Die Intensitäten wurden auch bezüglich der Lorentz- und Polarisationsfaktoren korrigiert. Gleichzeitig wurde jedem Reflex ein individuelles Gewicht (Engel & Nowacki, 1969) zugeordnet. Die Korrekturen wurden auf der Rechenanlage IBM 1620 der Universität Bern durchgeführt.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die Struktur wurde mit Hilfe einer 3-dimensionalen Pattersonfunktion, einer Minimumfunktion und von Differenzfouriersumationen gelöst. Mit vier sukzessiven Differenzfouriersumationen konnte der R -Wert von 36,1% auf 16,1% gesenkt werden. Weitere

Verfeinerungen mittels der Methode der kleinsten Quadrate mit isotropen und anschliessend mit anisotropen Temperaturfaktoren reduzierten den R -Wert für alle 443 Reflexe auf 9,4%. Die anomale Streuung wurde für jedes Atom berücksichtigt. Die $\Delta f'$ - und $\Delta f''$ -Werte von Cromer (1965) wurden verwendet. Für den R -Wert ergab sich keine Verbesserung; nur die Temperaturfaktoren sind kleiner geworden. Als Atomfaktoren wurden die Werte aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) gebraucht. Diese Berechnungen wurden auf der Rechenmaschine Bull Gamma 30S und mit Hilfe der kristallographischen Programme von P. Engel, Bern, ausgeführt. Die Atomparameter und Temperaturfaktoren mit ihren Standardabweichungen sind in der Tabelle 2 zusammengefasst. Tabelle 3 gibt die $|F_o|$ - und $|F_c|$ -Werte, die mit diesen Parametern berechnet wurden. Die Achsenlängen mit ihren Richtungscosinus der Vibrationsellipsoide, berechnet aus den Parametern B_{ij} der Tabelle 2, sind in Tabelle 4 angegeben.

Beschreibung der Struktur

Die Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Struktur, auf (100) und (001) projiziert, ist in der Fig. 1(a) und (b) dargestellt.

Die Sb-Atome [Fig. 2(a)] besitzen eine trigonalpyramidale Koordination von drei S-Atomen und sind voneinander getrennt. Stephanit gehört also zur Gruppe I der Sulfosalze (Strukturtyp Ib_1) entsprechend der Klassifikation von Nowacki. Bei diesem Strukturtyp sind SbS_3 - (bzw. AsS_3 -, BiS_3 -)Pyramiden isoliert (voneinander getrennt) oder verknüpft und zusätzliches Schwefel (welches nicht zur Pyramide gehört) ist vorhanden. Die (Sb-S)-Abstände von 2,47 ($2 \times$) und 2,48 Å sind in guter Übereinstimmung mit demjenigen bei kovalenter Bindung [nach Pauling (1964) $1,41 + 1,04 = 2,45 \text{ Å}$]. Das Ag (1)-Atom [Fig. 2(b)] ist von drei S-Atomen in Abständen 2,51 und 2,55 Å ($2 \times$) umgeben. Die Koordination ist eben, ähnlich wie bei $\text{Ag}(1)$ und $\text{Ag}(3)$ in Xanthokon, Ag_3AsS_3 (Engel & Nowacki, 1968) und bei $\text{Ag}(1)$ in Pyrostilpnit, Ag_3SbS_3 (Kutoglu, 1968). Die Summe von drei Bindungswinkeln ist $359,0^\circ$ (bei Xanthokon $359,9^\circ$, $359,6^\circ$; in Pyrostilpnit $359,4^\circ$). Die Dreiecksebene steht bei Stephanit zur (100)-Ebene normal. Die Ag(2)- und Ag(3)-Atome [Fig. 2(c) und (d)] haben ebenso wie Ag(1) drei nächste S-Nachbarn in Abständen zwischen 2,49 und 2,72 Å , die eine sehr flache Pyramide bilden. Die Summe der Bindungswinkel ist $354,5$ und $356,3^\circ$. Mit einem vierten S-Atom (in Abstand von 3,00 und 2,92 Å) zusammen ergibt

Tabelle 1. Gitterkonstanten des Stephanits

a	b	c	Literatur
$7,85 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$12,48 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$8,58 \pm 0,02 \text{ \AA}$	Salvia (1932)
$7,75 \pm 0,05$	$12,32 \pm 0,05$	$8,42 \pm 0,05$	Peacock (1940a)
$7,70 \pm 0,05$	$12,32 \pm 0,05$	$8,48 \pm 0,05$	Taylor (1940)
$7,837 \pm 0,003$	$12,467 \pm 0,006$	$8,538 \pm 0,002$	Diese Arbeit

Tabelle 2. Koordinaten und Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen der Atome von Stephanit

Alle Zahlen wurden mit 10^5 multipliziert.

$$T = \exp [-(h^2 B_{11} + k^2 B_{22} + l^2 B_{33} + 2hk B_{12} + 2hl B_{13} + 2kl B_{23})]$$

	x	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$	B_{11}	$\sigma(B_{11})$	B_{22}	$\sigma(B_{22})$	B_{33}	$\sigma(B_{33})$	$2B_{12}$	$\sigma(2B_{12})$	$2B_{13}$	$\sigma(2B_{13})$	$2B_{23}$	$\sigma(2B_{23})$
Sb	0	33072	32	9900	54	802	92	249	36	379	75	0	0	0	0	-80	59
Ag(1)	50000	35543	62	16922	105	1409	120	640	56	1382	109	0	0	0	0	523	113
Ag(2)	18902	6219	50	32683	68	1874	111	883	51	1157	86	-875	120	640	156	790	87
Ag(3)	31406	12312	40	1357	52	1654	98	673	40	601	73	653	81	66	114	383	69
S(1)	0	3031	114	2449	174	781	190	245	84	444	157	0	0	0	0	-159	227
S(2)	50000	0	111	20585	168	861	198	194	76	463	153	0	0	0	0	-80	193
S(3)	23005	26679	76	27307	136	781	150	209	58	667	120	-19	150	-99	249	-169	150

sich eine deformiert-tetraedrische Koordination ähnlich wie bei Ag(2) in Xanthokon, bei Ag(1) in Miargyrit, AgSbS_2 (Knowles, 1964), bei Ag(1) und Ag(2) in

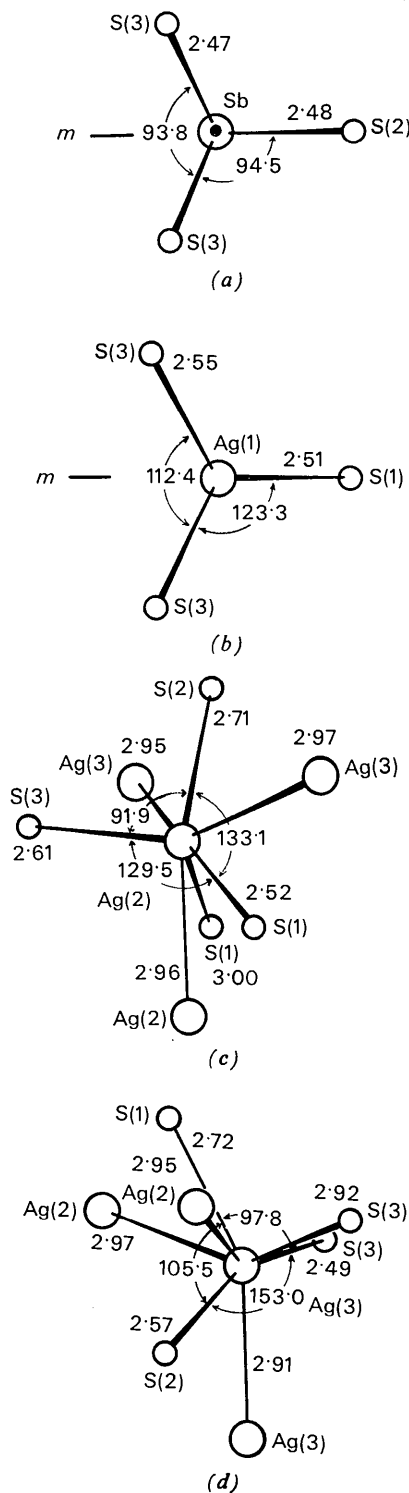


Fig. 2. (a)–(d) Koordination der Sb- und Ag-Atome in der Stephanitstruktur.

Die Metallatome bilden eine Schicht parallel zur (023)-Ebene. In der Schicht und zwischen den Schichten sind die Metallatome durch S-Atome zusammengehalten. Das S(1)-Atom [in den Fig. 1(a) und (b) schraffiert] stellt die Bindungen zwischen je zwei spiegelbildlichen Ag(2) und Ag(3) in der gleichen Schicht und zu Ag(1) in einer benachbarten Schicht her, während das gleitspiegelsymmetrisch gelegene S(1') (schraffiert) zwei spiegelbildliche Ag(3) und Ag(1) in derselben Schicht und zwei spiegelbildliche Ag(2) in einer nächsten Schicht zusammen hält. Zwei spiegelbildliche Ag(2) und ein Sb der gleichen Schicht sind mit zwei spiegelbildlichen Ag(3) in einer benachbarten Schicht durch das Atom S(2) [in den Fig. 1(a) und (b) auch schraffiert] verbunden. Andererseits stellt das gleitspiegelsymmetrisch gelegene S(2') (schraffiert) die Bindung zwischen den zwei spiegelbildlichen Ag(3) und einem Sb in derselben Schicht und zwei spiegelbildlichen Ag(2) in einer benachbarten Schicht her. Ein S(3)-Atom hält ein Sb und ein Ag(1) in der gleichen mit einem Ag(2) und einem Ag(3) in der nächsten Schicht zusammen. Zwei (Metall-Metall)-Bindungen sind in der Schicht und eine dritte zwischen zwei benachbarten Schichten gelegen.

Die Polarität der Struktur ($Cmc2_1$) kommt u. a. dadurch zum Ausdruck, dass alle SbS_3 -Pyramiden mit ihrer Spitze nach einer Seite weisen.

Die Behauptung von Penkow *et al.* (1966), erhalten auf Grund von Kernquadrupolresonanzmessungen, dass die SbS_3 -Pyramide auffallend deformiert ist und dass Sb_2S_3 -Komplexe existieren, konnten wir nicht bestätigen.

Nach Keighin & Honea (1969) zerfällt Stephanit inkongruent in Argentit und Pyrrargyrit.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 3508), der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 384/386) und der Stiftung Entwicklungsfonds Seltene Metalle für Unterstützung bestens.

Literatur

- AGRICOLA, G. (1556). *De Re Metallica*. New York: Dover Publications, Inc.
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17.
 DANA, J. D. & DANA, E. S. (1946). *The System of Mineralogy*. 7th ed., Vol. I, p. 360. New York: John Wiley.

Tabelle 5. Atomabstände und Bindungswinkel in Stephanit

Sb-S(3) ₁	2,47 Å	S(3) ₁ -Sb-S(3) ₂	93,8°
-S(3) ₂	2,47	S(3) ₁ -Sb-S(2) ₅	94,5
-S(2) ₅	2,48	S(3) ₂ -Sb-S(2) ₅	94,5
		Mittel:	94,3
Ag(1)-S(1) ₅	2,51	S(1) ₅ -Ag(1)-S(3) ₁	123,3
-S(3) ₁	2,55	S(1) ₅ -Ag(1)-S(3) ₂	123,3
-S(2) ₂	2,55	S(3) ₁ -Ag(1)-S(3) ₂	112,4
		Σ = 359,0	
Ag(2)-S(1) ₃	2,52	S(1) ₃ -Ag(2)-S(3) ₁	129,5
-S(3) ₁	2,61	S(1) ₃ -Ag(2)-S(2) ₁	133,1
-S(2) ₁	2,71	S(3) ₁ -Ag(2)-S(2) ₁	91,9
-S(1) ₁	3,00	S(1) ₃ -Ag(2)-S(1) ₁	103,0
		S(3) ₁ -Ag(2)-S(1) ₁	92,3
Ag(3)-S(3) ₇	2,49	S(2) ₁ -Ag(2)-S(1) ₁	95,0
-S(2) ₁	2,57		
-S(1) ₁	2,72	S(3) ₇ -Ag(3)-S(2) ₁	153,0
-S(3) ₁	2,92	S(3) ₇ -Ag(3)-S(1) ₁	97,8
		S(2) ₁ -Ag(3)-S(1) ₁	105,5
Ag(2)-Ag(3) ₁	2,95	S(3) ₇ -Ag(3)-S(3) ₁	104,8
-Ag(2) ₂	2,96	S(2) ₁ -Ag(3)-S(3) ₁	98,0
-Ag(3) ₄	2,97	S(1) ₁ -Ag(3)-S(3) ₁	91,8
Ag(3)-Ag(3) ₂	2,91		
-Ag(2) ₁	2,95		
-Ag(2) ₄	2,97		
S(3)-S(3) ₂	3,61		
-S(2) ₅	3,63		
-S(2) ₆	3,63		

(), () ₁	x,	y,	z
() ₂	-x,	y,	z
() ₃	-x,	-y,	$\frac{1}{2} + z$
() ₄	x,	-y,	$\frac{1}{2} + z$
() ₅	$\frac{1}{2} + x,$	$\frac{1}{2} + y,$	z
() ₆	$\frac{1}{2} - x,$	$\frac{1}{2} + y,$	z
() ₇	$\frac{1}{2} - x,$	$\frac{1}{2} - y,$	$\frac{1}{2} + z$
() ₈	$\frac{1}{2} + x,$	$\frac{1}{2} - y,$	$\frac{1}{2} + z$

- ENGEL, P. & NOWACKI, W. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 77.
 ENGEL, P. & NOWACKI, W. (1969). *Z. Kristallogr.* **129**, 178.
 HELLMER, E. & BURZLAFF, H. (1964). *Naturwissenschaften*, **2**, 35.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 KEIGHIN, G. W. & HONEA, R. M. (1969). *Miner. Deposita*, **4**, 153.
 KNOWLES, C. R. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 847.
 KUTOGLU, A. (1968). *Neues. Jb. Miner. Mh.* 145.
 MARUMO, F. & NOWACKI, W. (1967a). *Z. Kristallogr.* **124**, 1.
 MARUMO, F. & NOWACKI, W. (1967b). *Z. Kristallogr.* **125**, 249.
 MATSUMOTO, T. & NOWACKI, W. (1969). *Z. Kristallogr.* **129**, 163.
 NOWACKI, W. (1969). *Schweiz. min. petrogr. Mitt.* **49**, 109; *Z. Kristallogr.* **128**, 427; *Acta Cryst.* In the press.
 PAULING, L. & WEINBAUM, S. (1934). *Z. Kristallogr.* **88**, 48.
 PAULING, L. (1964). *Die Natur der chemischen Bindung*. 2. Aufl., S. 213. Weinheim/Bergstrasse: Verlag Chemie.
 PEACOCK, M. A. & BERRY, L. G. (1940a). *Univ. Toronto Studies, Geol. Ser.* **44**, 47.
 PEACOCK, M. A. (1940). *Amer. Min.* **25**, 372.
 PENKOW, L. P. & SAFIN, J. A. (1966). *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **168**, 1148.
 SALVIA, R. (1932). *Strukturber.* **2**, 348.
 TAYLOR, E. D. (1940). *Amer. Min.* **25**, 327.
 TROYER, F. J. (1966). *Amer. Min.* **51**, 890.
 WUENSCH, B. J. & NOWACKI, W. (1967). *Z. Kristallogr.* **125**, 459.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 207

The Structure of Δ -8,14-Anhydrodigitoxigenin, $C_{23}H_{32}O_3$, by Direct Phase Determination

BY RICHARD D. GILARDI AND ISABELLA L. KARLE

Laboratory for the Structure of Matter, Naval Research Laboratory, Washington, D. C. 20390, U.S.A.

(Received 1 August 1969)

Δ -8,14-Anhydrodigitoxigenin, a dehydration product of digitoxigenin, does not have any cardio-active properties. Two important properties of cardio-active aglycosides, namely a hydroxyl group on C(14) and the *cis* C/D ring junction, have been removed by the dehydration in the 8,14 positions. The double bond between the 8,14 positions has flattened the molecule in the vicinity of the C and D rings. In addition, although ring D assumes an envelope conformation, it is neither C(13) nor C(14), but C(17) which is out of the plane formed by the remaining four atoms. The packing of anhydrodigitoxigenin is quite different from that of digitoxigenin. In digitoxigenin there is head-to-tail hydrogen bonding between C=O and -OH groups, which links the molecules into infinite chains. Although the two ends of the anhydrodigitoxigenin molecule are quite similar to digitoxigenin, no advantage is taken of the C=O and -OH groups, and there is no hydrogen bonding. The material crystallizes in space group $P2_12_12_1$ with $a = 11.199 \pm 0.003$, $b = 23.104 \pm 0.005$, and $c = 7.381 \pm 0.002$ Å. Phases were determined directly from the structure factor magnitudes by the symbolic addition procedure for non-centrosymmetric crystals.

Introduction

Symptoms of heart failure are now commonly treated by rapid administration of a cardiotonic agent. Cardiotonic preparations, in proper dosage, increase the force of cardiac contractions with no increase in oxygen consumption, causing the heart muscle to become a more efficient pump. These drugs generally contain a mixture of compounds called cardiac glycosides. The cardiac glycosides all contain a steroid residue linked to a sugar, and research has been concerned with the relationship of cardiac activity to molecular configuration and the effect of substituents.

Digitoxigenin is one of the active steroid residues contained in digitalis which is obtained from the purple foxglove, and its molecular and crystal structure was recently determined (Karle & Karle, 1969). Many variations of this steroid have been prepared and from their physiological action, several structural features

appear to be simultaneously necessary. The hydroxyl at C(14), the unsaturated lactone ring at C(17), the *cis* C/D ring junction, and the presence of a hydroxyl or a sugar at C(3) are present in all known active cardiac agents.

A cardio-inactive dehydration product of digitoxigenin, Δ -8,14-anhydrodigitoxigenin (Fig. 1), was supplied to us by Dr U. Weiss of the National Institutes of Health. The total chemical change consisted of removal of the hydrogen and hydroxyl substituents at C(8) and C(14), respectively, but a major conformational change was suggested by a concurrent reversal in the direction of optical rotation (Burkhardt, Meier, Furst & Reichstein, 1967). A structure determination was undertaken to determine the changes which arise from the introduction of a double bond. The absence of a heavy atom in the crystal being investigated and the use of diffractometer intensity measurements afford the opportunity to obtain conformational parameters of high accuracy.