

Die Kristall- und Molekülstruktur von Orthothiokohlensäure-tetraphenylester

VON KATSUO KATO

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg,
2 Hamburg 13, Grindelallee 48, Deutschland (B.R.D.)

(Eingegangen am 24. Mai 1971)

The crystal structure of tetraphenyl orthothiocarbonate, $(C_6H_5S)_4C$, was determined and refined by X-ray analysis. This compound crystallizes in the space group $P2_1/n$ with cell parameters $a=10\cdot266$, $b=22\cdot696$, $c=10\cdot115$ Å and $\beta=103\cdot185^\circ$; $Z=4$. The conformation of the molecule in the crystal is not symmetric.

Einführung

Das Molekül des Orthothiokohlensäure-tetraphenylesters, $(C_6H_5S)_4C$, ist in chemischem Sinne hochsymmetrisch. Da jedoch die Einfachbindungen C-S-C in diesem Molekül sicherlich nicht-gestreckt und ausserdem um sich selbst frei drehbar sind, kann das Molekül, rein geometrisch betrachtet, mehrere verschiedene Konformationen annehmen. Das Ziel der vorliegenden Strukturuntersuchung ist daher in erster Linie die Bestimmung der Konformation des Moleküls.

Von der Orthothiokohlensäure sind bisher von Perdok & Terpstra (1943, 1946) die Kristallstrukturen der drei Modifikationen des Tetramethylesters untersucht worden. Modifikation I, die nach ihnen unter $23,2^\circ C$ stabil ist und mit Einkristall-Verfahren untersucht wurde, kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ mit den Gitterkonstanten $a=8,536$, $c=6,949$ Å; $Z=2$. Das Molekül zeigt eine Eigensymmetrie von $\bar{4}$. Die Abstände C-S und S-CH₃ betragen jeweils 1,81 und 1,8 Å.

Experimentelles

Vor den röntgenographischen Untersuchungen wurde die Substanz in Toluol bei Zimmertemperatur umkri-

stallisiert. Aus Schwenk- und Weissenberg-Aufnahmen wurden die Raumgruppe $P2_1/n$ und die groben Gitterkonstanten bestimmt. Die Verfeinerung der letzteren erfolgte mit Hilfe eines Rechenprogramms von Eck & Riechert (1970) anhand der mit einem Einkristalldiffraktometer (Fa. Siemens) durch $\theta/2\theta$ -Abtastung gewonnenen Profile von starken Reflexen im höheren θ -Bereich (Cu $K\alpha$). Es ergaben sich folgende Werte:

$$\begin{array}{ll} a = 10,266 \pm 0,001 \text{ \AA} & Z = 4 \\ b = 22,696 \pm 0,002 & V = 2294,5 \text{ \AA}^3 \\ c = 10,115 \pm 0,001 & D_x = 1,299 \text{ g.cm}^{-3} \\ \beta = 103,185 \pm 0,003^\circ & \mu = 37,2 \text{ cm}^{-1} \text{ (Cu } K\alpha) \end{array}$$

Die Intensitäten wurden an einem Kristall der Grösse $0,25 \times 0,34 \times 0,49$ mm mit dem obengenannten Einkristalldiffraktometer im Betriebsmodus 5-Werte-Messung unter Verwendung von Cu $K\alpha$ -Strahlung gesammelt. Ausser den üblichen Korrekturen wurden die Intensitäten gegen Absorption korrigiert. Die Messungen mit dem Diffraktometer wurden von Eck und Adiwidjaja ausgeführt, die benutzten Programme sind von Eck (1970) geschrieben. Zur Verfügung standen ca. 4400 symmetrie-unabhängige Intensitätswerte, von denen 3774 für die Verfeinerung benutzt wurden.

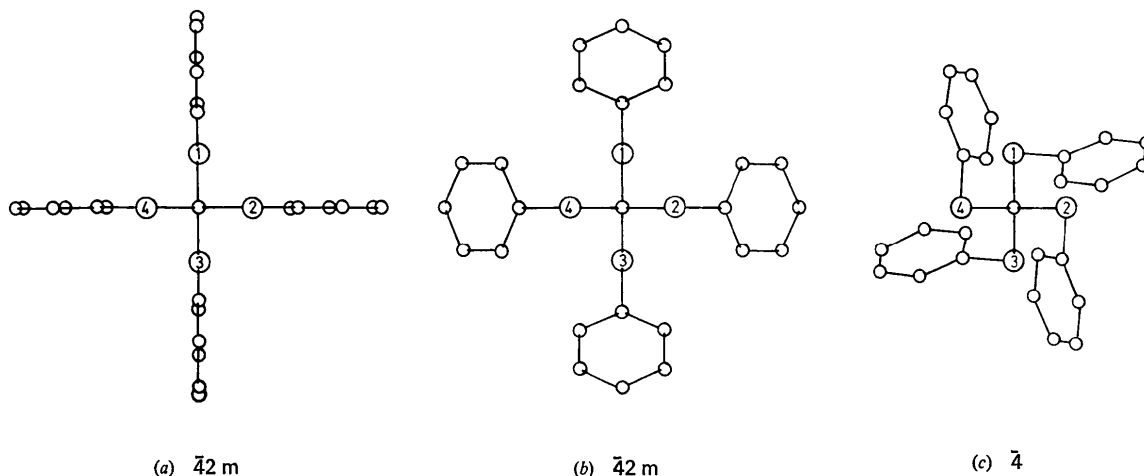


Fig. 1. Mögliche symmetrische Konformationen des Moleküls.

Strukturbestimmung und -verfeinerung

Der Ansatz zur Strukturbestimmung wurde durch direkte Vorzeichenermittlung nach der Tripelprodukt-Beziehung unter Verwendung des Verfahrens der symbolischen Addition von Karle & Karle (1966) gefunden. Obwohl sich auf den anschliessend mit Hilfe eines Rechenprogramms von Kraeft (1966) berechneten Fourierdiagrammen nur die Schwefelatome, das Zentralkohlenstoffatom und die Kohlenstoffatome einer Phenylgruppe mit Sicherheit lokalisieren liessen, reichten diese Informationen für die Aufklärung des Restes durch eine weitere Fouriersynthese aus. Die Wasser-

stoffatome wurden zunächst in den berechneten Positionen angenommen.

Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe des Programms *ORFLS* von Busing, Martin & Levy (1962). Es wurde die Summe von $w(|F_o| - |F_c|)^2$ minimalisiert, wobei sich das Gewicht w aus der nach der Statistik der Impulszählung ermittelten Standardabweichung der betreffenden Strukturamplitude errechnete. Für die schweren Atome wurden die Atomformfaktorkurven von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964), für die ebenfalls verfeinerten Wasserstoffatomlagen die Atomformfaktoren von Stewart, Davidson & Simpson (1965) verwendet.

Tabelle 1. Verfeinerte Parameterwerte $\times 10^4$

Die in Klammern angeführten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der jeweiligen Parameterwerte. Die β 's sind auf den folgenden Ausdruck bezogen:

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

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S(1)	4480,3 (6)	739,7 (4)	407,9 (7)	71,3 (7)	31,6 (2)	103,9 (8)	2,7 (3)	34,8 (6)	-15,7 (3)
S(2)	1657,3 (6)	898,3 (3)	112,9 (7)	70,5 (7)	27,9 (2)	99,3 (7)	-3,3 (3)	36,2 (6)	0,4 (3)
S(3)	3616,7 (7)	1926,1 (3)	1062,6 (7)	102,8 (8)	23,8 (2)	136,0 (9)	-6,6 (3)	64,2 (7)	-1,7 (3)
S(4)	3247,1 (7)	964,9 (3)	2897,3 (6)	130,6 (9)	22,0 (2)	88,2 (7)	2,3 (3)	46,3 (7)	-5,0 (3)
C(1)	3282 (3)	1137 (1)	1133 (3)	87 (3)	25 (1)	94 (3)	0 (1)	40 (2)	-5 (1)
C(11)	6132 (3)	939 (1)	1237 (3)	78 (3)	26 (1)	111 (3)	1 (1)	28 (3)	4 (1)
C(12)	7060 (3)	795 (2)	495 (3)	88 (3)	29 (1)	155 (4)	0 (1)	52 (3)	2 (2)
C(13)	8398 (3)	886 (2)	1021 (4)	87 (4)	39 (1)	211 (5)	-1 (2)	56 (4)	4 (2)
C(14)	8835 (3)	1129 (2)	2281 (4)	84 (4)	38 (1)	225 (6)	-7 (2)	27 (4)	12 (2)
C(15)	7922 (4)	1278 (2)	3019 (4)	134 (5)	58 (2)	152 (5)	-17 (2)	0 (4)	-15 (2)
C(16)	6562 (3)	1171 (2)	2516 (4)	100 (4)	57 (2)	139 (4)	-8 (2)	31 (3)	-23 (2)
C(21)	1695 (3)	1077 (1)	-1596 (3)	84 (3)	28 (1)	96 (3)	5 (1)	28 (2)	-2 (1)
C(22)	1440 (3)	1642 (2)	-2070 (3)	157 (4)	32 (1)	122 (4)	14 (2)	44 (3)	4 (2)
C(23)	1390 (4)	1777 (2)	-3419 (3)	199 (6)	42 (1)	129 (4)	17 (2)	54 (4)	17 (2)
C(24)	1585 (4)	1346 (2)	-4278 (4)	165 (5)	53 (2)	113 (4)	15 (2)	40 (4)	10 (2)
C(25)	1831 (4)	782 (2)	-3833 (4)	189 (5)	49 (1)	116 (4)	12 (2)	46 (4)	-22 (2)
C(26)	1898 (3)	639 (2)	-2465 (3)	140 (4)	32 (1)	126 (4)	6 (2)	26 (3)	-10 (2)
C(31)	2553 (3)	2251 (1)	2022 (3)	117 (4)	20 (1)	123 (3)	-5 (1)	48 (3)	-3 (1)
C(32)	1199 (3)	2302 (2)	1539 (3)	126 (4)	29 (1)	160 (4)	-1 (2)	52 (4)	-18 (2)
C(33)	419 (4)	2583 (2)	2304 (4)	145 (5)	29 (1)	257 (6)	-1 (2)	104 (4)	-20 (2)
C(34)	1024 (5)	2819 (2)	3542 (4)	263 (7)	23 (1)	207 (6)	4 (2)	155 (5)	-8 (2)
C(35)	2364 (5)	2776 (2)	4020 (4)	276 (7)	27 (1)	137 (4)	7 (2)	61 (5)	-12 (2)
C(36)	3138 (4)	2487 (2)	3290 (3)	178 (5)	25 (1)	142 (4)	-0 (2)	32 (4)	-9 (2)
C(41)	3196 (3)	185 (1)	2977 (2)	117 (3)	24 (1)	81 (3)	2 (1)	32 (3)	-4 (1)
C(42)	1993 (3)	-99 (2)	2913 (3)	118 (4)	29 (1)	139 (4)	2 (2)	45 (3)	2 (1)
C(43)	1960 (4)	-696 (2)	3137 (4)	153 (5)	28 (1)	170 (5)	-8 (2)	49 (4)	2 (2)
C(44)	3128 (4)	-1015 (2)	3425 (3)	198 (5)	25 (1)	144 (4)	1 (2)	51 (4)	-0 (2)
C(45)	4329 (4)	-743 (2)	3472 (3)	154 (5)	27 (1)	156 (4)	12 (2)	29 (4)	2 (2)
C(46)	4368 (3)	-140 (2)	3259 (3)	112 (4)	29 (1)	122 (4)	3 (2)	22 (3)	-3 (1)

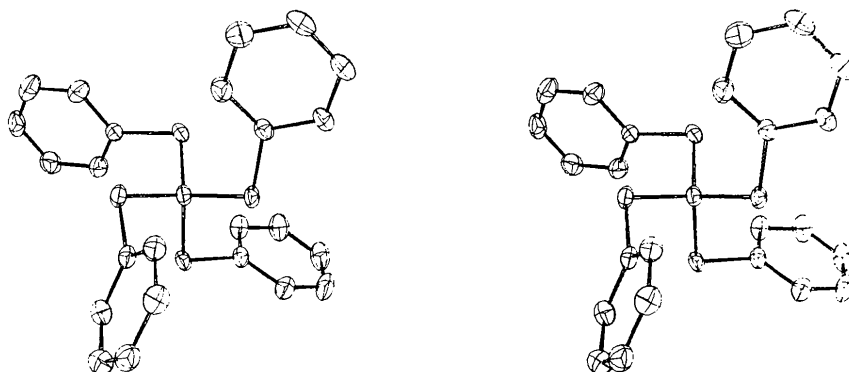


Fig. 2. Stereodiagramm eines Moleküls. Die Wasserstoffatome sind nicht gezeichnet.

Tabelle 1 (Fort.)

Parameterwerte der Wasserstoffatome				
	$x \times 10^3$	$y \times 10^3$	$z \times 10^3$	B
H(12)	677 (3)	60 (2)	-36 (3)	7,0 (9)
H(13)	913 (4)	72 (2)	62 (4)	9,3 (10)
H(14)	977 (4)	121 (2)	259 (4)	8,8 (10)
H(15)	811 (4)	149 (2)	390 (4)	9,1 (10)
H(16)	590 (4)	133 (2)	302 (3)	8,2 (9)
H(22)	133 (3)	198 (2)	-140 (3)	6,5 (8)
H(23)	111 (4)	221 (2)	-374 (4)	10,8 (11)
H(24)	148 (3)	144 (2)	-529 (4)	8,4 (9)
H(25)	181 (4)	47 (2)	-434 (4)	10,0 (12)
H(26)	211 (3)	25 (2)	-214 (3)	7,4 (9)
H(32)	74 (3)	215 (2)	69 (3)	7,6 (9)
H(33)	-49 (4)	263 (2)	195 (3)	8,6 (10)
H(34)	55 (3)	303 (2)	399 (4)	7,6 (9)
H(35)	278 (3)	296 (2)	488 (4)	8,1 (9)
H(36)	406 (3)	245 (2)	354 (3)	7,3 (9)
H(42)	118 (3)	12 (1)	280 (3)	6,2 (7)
H(43)	112 (3)	-89 (1)	319 (3)	6,7 (8)
H(44)	309 (3)	-147 (2)	363 (3)	6,5 (8)
H(45)	526 (3)	-96 (2)	360 (3)	7,3 (8)
H(46)	523 (3)	5 (1)	331 (3)	4,7 (6)

Aus technischen Gründen wurden die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren und die Koordinaten jeweils in getrennten Zyklen variiert. Von den in Tabelle 1 angeführten Parameterwerten ergaben sich die Temperaturfaktorkoeffizienten aus dem vorletzten Zyklus, die Koordinaten aus dem letzten Zyklus. Die dort angegebenen Standardabweichungen sind entsprechend geringfügig unterschätzt. Die Atome sind derart systematisch numeriert, wie es aus Fig. 3 hervorgeht. Der R -Wert betrug 0,046.

Molekulare Struktur

Das Kalottenmodell der vorliegenden Verbindung kann drei verschiedene symmetrische Konformationen annehmen, die in Fig. 1 schematisch dargestellt sind. Unter diesen dreien scheint, nach Überlegungen anhand des Modells, die Konformation (c) mit der Eigensymmetrie $\bar{4}$, die mit der des Tetramethylesters im Prinzip identisch ist, energetisch am günstigsten zu sein.

Die Strukturbestimmung hat allerdings ergeben, dass das Prinzip der Konformation (c) in Fig. 1 nur bei drei Phenylgruppen realisiert ist. Die an S(1) gebundene Phenylgruppe liegt ausnahmsweise so weit verdreht, dass die Ringebene zwischen S(3) und S(4) hindurchgeht. Die tatsächliche Konformation des Moleküls, die also ein Zwischending von (a) und (c) darstellt, ist in Fig. 2 gezeigt, die durch das Programm ORTEP von Johnson (1965) angefertigt wurde. Trotz der Ausnahme einer Phenylgruppe, die offensichtlich, wie später erwähnt, auf die Forderung der molekularen Packung zurückzuführen ist, lässt sich aufgrund der Anordnung der drei anderen vermuten, dass ein freies Molekül die Konformation (c) annimmt.

Die Bindungsabstände und -winkel wurden mit Hilfe des Programms ORFFE von Busing, Martin & Levy (1964) berechnet und jeweils in Fig. 3 und 4 eingezeichnet. Ausserdem haben die intramolekularen S-S Ab-

stände folgende Werte: S(1)-S(2) 2,868, S(1)-S(3) 2,957, S(1)-S(4) 3,108, S(2)-S(3) 3,087, S(2)-S(4) 2,919, S(3)-S(4) 2,944 Å. Die geschätzten Standardabweichungen betragen bei Abständen C-S 0,003, bei C-C von 0,004 bis 0,005, bei C-H von 0,03 bis 0,04 Å und bei Winkeln S-C-S von 0,1 bis 0,2, bei C-S-C 0,1, bei S-C-C von 0,2 bis 0,3, bei C-C-C von 0,3 bis 0,4, bei C-C-H von 2 bis 3°.

Aus Fig. 4 geht deutlich hervor, dass sich die Bindungswinkel S(1)-C(1)-S(4) und S(2)-C(1)-S(3), die im Mittel 116,0° betragen, von den anderen S-C-S Winkeln unterscheiden. Die letzteren betragen durchschnittlich 106,3° und sind auch gemäss der Idealeinsymmetrie $\bar{4}$ den ersteren nicht äquivalent. Die sonstigen Durchschnittswerte von Bindungsabständen und -winkeln sind: S-C(aliphatisch) 1,826, S-C(aromatisch) 1,776, C-C 1,376, C-H 0,98 Å, C-S-C 106,1°. Eingehende Diskussionen über die einzelnen Abstände bzw. Winkel dürften wenig sinnvoll sein; vielmehr die-

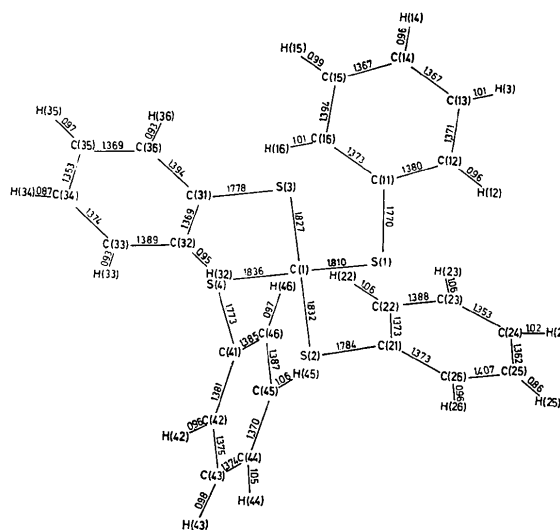


Fig. 3. Bindungsabstände (Å).

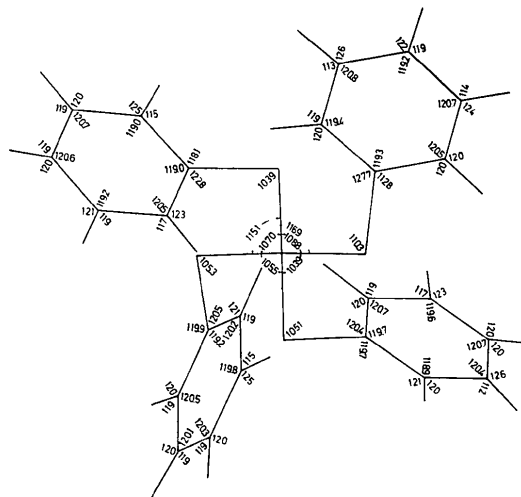


Fig. 4. Bindungswinkel (°).

nen die Werte in Fig. 3 und 4 als Beispiel dafür, wie weit die chemisch äquivalenten Abstände bzw. Winkel wegen der Einflüsse der molekularen Packung schwanken können. Es ist allerdings trotz der im statistischen Sinne zweifelhaften Signifikanz bemerkenswert, dass die kürzesten S-C(aliphatisch)- und S-C(aromatisch)-Abstände dort beobachtet wurden, wo der Winkel C-S-C am grössten ist, was aber nach der Bindungstheorie zu erwarten ist.

Mit Hilfe des Programms *LSQPL* von Chastain (1965) wurden die LSQ-Ebenen der vier Phenylgruppen berechnet. Die in Tabelle 2 zusammengestellten Ergebnisse zeigen ausser der Verletzung der jeweiligen Planarität der ersten und der dritten Phenylgruppe, dass die Schwefelatome nicht in der LSQ-Ebene der Phenylgruppe liegen, an die sie jeweils gebunden sind. Dies und auch die signifikant von 120° abweichenden Bindungswinkel an C(11) und C(31) rühren offensichtlich daher, dass die Bindungen am Schwefelatom eigentlich gegen einen kleineren Winkel streben, während der Zusammenstoss zwischen der betreffenden Phenylgruppe und den anderen Schwefelatomen die Aufweitung dieses Winkels erzwingt.

Tabelle 2. *LSQ-Ebenen der Phenylgruppen und Abweichungen (Å) der einzelnen Atome*

Die Normale der n -ten Ebene bildet mit dem Vektor C(1)-S(n) einen Winkel φ (Grad), wobei sich n mit der Nummer des Schwefelatoms identifiziert, an das die betreffende Phenylgruppe gebunden ist. Zur Aufstellung der Gleichungen, die sich auf das monokline Koordinatensystem beziehen, wurden nur die Kohlenstoffatome herangezogen.

n	n			
1:	$0,0412x + 20,7880y - 3,9608z = 1,4800$			
2:	$9,7977x + 4,3987y + 0,0353z = 2,1285$			
3:	$2,4590x + 19,6320y - 4,8947z = 4,0535$			
4:	$-1,3540x + 3,7547y + 9,9293z = 2,5894$			
	$n=1$	2	3	4
S(n)	0,085	0,109	-0,099	-0,210
C($n1$)	-0,007	0,000	-0,003	-0,003
C($n2$)	-0,004	0,003	-0,006	0,004
C($n3$)	0,008	-0,002	0,008	0,001
C($n4$)	0,001	-0,001	0,000	-0,006
C($n5$)	-0,013	0,004	-0,010	0,007
C($n6$)	0,016	-0,004	0,011	-0,002
H($n2$)	0,05	-0,04	-0,01	-0,07
H($n3$)	0,19	0,08	-0,03	-0,09
H($n4$)	-0,05	0,06	-0,07	-0,05
H($n5$)	-0,10	0,16	-0,05	0,09
H($n6$)	-0,11	0,04	-0,02	-0,01
Winkel φ	72,8	21,8	24,3	22,8

Kristallstruktur

Anhand von Fig. 5 lässt sich erkennen, dass die Phenylgruppen grob angenähert in der Art eines innenzentrierten Gitters angeordnet sind. Letzteres ist in Fig. 5 mit gestrichelten Linien angedeutet. Die Anordnung der Moleküle im Kristall entspricht dagegen etwa einem flächenzentrierten quasi-tetragonalen Gitter. Die Packungsart der Phenylgruppen ist mit der der Methylgruppen von Orthothiokohlensäure-tetramethylester

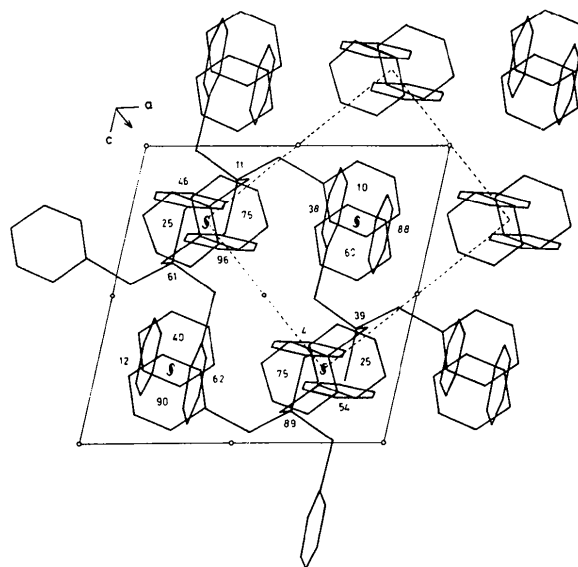


Fig. 5. Projektion der Kristallstruktur parallel [010]. Vier Moleküle sind bis auf Wasserstoffatome vollständig, sonst nur die Phenylringe gezeichnet. Die eingezeichneten Zahlen geben die Höhe der zentralen Kohlenstoffatome und der Zentroide der Phenylringe in Hundertstel an.

im Prinzip identisch. Aus Fig. 5 ist klar ersichtlich, dass die eben beschriebene Packung der Phenylgruppe und somit die insgesamt relativ dichte molekulare Packung ohne die im vorigen Abschnitt erwähnte Sonderstellung einer der vier Phenylgruppen eines Moleküls nicht möglich wäre.

Die kurzen intermolekularen Atomabstände sind: C(46)-C(46') 3,523, C(13)-H(35') 2,87, C(13)-H(26') 2,90, C(12)-H(26') 2,90, S(1)-S(1') 3,673, S(2)-C(13') 3,667 und S(2)-H(13') 2,78 Å. Die besonders grosse Abweichung des H(13) von der LSQ-Ebene des Phenylrings (Tabelle 2) ist auf seinen engen Kontakt mit dem S(2) des benachbarten Moleküls zurückzuführen.

Die Rechnungen wurden an den Rechenanlagen IBM/360-75, -65 beim Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg, an der TR 4 im Rechenzentrum der Universität Hamburg und an der IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt durchgeführt. Herrn Professor H. Saalfeld (Mineralog.-Petrogr. Inst. d. Univ. Hamburg) danke ich für sein förderndes Interesse. Herrn Professor W. Walter und seinen Mitarbeitern (Inst. für Org. Chem. und Biochem. d. Univ. Hamburg) danke ich für die Anregung dieser Arbeit und für die Überlassung des Untersuchungsmaterials. Für die Bereitstellung der Rechenzeit an den IBM/360-75, -65 danke ich Herrn Dr H.-O. Wüster (DESY). Für die Messung am Einkristalldiffraktometer und für die Hilfeleistung bei Rechenarbeiten gilt mein Dank Herrn Dr J. Eck, Herrn Dipl.-Phys. G. Adiwidjaja und Frl C. Dettmann (Mineralog.-Petrogr. Inst. d. Univ. Hamburg). Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung des Arbeitsmittels.

Literatur

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CHASTAIN, R. V. (1965). Least-squares Line and Plane Program in 'X-ray 63', Dept. Chem., Univ. Washington and Univ. Maryland.
- ECK, J. (1970). Unveröffentlichtes Programm.
- ECK, J. & RIECHERT, L. (1970). *J. Appl. Cryst.* **3**, 332.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.
- JOHNSON, C. K. (1965). ORNL-3794, Revised, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849.
- KRAEFT, U. (1966). Unveröffentlichtes Programm.
- PERDOK, W. G. & TERPSTRA, P. (1943). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **62**, 687.
- PERDOK, W. G. & TERPSTRA, P. (1946). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **65**, 493.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 610

The Crystal Structure of 11-Bromoundecanol

BY LAWRENCE ROSEN* AND ALBERT HYBL

Department of Biophysics, University of Maryland School of Medicine, Baltimore, Maryland 21201, U.S.A.

(Received 7 January 1971 and in revised form 3 May 1971)

The crystal structure of 11-bromoundecanol ($C_{11}H_{23}BrO$) was determined by heavy-atom methods. This alcohol crystallizes from ethyl acetate, showing a tabular monoclinic aspect having space group $P2_1$ with $a=47.10$ (8), $b=5.26$ (1), $c=31.14$ (6) Å, $\beta=132.9$ (2)° and $Z=18$; $D_m=1.347$ g.cm $^{-3}$. Three-dimensional data, gathered with a G.E. manual diffractometer using Ni-filtered $Cu K\alpha$ ($\lambda=1.5418$), show a very prominent subcell with $Z=2$, having dimensions $a=5.23$, $b=5.26$, $c=22.81$ Å, and $\beta=90.6$ °. The arrangement of molecules in both the true unit cell and the subcell was determined and refined by block-diagonal least-squares ($R=0.14$) methods. The van der Waals attractions between planes of bromine atoms appear to dictate the packing preference for the large cell over the subcell, and may account for the 23° rise in melting point when compared to dodecanol. The hydrocarbon chain packing is the triclinic parallel type.

Introduction

The crystal structure of 11-bromoundecanol, $Br[CH_2]_{11}OH$, hereafter referred to as BUOL, has been investigated as part of a series of lipid compounds being studied in our laboratory. Very little single-crystal work on long-chain alcohols has been reported. Almost all X-ray crystallographic studies in this area have been carried out on microcrystalline powders (Tanaka, Seto & Hayashida, 1957; Tanaka, Seto, Watanabe & Hayashida, 1959; Watanabe, 1961, 1962; Malkin, 1930; Kolb & Lutton, 1951). These investigations clarified the relationship between polymorphic thermal behavior and molecular tilt. Single-crystal work has been essentially limited to projection studies (Welsh, 1956, 1960; Abrahamsson, Larsson & von Sydow, 1960).

BUOL molecules pack in an unusual manner. There are 18 molecules in a monoclinic cell. A well-defined subcell also exists within the intensity-weighted recip-

rocal lattice of the true cell. This smaller cell contains two molecules of BUOL.

The structures of both cells were solved in the hope that differences between them could be used to explain why the larger cell was favored over the simpler arrangement of the subcell.

Experimental

BUOL was prepared from recrystallized commercial grade 11-bromoundecanoic acid by a $LiAlH_4$ reduction of its freshly prepared and fractionally distilled acid chloride. The product was purified by vacuum distillation, and recrystallized several times from ethyl acetate or phenyl bromide producing tabular crystals suitable for X-ray work. The crystals are easily deformed and cleave parallel to their long direction. They show polymorphic melting behavior: low-melting form at 39–40°C, and a high-melting form at 46°C.

Oscillation and Weissenberg films about the long axis of a BUOL crystal showed $2/m$ Laue symmetry with the b axis coincident with the spindle direction. Some crystals showed pseudo-merohedral twinning. A

* Present address: Department of Biochemistry, Columbia University, College of Physicians and Surgeons, 630 West 168th Street, New York, New York 10032, U.S.A.