

Short Communications

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 1000 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible. Publication will be quicker if the contributions are without illustrations.

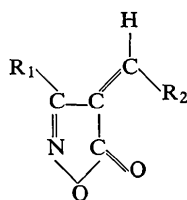
Acta Cryst. (1972). B28, 1308

Structure cristalline d'un dérivé de l'isoxazoline. Par JACQUELINE MEUNIER-PIRET, PAUL PIRET, GABRIEL GERMAIN, JEAN-PAUL PUTZEYS et MAURICE VAN MEERSSCHE. *Laboratoire de Chimie-Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, Schapenstraat 39, B3000 Louvain, Belgique.*

(Reçu le 15 novembre 1971)

3-Methyl-4-benzylideneisoxazoline-5-one crystallizes in the space group $P2_1/n$. The unit-cell constants are $a=12.140$, $b=6.748$, $c=12.325$ Å and $\beta=114.27^\circ$. The molecule is planar; this fact involves an opening of the bond angle C-C-C (132°) between the two cycles.

La structure cristalline de la 3-méthyl-4-benzal-isoxazoline-5-one confirme la nature *trans* des dérivés synthétisés dans les laboratoires du Professeur Maquestiau (Laboratoire de Chimie Organique du Centre Universitaire de l'Etat à Mons) et répondant à la formule générale



$R_1 = \text{CH}_3$ ou C_6H_5
 $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ou $p\text{-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$;

Maquestiau et ses collaborateurs supposaient en effet sur la base, notamment, de données de résonance magnétique nucléaire, que les groupements R_1 et R_2 se plaçaient en position *trans*.

Données expérimentales

Les cristaux sont jaunes vifs, tabulaires, très fragiles (ils se défont, au moindre contact, en feuillets extrêmement minces), de densité élevée (1,34) pour leur composition stoechiométrique $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$. Le cristal utilisé pour la mesure des intensités de diffraction ne présentait aucune dimension supérieure à 0,3 mm, il était monté suivant [101] (perpendiculairement aux plans de clivage). Les mesures d'intensité ont été effectuées sur un diffractomètre automatique Picker, en balayage 2θ ($\pm 1,5^\circ$) avec la radiation $\text{Cu K}\alpha$. Aucune correction d'absorption n'a été appliquée. Les paramètres de la maille, pré-évalués par les méthodes d'oscillation-rotation et de Weissenberg, ont été affinés par un traitement de moindres carrés sur les valeurs 2θ de 12 réflexions hkl mesurées au diffractomètre.

$a=12,140$, $b=6,748$, $c=12,325$ Å, $\beta=114,27^\circ$

$P2_1/n$,

$V=920,437$ Å³, $Z=4$, $d_c=1,34$ g.cm⁻³

$F(000)=392$

851 réflexions ($2\theta \leq 95^\circ$), dont 153 inférieures au seuil d'observation.

Détermination de la structure

La structure a été résolue pour la méthode de l'addition symbolique, dans la forme énoncée par Germain, Main & Woolfson (1971). Dans une première tentative, le choix automatique de la base (3 réflexions fixant l'origine de la maille et 4 signes symboliques a , b , c , d) n'a conduit à aucune série de Fourier correcte. Une attribution différente des symboles b , c et d a permis de résoudre le problème en calculant une seule série de Fourier. La base utilisée est la suivante:

signe	hkl	groupe de parité
+	212	<i>pip</i>
+	26 $\bar{1}$	<i>ppi</i>
+	73 $\bar{8}$	<i>iip</i>
a	202	<i>ppp</i>
b	927 (414)	<i>ipi (pip)</i>
c	413 (112)	<i>pii (iip)</i>
d	113 (5,3, $\bar{10}$)	<i>iii (iip)</i>

Tableau 1. Coordonnées et écart-type des atomes

(C, N, O $\times 10^5$; H $\times 10^4$).

	X	Y	Z
C(1)	11543 (17)	50506 (29)	14304 (17)
C(2)	09529 (18)	32708 (35)	19098 (18)
C(3)	03004 (19)	32663 (36)	26295 (19)
C(4)	-01255 (21)	50644 (39)	28437 (20)
C(5)	00621 (21)	67898 (37)	23752 (21)
C(6)	07031 (20)	68038 (34)	16720 (20)
C(7)	18427 (17)	48393 (31)	07006 (17)
C(8)	22178 (18)	61709 (32)	01004 (17)
C(9)	20801 (20)	83045 (35)	-00821 (20)
O(10)	26434 (16)	88158 (25)	-08013 (15)
N(11)	31579 (17)	70634 (31)	-10700 (18)
C(12)	29056 (19)	56134 (32)	-05659 (18)
O(13)	15959 (16)	95734 (25)	02648 (16)
C(14)	33260 (22)	35706 (39)	-07018 (22)
H(15)	1224 (19)	1928 (35)	1750 (18)
H(16)	0195 (20)	1877 (38)	3043 (21)
H(17)	-0582 (22)	5184 (35)	3391 (22)
H(18)	-0363 (22)	8101 (41)	2521 (22)
H(19)	0720 (21)	8185 (37)	1214 (22)
H(20)	2080 (18)	3257 (33)	0651 (18)

Entre parenthèses figurent les réflexions choisies dans la première tentative. L'affinement de la structure a été réalisé par 6 cycles de moindres carrés dans l'approximation des blocs diagonaux, avec facteurs de température isotropes. Les atomes d'hydrogène, à l'exception de ceux du groupe méthyle, ont été localisés dans une série de Fourier des différences et ensuite inclus dans le calcul des moindres carrés, leurs facteurs de température étant isotropes, ceux des autres atomes anisotropes, cette fois. L'affinement a été arrêté, après un total de 13 cycles de moindres carrés, lorsque les variations de paramètres étaient pour C, N et O inférieures au quart des écart-type et pour H inférieures au tiers. Les coordonnées atomiques et les paramètres ther-

miques figurent dans les Tableaux 1 et 2. L'accord entre les facteurs de structure observés et calculés vaut :

$$R = 0,061 \text{ pour les 698 réflexions observées}$$

$$R = 0,079 \text{ pour l'ensemble du spectre.}$$

Les programmes de calculs utilisés, à l'exception de ceux cités explicitement, sont de Ahmed, Hall, Huber & Pippy (1966).

Description de la molécule

Les longueurs de liaison et les angles de valence sont donnés dans les Fig. 1 et 2. Dans ces dessins, composés grâce au

Tableau 2. Paramètres thermiques anisotropes $\times 10^5$, isotropes en \AA^2

Le facteur de température est de la forme $\exp[-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{23}kl + B_{13}hl + B_{12}hk)]$.

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
C(1)	00783 (19)	02221 (59)	00771 (19)	-00052 (52)	00722 (33)	-00111 (52)
C(2)	00913 (21)	02872 (69)	00906 (20)	-00055 (59)	00747 (36)	00433 (61)
C(3)	01018 (21)	03178 (72)	00974 (22)	00511 (64)	01042 (37)	00278 (63)
C(4)	01052 (22)	03807 (79)	00920 (21)	-00321 (63)	00933 (37)	-00123 (66)
C(5)	01311 (26)	02896 (73)	01301 (26)	-00713 (70)	01522 (46)	-00061 (71)
C(6)	01133 (22)	02432 (64)	01152 (24)	-00512 (63)	01128 (40)	00071 (62)
C(7)	00852 (20)	02199 (60)	00821 (20)	00025 (52)	00778 (35)	00149 (52)
C(8)	00866 (18)	02262 (56)	00759 (19)	00036 (53)	00739 (32)	-00289 (53)
C(9)	01102 (22)	02661 (69)	01116 (23)	-00228 (63)	01081 (39)	-00130 (62)
O(10)	01837 (21)	02375 (43)	01513 (18)	00476 (47)	01978 (34)	-00401 (49)
N(11)	01415 (21)	03013 (60)	01397 (22)	-00153 (57)	01795 (37)	-00440 (56)
C(12)	00990 (20)	02247 (61)	00952 (21)	00201 (58)	00937 (35)	-00637 (58)
O(13)	01685 (20)	02571 (48)	01610 (19)	00160 (48)	01678 (34)	00432 (48)
C(14)	01556 (29)	02646 (72)	01525 (29)	-00010 (72)	01947 (52)	00653 (71)

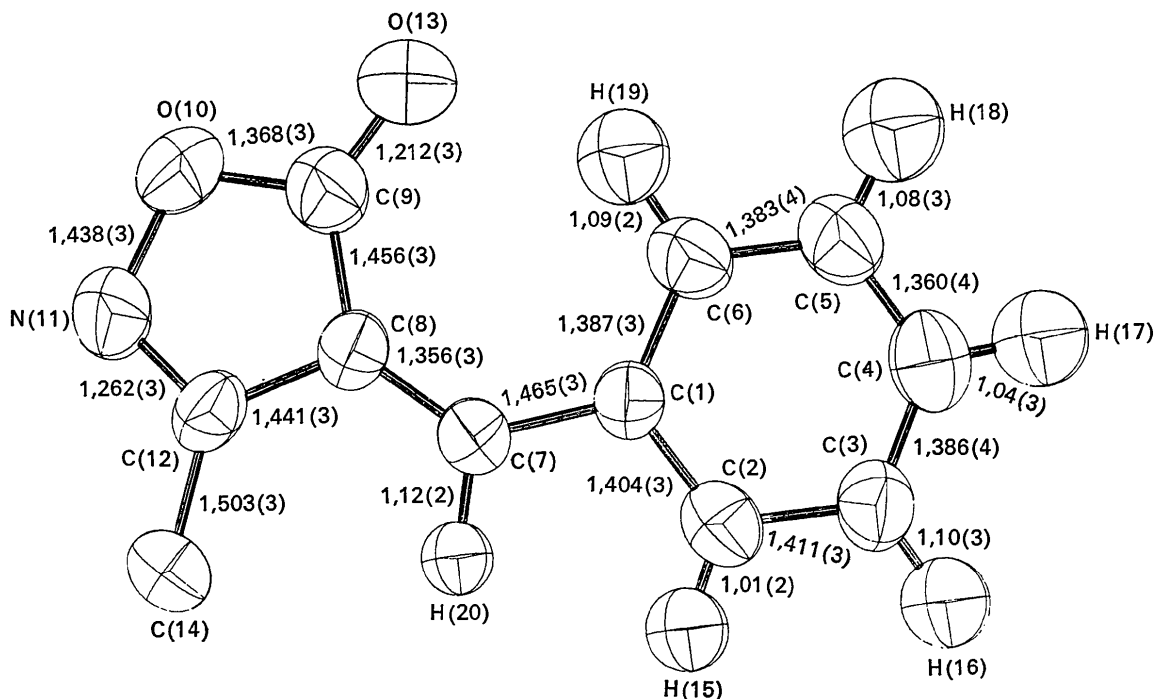


Fig. 1. Longueurs de liaison (\AA) avec écart-type.

Tableau 2 (suite)

B	
H(15)	4,71 (55)
H(16)	5,42 (60)
H(17)	6,13 (62)
H(18)	6,89 (64)
H(19)	5,85 (58)
H(20)	3,65 (50)

programme *ORTEP* de Johnson (1965), la molécule est projetée sur le plan moyen des 6 atomes de carbone du groupe phényle; les atomes d'hydrogène du groupe méthyle n'y sont pas représentés puisqu'ils n'ont pu être localisés. Les ellipsoïdes de vibration thermique correspondent à une probabilité de 50%. La disposition des atomes dans le cycle isoxazoline est semblable à celle trouvée par Cannas, Biagini & Marongiu (1969) dans la 3-phényl-isoxazoline-5-

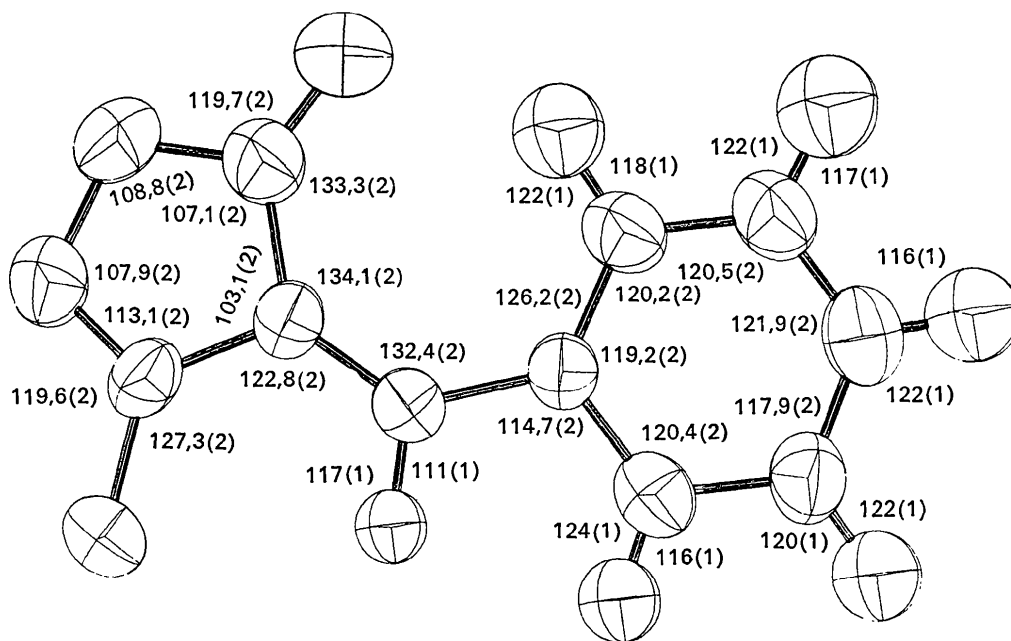
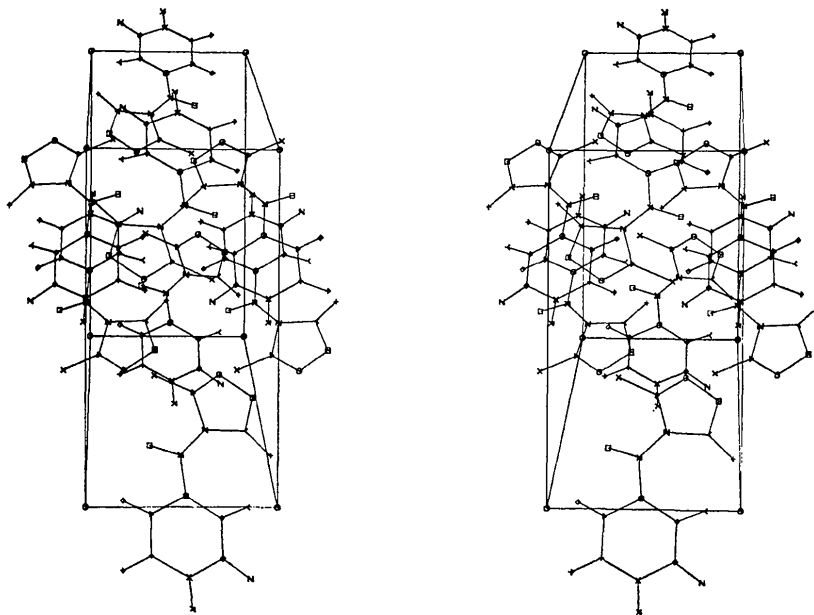


Fig. 2. Angles de valence (°) avec écart-type.

Fig. 3. Stéréogramme de la disposition des molécules dans la maille cristalline. Les axes *a* et *b* sont dans le plan du dessin, *b* est horizontal.

one. Seules les longueurs C(8)–C(9) et C(8)–C(12) sont significativement plus courtes dans le cas présent (1,46 et 1,44 Å au lieu de 1,49 et 1,50), sous l'influence d'un effet de conjugaison avec la liaison double adjacente C(8)–C(7). La 3-méthyl-4-benzal-isoxazoline-5-one est une molécule plane: l'angle entre les plans moyens des atomes 1 à 6, d'une part, et 7 à 12 d'autre part, vaut 1°. Cette planéarité entraîne l'ouverture de certains angles de valence:

C(6)–C(1)–C(7)	126°
C(1)–C(7)–C(8)	132
C(7)–C(8)–C(9)	134
C(8)–C(9)–O(13)	133;

la distance O(13)–H(19) restant néanmoins très courte (2,10 Å).

La Fig. 3 montre la disposition des molécules dans la maille.

Les principaux contacts intermoléculaires sont:

N(11)···H(17) ($\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, z - \frac{1}{2}$)	2,66 Å	
et		
O(10)···C(14)	} (x, 1 + y, z)	
O(13)···H(20)		3,30
O(13)···H(15)		2,55
	2,60	

Acta Cryst. (1972). **B28**, 1311

X-ray diffraction studies of the ternary alloys (V,Mn)₂Ga₅. By W. J. KITCHINGMAN and P. L. NORMAN,* *Metalurgy Department, University of Manchester Institute of Science and Technology, Sackville Street, Manchester M60 1QD, England*

(Received 3 November 1971)

X-ray diffraction studies have been carried out on eleven alloys of the structure (V, Mn)₂Ga₅ across the ternary phase field between V₂Ga₅ and Mn₂Ga₅. The alloys form a complete series of solid solutions having a structure of the Mn₂Hg₅ type. The *a* lattice constant of the tetragonal unit cell varies smoothly from 8·9050 Å for Mn₂Ga₅ to 8·9892 Å for V₂Ga₅ whilst the *c* lattice constant shows little variation and has a value in the range 2·6981 to 2·7003 Å. The results support the view that the structure is primarily governed by the size of the gallium atoms.

The intermediate phases Mn₂Hg₅, V₂Ga₅ and Mn₂Ga₅ have a space group *P4/mbm* with 14 atoms per unit cell. The structure of Mn₂Hg₅ was established by De Wet (1961) using single-crystal methods. A similar structure has been reported for the alloy V₂Ga₅ by van Vucht, Bruning, Donkersloot & Gomes de Mesquita (1964) and for the alloy Mn₂Ga₅ by Meissner & Schubert (1965). The structure of these alloys may be discussed in terms of the notation of Frank & Kasper (1958, 1959). It is of a layer type and has some similarities to the σ phase and the β -tungsten (Cr₃Si) structure, both of which are found as intermediate phases in alloy systems containing transition-group elements. In the Frank & Kasper notation the Mn₂Hg₅ type structure (Fig. 1.) has a primary layer which is a tessellation of pentagons, squares and triangles and a secondary layer which is an array of simple squares. De Wet suggested that the cell dimensions are governed by the size of the primary-layer atoms of mercury which are packed more closely together than the secondary-layer atoms of manganese. In order to investigate this suggestion, a ternary system of the same structure was sought in which

Ces 3 derniers contacts entraînent la formation de chaînes parallèles à l'axe unique, ces chaînes se lient par N(11)···H(17) en plans, ce qui justifie la texture en feuillets des cristaux.

Les auteurs remercient le Professeur A. Maquestiau du Centre Universitaire de Mons qui a mis les cristaux à leur disposition.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R. HUBER, C. P. & PIPPY, M. E. (1966). *NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. World list of Crystallographic Computer Programs* 2nd ed., APPENDIX, p. 52.
- CANNAS, M., BIAGINI, S. & MARONGIU, G. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1050.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP, a Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations.* ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

the size of secondary-layer atoms could be varied whilst keeping the primary-layer atoms constant. The system (V₂Mn)₂Ga₅ is a suitable system, the primary-layer atoms being gallium, whilst the secondary-layer atoms vary from vanadium to manganese.

Eleven alloys were prepared from vanadium, manganese and gallium of better than 99·99% purity, the major impurities being iron and silicon of 200 ppm. The alloys were melted in an arc furnace under an argon pressure of 200 torr, each alloy being remelted after inversion in the furnace. In all alloys the weight loss was less than 2%. The alloys were chemically analysed and the compositions are shown in Table 1. The following heat treatment of the alloys was critical in the preparation of good single phase alloys. The cast alloys were annealed under argon in alumina tubes. The manganese-rich alloys were annealed at 800°C for 48 hours and then furnace-cooled over 48 hours. The vanadium-rich alloys were annealed at 1050°C for 48 hours and then furnace-cooled over a maximum of 60 hours. The ingots were powdered in a percussion mortar and sieved through 400 B.S. mesh. Stress-relieving anneals were carried out under argon, for 48 hours at 350°C for the manganese-rich alloys and 30 hours at 800°C for the

* Present address: Henry Wiggin Ltd., Hereford, England.