

Structure Cristalline et Moléculaire de  $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ 

PAR ROBERT FOURCADE ET GUY MASCHERPA

Laboratoire des Acides Minéraux L.A. no. 79, Université de Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

ET ETIENNE PHILIPPOT

Laboratoire de Chimie Minérale, E.R.A. no. 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

(Reçu le 10 mars 1975, accepté le 9 avril 1975)

Crystals of  $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$  are hexagonal, space group  $P6_3$  with  $a = 8.285$  (3),  $c = 7.600$  (3) Å and  $Z = 2$ . The structure was solved by means of Patterson and Fourier syntheses and refined by the least-squares method to 0.049 for 589 reflexions. The structure consists of distorted octahedra of  $\text{SbF}_6$  linked through three equatorial fluorine bridges (1.98 and 2.60 Å for asymmetric  $\text{Sb}-\text{F}\cdots\text{Sb}$  bonds and 2.38 Å for

symmetric and planar  $\begin{array}{c} \text{Sb} \quad \text{Sb} \\ \diagdown \quad / \\ \text{F} \\ | \\ \text{Sb} \end{array}$ ) to form infinite sheets  $[\text{Sb}_3\text{F}_{10}]_n^-$  perpendicular to the  $c$  axis. The

sodium atoms are inserted between the layers.

## Introduction

Le trifluorure d'antimoine forme, avec les fluorures monovalents, de nombreux composés à stoechiométries  $\text{SbF}_3\text{-MF}$  comprises entre 4:1 et 1:3 (Flückiger, 1871; Rad & Hauser, 1888; Wells & Metzger, 1901). Les structures de quelques fluoroantimonates(III) appartenant aux séries  $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$ ,  $\text{MSbF}_4$ ,  $\text{M}_2\text{SbF}_5$  et  $\text{MSb}_2\text{F}_7$  ont été déterminées par Byström et ses collaborateurs (Byström & Wilhelmi, 1951*a, b, c*; Byström, Bäcklund & Wilhelmi, 1952, 1953). Les structures de  $\text{KSb}_2\text{F}_7$ ,  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$  ont été par la suite réexaminées (Mastin & Ryan, 1971; Ryan, Mastin & Larson, 1971; Ryan & Croner, 1972). Dans le cadre des recherches effectuées au Laboratoire des Acides Minéraux sur les systèmes  $\text{SbF}_3\text{-MX}$  ( $\text{M} = \text{alcalin}$ ,  $\text{NH}_4$  et  $\text{Tl}$ ;  $\text{X} = \text{halogène}$ ), nous avons été amenés à préciser la nature et l'évolution des données structurales d'un certain nombre de fluoroantimonates(III) (Fourcade, Mascherpa, Philippot & Maurin, 1974; Habibi, Ducourant, Fourcade & Mascherpa, 1974*a, b*; Mehraïn, Ducourant, Fourcade & Mascherpa, 1974) et notamment de la série inédite  $\text{MSb}_3\text{F}_{10}$  ( $\text{M} = \text{Na}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Tl}$  et  $\text{NH}_4$ ) (Ducourant, Bonnet, Fourcade & Mascherpa, 1975).

La structure de  $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$  qui est présentée ici, permet de conclure quant à l'existence de l'ion  $\text{Sb}_3\text{F}_{10}^-$  intermédiaire entre  $\text{Sb}_2\text{F}_7^-$  et  $\text{Sb}_4\text{F}_{13}^-$ .

## Données expérimentales

La phase  $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$  est obtenue par dissolution des quantités stoechiométriques de trioxyde d'antimoine et de carbonate de sodium dans une solution aqueuse

d'acide fluorhydrique diluée à 40%. La cristallisation s'effectue par évaporation lente de la solution à température ambiante.

Les cristaux obtenus sont des plaquettes minces parfaitement incolores, se présentant sous forme de petits hexagones irréguliers.

Les diagrammes de Laue révèlent une symétrie hexagonale. Le groupe d'espace a été déterminé à partir des clichés de Weissenberg; l'extinction systématique observée ( $000l$ ,  $l = 2n + 1$ ) est compatible avec les groupes d'espace:  $P6_3$ ,  $P6_3/m$  et  $P6_322$ . Les paramètres ont été affinés à partir des diffractogrammes de poudres par la méthode des moindres carrés. La masse volumique mesurée par pycnométrie avec immersion dans le tétrachlorure de carbone impose 2 motifs  $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$  par maille. La Tableau 1 rassemble les différentes données radiocristallographiques.

Tableau 1. Données radiocristallographiques relatives à  $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ 

Maille: hexagonale avec

$$a = b = 8,285$$
 (3) Å

$$c = 7,600$$
 (3) Å

$$V = 451,4$$
 Å<sup>3</sup>

$$Z = 2$$

Masse molaire du motif:  $M = 578,1$ Masse volumique ( $\text{g cm}^{-3}$  20°C):  $\rho_{\text{th}} = 4,25$ 

$$\rho_{\text{exp}} = 4,23$$

Absences systématiques:  $000l$  quand  $l = 2n + 1$ Groupe d'espace:  $P6_3$ Positions équivalentes:  $(x, y, z)$ ;  $(-y, x - y, z)$ ;  $(y - x, -x, z)$ ;

$$(-x, -y, \frac{1}{2} + z)$$
;  $(y, y - x, \frac{1}{2} + z)$ ;  $(x - y, x, \frac{1}{2} + z)$ ;  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$ ;

$$(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z)$$

Forme du cristal: hexagone incolore

Coefficient d'absorption linéaire:  $\mu = 91,8$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Mo K}\alpha = 0,7107$ ).

### Détermination et affinement de la structure

Les intensités des différentes réflexions  $hkl$  ont été obtenues à l'aide d'un diffractomètre Pailred en utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du Mo. Les réflexions ont été explorées jusqu'à une valeur de  $\sin \theta/\lambda = 0,83$ ; elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Nous avons calculé une synthèse de Patterson tridimensionnelle qui nous a permis de situer les atomes d'antimoine. Leur position est incompatible avec le groupe d'espace  $P6_322$ . L'étude des cartes des densités électroniques obtenues par différence de synthèse de Fourier tridimensionnelle a été effectuée dans l'hypothèse des deux groupes d'espace possibles; les résultats obtenus avec le groupe non-centrosymétrique sont beaucoup plus satisfaisants. La cote de l'atome d'antimoine a été fixée arbitrairement à 0,25. Après avoir localisé l'ion sodium puis les dix atomes de fluor, nous avons effectué cinq cycles d'affinement. Le facteur  $R = |\sum F_o - |\sum F_c|| / \sum F_o$  tend vers 0,079. Après correction d'absorption sur les facteurs de structure et cinq nouveaux cycles d'affinement la valeur de  $R$  se situe à 0,072. Cinq derniers cycles d'affinement tenant compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes font converger la valeur de  $R$  à 0,049. Les coordonnées atomiques ainsi que les paramètres d'agitation thermique isotropes et anisotropes sont donnés dans le Tableau 2.\*

Les facteurs de diffusion atomique de Doyle & Turner (1968) ont été utilisés pour les calculs des  $F_o$ . Ces derniers ont été pondérés suivant la formule de Cruickshank (1961),  $w = (a + F_o + cF_o^2 + dF_o^3)^{-1}$  avec  $a = 20,0$ ;  $c = 0,01$ ;  $d = 0,0$ .

Tous les calculs ont été effectués sur un ordinateur IBM 360/65, nous avons utilisé les programmes suivants: correction Lp et absorption, *DATAP 2* (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965), synthèse de Fourier, *DRF*, et calcul des angles et des distances interatomiques, *DISTAN* (Zalkin, Berkeley, Californie), affinement par la méthode des moindres carrés

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31052: 5 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.

à bloc diagonal *BLOCK* (Lindgren, Göteborg, Suède), et affinement à l'aide de matrices complètes *LINUS* (Coppens & Hamilton, 1970).

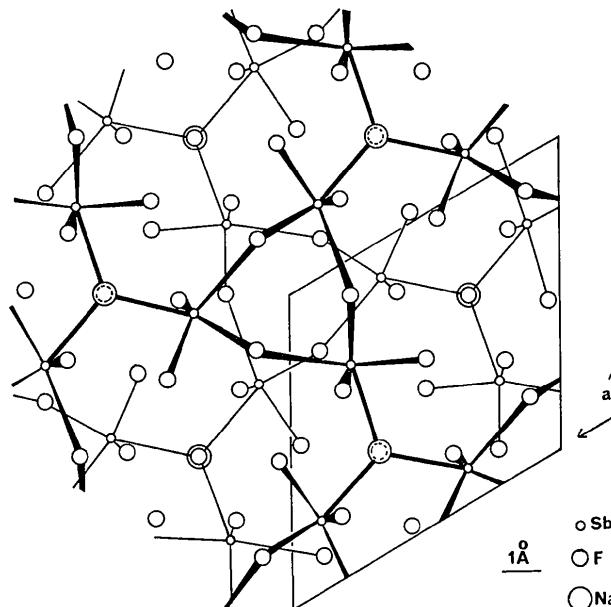


Fig. 1. Projection de la structure de  $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$  suivant l'axe  $z$ .

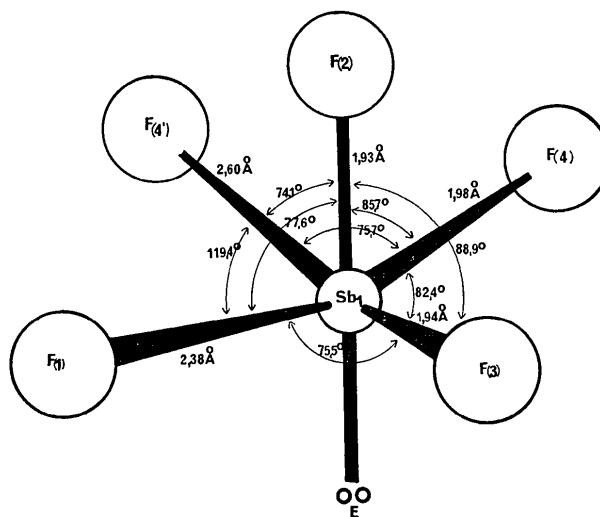


Fig. 2. Motif  $\text{SbF}_5\text{E}$  dans  $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ .

Tableau 2. Paramètres finaux pour  $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$

Le facteur de température anisotrope est de la forme:

$$\exp[-2\pi(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + hka^*b^*U_{12} + hla^*c^*U_{13} + klb^*c^*U_{23})].$$

(Les écarts types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses.)

	$x$	$y$	$z$	$B (\text{Å}^2)$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb	0,8837 (1)	0,2243 (1)	0,2500	0,0069 (1)	0,0240 (3)	0,0250 (3)	0,0175 (3)	0,0271 (9)	0,002 (1)	-0,006 (1)
Na	0,3333	0,6666	0,167 (2)	0,011 (1)	0,039 (4)	0,036 (7)	0,025 (6)	0,073	0	0
F(2)	0,204 (1)	0,393 (1)	0,994 (1)	0,012 (2)	0,040 (7)	0,042 (7)	0,020 (3)	0,045 (9)	-0,003 (1)	-0,008 (1)
F(4)	0,111 (1)	0,229 (2)	0,340 (1)	0,008 (2)	0,029 (7)	0,043 (7)	0,040 (7)	0,039 (6)	-0,006 (1)	-0,008 (1)
F(3)	0,035 (1)	0,491 (1)	0,281 (2)	0,009 (2)	0,031 (4)	0,023 (7)	0,049 (4)	0,017 (9)	0,022 (6)	0,000 (1)
F(1)	0,6666	0,3333	0,245 (5)	0,017 (2)	0,059 (7)	0,050 (7)	0,049 (8)	0,101 (9)	0	0

### Description de la structure

Nous avons représenté sur la Fig. 1 la projection du réseau  $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$  sur le plan  $ab$ . Chaque atome d'antimoine est entouré (Fig. 2) par cinq atomes de fluor formant un arrangement octaédrique déformé de type  $\text{AX}_5\text{E}$ , en incluant en position axiale la paire électronique libre  $E$  de  $\text{Sb}^{\text{III}}$  selon la théorie de répulsion des paires électroniques des couches de valence de Gillespie & Nyholm (1957). Nous avons rapporté dans le Tableau 3 les valeurs des distances Sb-F et des angles F-Sb-F caractéristiques. Tous les octaédres strictement identiques sont reliés entre eux par trois des quatre atomes de fluor en position équatoriale et forment des couches infinies  $(\text{Sb}_3\text{F}_{10})_n^-$  (Fig. 3).

Tableau 3. Environnement de l'atome d'antimoine [distances (Å) et angles (degrés)] dans le motif  $\text{Sb}_3\text{F}_{10}^-$  de  $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$

Sb-F(1)	2,381 (1)	Sb-F(4)	1,982 (10)
Sb-F(2)	1,934 (10)	Sb-F(4')	2,599 (10)
Sb-F(3)	1,936 (9)		
F(1)-Sb-F(2)	77,6 (1)	F(1)-Sb-F(4')	119,4 (4)
F(4)-Sb-F(2)	85,7 (4)	F(4)-Sb-F(4')	75,7 (6)
F(4')-Sb-F(2)	74,1 (4)	F(4)-Sb-F(3)	82,4 (4)
F(3)-Sb-F(2)	88,9 (5)	F(3)-Sb-F(1)	75,5 (3)

Cette structure en couche est illustrée par l'existence de plans de clivage, perpendiculaires à l'axe  $c$ , bien visibles sur les photographies d'un petit monocristal prises à l'aide d'un microscope à balayage électronique (grossissement 6000 et 20000) et représentées sur la Fig. 4.

Dans la structure deux couches successives sont distantes d'une demi maille. Les cations sodium situés entre ces feuillettes assurent la cohésion dans la maille. La Fig. 5 montre le polyèdre de coordination du sodium, ce dernier occupe le centre d'un antiprisme fluoré légèrement déformé dont l'axe passant également par les atomes F(1) est axe inverse d'ordre six de la maille. Les valeurs des distances Na-F et des angles F-Na-F sont reportées dans le Tableau 4. Seuls les atomes de fluor F(2) et F(3) terminaux non impli-

Tableau 4. Distances Na-F (Å) et angles (°) dans le polyèdre de coordination du sodium

Ecart types entre parenthèses.			
Na-F(2')	2,32 (1)	Na-F(3'')	2,36 (1)
Na-F(2'')	2,32 (1)	Na-F(3')	2,36 (1)
Na-F(2)	2,32 (1)	Na-F(3)	2,36 (1)
F(2')-Na-F(2'')	92,1 (5)	F(3'')-Na-F(3')	106,8 (4)
F(2'')-Na-F(2)	92,1 (5)	F(3')-Na-F(3)	106,8 (4)
F(2)-Na-F(2')	92,1 (5)	F(3)-Na-F(3'')	106,8 (4)
F(2')-Na-F(3')	167,7 (6)	F(2')-Na-F(3)	77,0 (4)
F(2'')-Na-F(3'')	167,7 (6)	F(2'')-Na-F(3'')	77,0 (4)
F(2)-Na-F(3)	167,7 (6)	F(2)-Na-F(3')	77,0 (4)
F(2')-Na-F(3'')	82,6 (4)		
F(2'')-Na-F(3')	82,6 (4)		
F(2)-Na-F(3)	82,6 (4)		

qués dans une liaison de pont participent à l'environnement du sodium.

### Discussion

Les structures connues des fluoroantimonates(III) étudiées jusqu'ici font apparaître soit des motifs

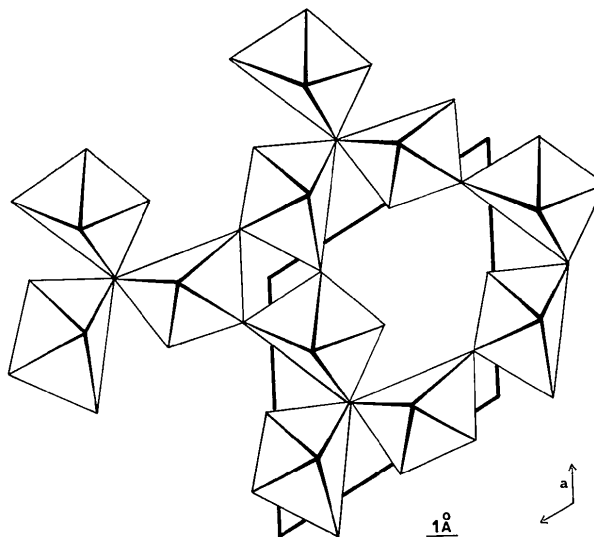


Fig. 3. Vue idéalisée des feuillettes  $(\text{Sb}_3\text{F}_{10})_n^-$ .

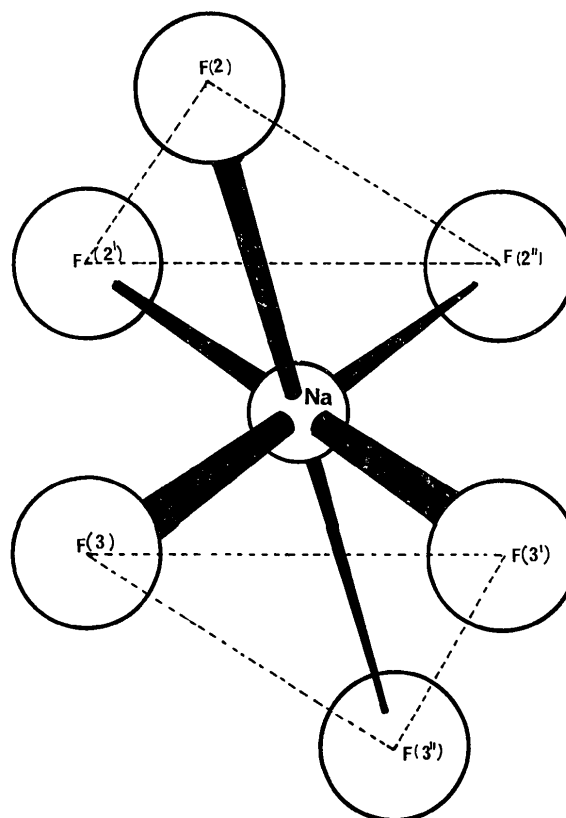
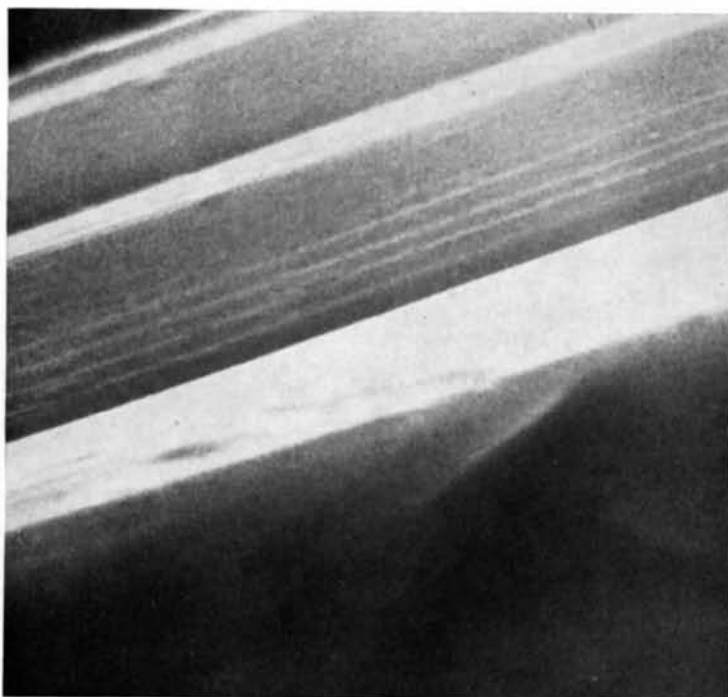


Fig. 5. Environnement du sodium dans  $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ .



(a)



(b)

Fig. 4. Cristal de  $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ . Microscope à balayage électronique (a) grossissement 6000, (b) grossissement 20000.

octaédriques isolés  $\text{SbF}_5E$  ( $E$  = paire électronique non partagée dans la couche de valence de Sb) comme par exemple dans  $\text{Na}_2\text{SbF}_5$  (Fourcade *et al.*, 1974), soit des enchaînements plus ou moins complexes de ces mêmes motifs dans  $\text{NaSbF}_4$ ,  $\text{KSbF}_4$  (Byström *et al.*, 1953) ou encore de bipyramide trigonale  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$  (Mastin, 1971) voire d'octaèdres monocapés  $\text{SbX}_6E$  dans le trifluorure d'antimoine  $\text{SbF}_3$  (Edwards, 1970) ou dans  $\text{KSbF}_3\text{Cl}$  (Ducourant, 1974).

En ce qui concerne  $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$  nous venons de voir que géométriquement l'environnement de  $\text{Sb}^{\text{III}}$  est de type octaédrique  $\text{SbF}_5E$  mais extrêmement déformé (Fig. 2). La grande diversité des longueurs de liaison autour de l'antimoine est l'indice de l'existence de liaisons fluor entre ces motifs. On peut classer ces liaisons Sb-F en trois familles:

- Les deux liaisons courtes et terminales Sb-F(2) et Sb-F(3) de 1,934 et 1,936 Å et la liaison de pont Sb-F(4) légèrement étirée et égale à 1,98 Å. Ces longueurs de liaisons Sb-F sont du même ordre de grandeur que celles trouvées par Edwards (1970) pour  $\text{SbF}_3$  (1,92 Å) ou par Ryan *et al.* (1971) dans  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$ .

- Les trois liaisons de pont symétriques autour de F(1) égales à 2,381 Å reliant dans un même plan les trois atomes d'antimoine du motif  $\text{Sb}_3\text{F}_{10}^-$ .

- La liaison longue Sb-F(4') de 2,599 Å correspond à l'atome de fluor participant au pont Sb(1)-F(4)-Sb(2') qui unit les motifs  $\text{Sb}_3\text{F}_{10}^-$  entre eux. On remarque que la situation en pont de l'atome de fluor F(4) a pour conséquence l'étirement de la liaison courte correspondante à 1,98 Å par rapport aux deux liaisons terminales Sb-F(2) et Sb-F(3) égales à 1,93 Å.

Les valeurs des distances des liaisons courtes Sb-F(2), Sb-F(3) et Sb-F(4) montrent que le motif  $\text{SbF}_3$  est partiellement conservé dans la structure et diffèrent de la valeur moyenne de 2,075 Å des liaisons Sb-F du motif  $\text{SbF}_5E$  dans  $\text{Na}_2\text{SbF}_5$ . Ceci est confirmé par la valeur moyenne des trois angles correspondants égale à 86° et voisine de 87,3° dans  $\text{SbF}_3$ . Il n'est cependant pas acceptable de considérer la structure comme formée d'ions  $\text{F}^-$ ,  $\text{Na}^+$  et de motifs  $\text{SbF}_3$ ; les liaisons Sb-F(1) de 2,38 Å et Sb-F(4) de 2,60 Å ne peuvent être négligées, elles indiquent la présence d'interactions entre ces motifs, d'ailleurs la distance la plus longue est du même ordre de grandeur que les liaisons fluor de pont rencontrées par Mastin & Ryan (1971) dans les enchaînements anioniques dans  $\text{KSb}_2\text{F}_7$  (distance Sb-F de pont asymétrique à 2,55 Å) ou de 2,61 Å dans  $\text{SbF}_3$  (Edwards, 1970).

Ce sont ces atomes de fluor de pont asymétrique F(4) qui assurent les enchaînements bidimensionnels des motifs  $\text{Sb}_3\text{F}_{10}^-$  formés par trois unités  $\text{SbF}_3$  reliées ensemble par le fluor de pont symétrique F(1).

La situation de ce fluor sur un axe d'ordre trois est la plus remarquable dans la structure: les trois liaisons Sb-F(1) symétriques sont dans un même plan, les angles Sb-F-Sb sont de 120°. L'environnement plan triangulaire de F(1) nécessiterait soit une hybridation  $sp^2$  soit une hybridation  $sp^3d^2$ ; dans le premier cas on

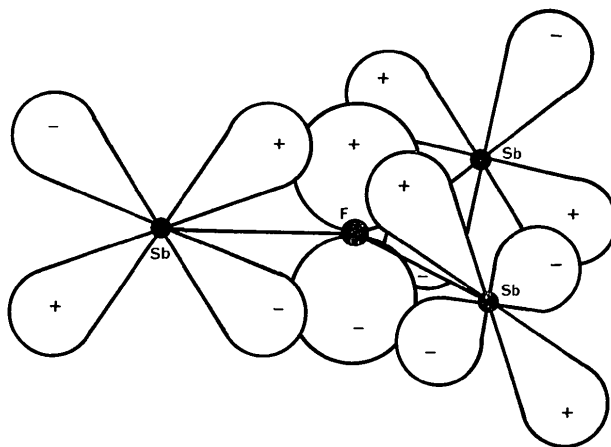


Fig. 6. Liaison  $\pi\pi$ - $d\pi$  dans  $[\text{F}(\text{SbF}_3)_3]^-$ .

aurait un fluor  $\text{F}^+$ , dans la seconde hypothèse, il faudrait faire appel à la participation des orbitales  $d$  du fluor, ce qui est peu vraisemblable. On peut penser que le fluor F(1) central porte formellement la charge négative et apparaît donc environné de quatre paires électroniques. Si nous supposons que les trois liaisons  $\sigma$  sont formées en utilisant l'hybridation trigonale  $sp_xp_y$  du fluor, la paire libre occupera l'orbitale  $p_z$  qui pourra donner avec trois orbitales  $5d$  vides des trois atomes voisins d'antimoine un recouvrement appréciable (Fig. 6) conduisant à une liaison  $\pi$  délocalisée sur les quatre centres et imposant ainsi une

structure plane au squelette  $\begin{array}{c} \text{Sb} \quad \text{Sb} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{F} \\ \quad | \\ \quad \text{Sb} \end{array}$  et une liaison

Sb-F(1) plus courte que dans les composés  $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$  dans lesquels quatre motifs  $\text{SbF}_3$  sont reliés à un fluor central en un environnement tétraédrique avec des liaisons Sb-F de 2,53 Å (Fourcade, 1975). Cet arrangement plan triangulaire, inédit pour le fluor est en accord avec la théorie VSEPR; il est très semblable à ce qui existe pour l'azote dans les cas classique de la trisilylamine et pour l'oxygène dans le cas moins connu de l'ion  $[\text{O}(\text{HgCl})_3]^+$ .

#### Références

- BYSTRÖM, A., BÄCKLUND, S. & WILHELMI, K. A. (1952). *Ark. Kem.* **4**, 175-183.  
 BYSTRÖM, A., BÄCKLUND, S. & WILHELMI, K. A. (1953). *Ark. Kem.* **6**, 77-87.  
 BYSTRÖM, A. & WILHELMI, K. A. (1951a). *Ark. Kem.* **3**, 17-30.  
 BYSTRÖM, A. & WILHELMI, K. A. (1951b). *Ark. Kem.* **3**, 373-380.  
 BYSTRÖM, A. & WILHELMI, K. A. (1951c). *Ark. Kem.* **3**, 461-467.  
 COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71-83.  
 COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035-1038.

- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). Dans *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, édité par R. PEPINSKY, J. M. ROBERTSON & J. C. SPEAKMAN. Oxford: Pergamon Press.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- DUCOURANT, B. (1974). Thèse Montpellier.
- DUCOURANT, B., BONNET, B., FOURCADE, R. & MASCHERPA, G. (1975). *Bull. Soc. Chim.* A paraître.
- EDWARDS, A. J. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2751–2753.
- FLÜCKIGER, S. A. (1871). *Liebigs Ann.* **84**, 248–252.
- FOURCADE, R. (1975). Thèse Montpellier. A paraître.
- FOURCADE, R., MASCHERPA, G., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1974). *Rev. Chim. Min.* **11**, 481–488.
- GILLESPIE, R. J. & NYHOLM, R. (1957). *Quart. Rev.* **9**, 339.
- HABIBI, N., DUCOURANT, B., FOURCADE, R. & MASCHERPA, G. (1974a). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 21–26.
- HABIBI, N., DUCOURANT, B., FOURCADE, R. & MASCHERPA, G. (1974b). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2320–2324.
- MASTIN, S. H. & RYAN, R. R. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 1757–1760.
- MEHRAÏN, M., DUCOURANT, B., FOURCADE, R. & MASCHERPA, G. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 757–761.
- RAD, A. & HAUSER, V. (1888). G., D. P. 50281.
- RYAN, R. R. & CROMER, D. T. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 2322–2324.
- RYAN, R. R., MASTIN, S. H. & LARSON, A. C. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 2793–2795.
- WELLS, H. L. & METZGER, F. J. (1901). *J. Amer. Sci.* **4**, 451–456.

*Acta Cryst.* (1975). **B31**, 2326

## The Crystal Structure of a Narcotic Antagonist: Naloxone Hydrochloride Dihydrate

BY RUTH LEWIN SIME, RICHARD FOREHAND AND RODNEY J. SIME

*Department of Chemistry, California State University, Sacramento, California 95819, U.S.A.*

(Received 1 March 1975; accepted 1 April 1975)

Naloxone hydrochloride dihydrate (C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>·HCl·2H<sub>2</sub>O) is orthorhombic, space group *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, with *a* = 7·833 (3), *b* = 13·185 (5), *c* = 18·569 (5) Å, *Z* = 4. The structure was refined to a weighted *R*<sub>2</sub> of 0·084 (*R* = 0·091) for 1156 observed reflections. The structure of naloxone is similar to that of morphine. The two H<sub>2</sub>O molecules are involved in hydrogen bonding with naloxone and Cl<sup>-</sup>.

### Introduction

Although differing only slightly from narcotics such as morphine and heroin, the antagonist naloxone can completely block the analgesic and euphoric effects of agonists. In clinical studies with human subjects, naloxone was found to have essentially no pharmacological properties of its own (Jasinski, Martin & Haertzen, 1967), but it abolishes the euphoria, respiratory depression, nausea, convulsions, and other effects produced by a variety of opiate narcotics. A clinically useful antagonist should not only block the euphorogenic and dependence-producing effects of narcotics, but should have a long duration of action and be free of unpleasant side effects; unfortunately, naloxone has a relatively short duration of action (Fink, Zaks, Sharoff, Mora, Bruner, Levit & Freedman, 1968). On the other hand, the narcotic antagonist cyclozocine, while longer-lasting than naloxone, is accompanied by unpleasant side effects in clinically effective dosages, including dizziness, headaches, and hallucinations (Jaffe & Brill, 1966). Cyclozocine (Karle, Gilardi, Fratini & Karle, 1969), like naloxone, is structurally similar to morphine itself (Mackay & Hodgkin, 1955). In recent years several narcotic antagonists have been clinically tested; their effectiveness generally lies between that of naloxone and cyclozocine (Maugh, 1972).

### Experimental

Naloxone hydrochloride dihydrate forms colourless sturdy square prisms. The crystal used for intensity measurements was about 0·3 mm on edge. Systematic extinctions and preliminary cell dimensions were determined from Weissenberg and precession films. The systematic extinctions, *h*00, *h* odd; 0*k*0, *k* odd; 00*l*, *l* odd, indicate unambiguously space group *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>.

For accurate determination of cell dimensions and for the collection of intensities, the crystal was transferred to a card-controlled General Electric XRD-5 diffractometer equipped with scintillation counter, pulse-height discriminator, and a quarter-circle Eulerian-cradle goniostat. The X-ray source was Zr-filtered Mo *K*α radiation (*λ* = 0·70926 Å). Cell constants were determined with a 1·0° take-off angle and hand measurement of 2θ for several high-order reflections. These data were refined by least-squares calculations\* to give *a* = 7·833 (3), *b* = 13·185 (5), *c* =

\* The following computer programs were furnished by A. Zalkin, University of California Radiation Laboratory, Berkeley, California: *LSCELL* (cell dimensions); *MAGPIK* (net intensities); *INCOR* (*F*<sub>o</sub>'s); *FORDAP* (Patterson and Fourier functions); *LSELONG* (refinement); *HFINDR* (location of H atoms); *LIST* (table of *F*<sub>o</sub>'s and *F*<sub>c</sub>'s). The programs, written for a CDC6600 (118K core), were adapted to a CDC3150 (16K core).