

Structure Cristalline d'un Thiotellurite de Baryum $BaTeS_3$. Comparaison avec d'Autres Groupements TeX_3

PAR JEAN-CLAUDE JUMAS, MICHEL RIBES, MAURICE MAURIN ET ETIENNE PHILIPPOT

Laboratoire de Chimie Minérale C, ERA 314 Chimie des Matériaux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

(Reçu le 29 mai 1975, accepté le 17 juin 1975)

$BaTeS_3$ is orthorhombic, space group $Pnma$ with cell constants $a = 7.490$ (5), $b = 6.898$ (4), $c = 10.946$ (6) Å and $Z = 4$. The structure was solved by means of Patterson and Fourier syntheses and refined by the least-squares method. The final R value is 0.027. The structure is characterized by discrete TeS_3^{2-} pyramids and is compared with other similar groups: TeX_3 (with $X = O$ or Cl). The likely situation of the lone pair is discussed.

Introduction

Dans le cadre d'un travail général de recherche sur l'étude de divers types de coordination de l'atome de tellure(IV) par les atomes d'oxygène et de la détermination de l'activité stéréochimique de la paire libre liée à cet atome de tellure nous avons entrepris une étude analogue de composés 'thio' où le tellure(IV) est coordonné par des atomes de soufre.

Jusqu'à ces dernières années, peu de travaux avaient été effectués sur les thiotellurites. On peut toutefois signaler les résultats très anciens de Gutbier & Flury (1902) et de Jaeger & Menke (1912) et ceux beaucoup plus récents, contredisant en partie les premiers, de Roth, Schäfer & Weiss (1971); Einsenmann, Katzer, Schäfer & Weiss (1969) et de Gerl, Einsenmann, Roth & Schäfer (1974).

L'obtention de ces thiotellurites en solution aqueuse nécessitait des précautions très strictes, en particulier les manipulations devaient être conduites impérativement à l'abri de la lumière. Nous avons donc essayé d'opérer de manière plus simple, par réaction à l'état solide. Nos premiers essais, dans l'étude du pseudo-binaire $BaS-(Te + 2S)$ ont été concluants. Outre la phase $BaTeS_3$, déjà mentionnée par Einsenmann *et al.* (1969) par déshydratation de $BaTeS_3 \cdot 2H_2O$, nous avons pu isoler deux nouveaux composés: $Ba_3Te_2S_7$ et Ba_2TeS_4 .

Les seules données structurales de l'anion thiotellurite sont celles avancées par Gerl *et al.* (1974) sur $BaTeS_3 \cdot 2H_2O$ et $(NH_4)_2TeS_3$. Nous avons donc entrepris l'étude structurale détaillée des trois phases anhydres isolées et nous allons présenter ici les résultats obtenus pour $BaTeS_3$.

Données expérimentales

Les monocristaux de $BaTeS_3$, de couleur jaune clair, sont obtenus par réaction à l'état solide sous vide. Nous avons tout d'abord déterminé, à l'aide d'une chambre de précession, les paramètres de la maille que

nous avons affinés par la méthode des moindres carrés. Les données radiocristallographiques relatives à ce composé sont rassemblées dans le Tableau 1. Dans le Tableau 2 nous avons regroupé l'indexation des raies les plus significatives du spectre de diffraction de rayons X sur poudre avec leurs distances interréticulaires observées et calculées et leurs intensités relatives.

Tableau 1. Données radiocristallographiques relatives à $BaTeS_3$

Orthorhombique
$a = 7,490$ (5) Å
$b = 6,898$ (4)
$c = 10,942$ (6)
$V = 565,3$ Å ³
$Z = 4$
$M = 361,3$
$D_c(20^\circ C) = 4,24$ g cm ⁻³
$D_m = 4,20$
Groupe d'espace: $Pnma$
Positions équivalentes: $\pm(x, y, z), \pm(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z)$ $\pm(-x, \frac{1}{2} + y, -z), \pm(\frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z)$
Forme du cristal: parallélépipède quelconque jaune clair
$\mu = 125,0$ cm ⁻¹ (Mo $K\alpha$, $\lambda = 0,7107$ Å)

Pour la détermination structurale nous avons choisi un petit cristal de forme parallélépipédique, de longueurs d'arête: $0,09 \times 0,08 \times 0,07$ mm. L'enregistrement des données a été effectué à l'aide d'un diffractomètre Nonius, CAD 3. La radiation utilisée est Mo $K\alpha$ (avec monochromateur graphite). 848 réflexions indépendantes ont été mesurées pour une valeur de $\sin \theta/\lambda < 0,7$, seules 543 réflexions de valeur de $\sigma(I)/I < 0,3$ ont été conservées pour l'affinement de la structure.

Dans un premier stade les facteurs de structure observés ont été corrigés des facteurs de Lorentz et de polarisation. Les corrections d'absorption n'ont été appliquées qu'en fin d'affinement isotrope de la structure (le facteur de transmission variant de 0,46 à 0,55).

Tableau 2. *Indexation du diagramme de rayons X sur poudre de BaTeS₃*

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{calc}	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i>
0	1	1	5,8352	5,8277	<i>m</i>
0	0	2	5,4709	5,4733	<i>f</i>
1	1	1	4,6031	4,6044	<i>A F</i>
1	0	2	4,4178	4,4116	<i>m</i>
1	1	2	3,7202	3,7153	<i>tf</i>
0	2	0	3,4489	3,4475	<i>F</i>
1	0	3	3,2791	3,2804	<i>tf</i>
0	1	3	3,2243	3,2245	<i>TF</i>
2	1	1	3,1517	3,1508	<i>TF</i>
2	0	2	3,0903	3,0888	<i>F</i>
1	2	1	3,0118	3,0093	<i>f</i>
2	1	2	2,8202	2,8219	<i>f</i>
1	2	2	2,7186	2,7192	<i>TF</i>
2	0	3	2,6129	2,6113	<i>tf</i>
1	0	4	2,5695	2,5686	<i>m</i>
2	2	1	2,4714	2,4726	<i>f</i>
1	2	3	2,3756	2,3743	<i>tf</i>
2	2	2	2,3015	2,3006	<i>A F</i>
3	0	2	2,2713	2,2716	<i>m</i>
0	3	1	2,2502	2,2477	<i>f</i>
2	0	4	2,2089	2,2097	<i>A F</i>
1	3	1	2,1550	2,1532	<i>f</i>
0	2	4	2,1432	2,1396	<i>tf</i>
2	1	4	2,1037	2,1025	<i>tf</i>
0	1	5	2,0859	2,0841	<i>f</i>
2	2	2	2,0827		
1	2	4	2,0605	2,0583	<i>f</i>
3	0	3	2,0602		
1	1	5	2,0095	2,0080	<i>f</i>
0	3	3	1,9451	1,9438	<i>m</i>
2	3	1	1,9288	1,9289	<i>A F</i>
3	2	2	1,8969	1,8970	<i>tf</i>
2	2	4	1,8601	1,8591	<i>A F</i>
0	0	6	1,8236	1,8212	<i>m</i>
2	1	5	1,8223		
0	4	0	1,7245	1,7241	<i>m</i>
3	3	1	1,6715	1,6717	<i>tf</i>
4	0	3	1,6658	1,6647	<i>tf</i>
4	2	0	1,6456	1,6452	<i>m</i>
0	4	2	1,6447		
4	1	3	1,6192	1,6205	<i>A F</i>
0	2	6	1,6122	1,6106	<i>m</i>
3	1	5	1,6007	1,6013	<i>tf</i>
1	2	6	1,5761	1,5770	<i>f</i>
4	2	2	1,5758		

Détermination et affinement de la structure

Nous avons tout d'abord calculé une synthèse de Patterson tridimensionnelle. Cette dernière permet, de par la situation de tous les pics importants aux cotes $y=0$ et $\frac{1}{2}$, de trancher pour le groupe d'espace centré, *Pnma*, et de prévoir la position des atomes lourds, Ba et Te, en site 4(c). Ainsi nous avons pu localiser approximativement ces atomes aux côtes x, y, z : Ba 0,265, $\frac{1}{4}$, 0,585; Te 0,380, $\frac{1}{4}$, 0,245 ainsi qu'un

atome de soufre en position générale 8(d) S 0,38, 0,51, 0,34.

Un affinement préliminaire tenant compte de ces trois atomes suivi d'une synthèse de différence de Fourier tridimensionnelle permet alors de localiser l'atome de soufre restant en position 4(c), dans le même plan que les atomes lourds. Trois cycles d'affinement supplémentaires convergent alors vers une valeur de $R=0,057$.

A ce stade les facteurs de structure observés sont corrigés des erreurs dues à l'absorption et pondérés en utilisant les déviations standards de nos mesures. La valeur de R pondéré, R_w , s'abaisse alors à 0,043 ($R=0,052$). Nous avons alors poursuivi l'affinement en introduisant un coefficient, g , d'extinction secondaire isotrope (Coppens & Hamilton, 1970). L'accord entre F_o et F_c converge alors vers une valeur de $R_w=0,032$ ($R=0,044$). Dans un dernier stade, l'affinement tient compte des vibrations anisotropes des atomes et le facteur R final devient $R_w=0,027$ ($R=0,043$). Le coefficient d'extinction secondaire isotrope a alors une valeur de $g=0,160$ (4) $\times 10^{-4}$.

Le Tableau 3 rassemble les coordonnées des atomes du motif asymétrique de la maille ainsi que leurs facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes. Pour le calcul des facteurs de structure, nous avons utilisé les facteurs de diffusion proposés par Doyle & Turner (1968).

Tous les calculs ont été effectués sur un ordinateur IBM 360/50, les programmes utilisés sont: *DATAPH* (Coppens & Hamilton, 1968) pour les corrections d'absorption, *DRF* (Zalkin, Berkeley, Californie) pour les synthèses de Patterson et de Fourier tridimensionnelles, *LINUS* (Busing, Martin & Levy, modifié par Coppens & Hamilton, 1970) pour l'affinement par la méthode des moindres carrés à matrice complète tenant compte du paramètre, g , d'extinction secondaire isotrope, *DISTAN* (Zalkin, Berkeley, Californie) pour le calcul des angles et distances interatomiques.*

Description et discussion de la structure

La projection de la structure sur le plan *ac* (Fig. 1) montre que tous les atomes du motif se situent dans

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31208, 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.

Tableau 3. *Paramètres atomiques finals de BaTeS₃*

Les facteurs de température anisotropes sont de la forme: $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})]$. Les écarts types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont indiqués entre parenthèses.

Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃	
Ba	4(c)	0,2553 (4)	$\frac{1}{4}$	0,5865 (1)	1,41 (5)	0,0193 (4)	0,0196 (9)	0,0154 (8)	0,0	-0,006 (2)	0,0
Te	4(c)	0,5197 (3)	$\frac{1}{4}$	0,2441 (4)	1,14 (5)	0,0150 (9)	0,0133 (8)	0,0160 (9)	0,0	-0,001 (2)	0,0
S(1)	4(c)	0,3706 (10)	$\frac{1}{4}$	0,0548 (5)	1,80 (20)	0,003 (3)	0,063 (4)	0,012 (4)	0,0	0,004 (6)	0,0
S(2)	8(d)	0,3780 (8)	0,5143 (11)	0,3408 (6)	1,33 (9)	0,027 (2)	0,003 (2)	0,016 (2)	0,005 (5)	-0,009 (5)	-0,010 (4)

des miroirs plans aux cotes $y = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$, excepté les atomes de soufre S(2), de part et d'autre de ces miroirs. L'arrangement de la structure est essentiellement constitué de groupements isolés TeS_3^{2-} et de cations Ba^{2+} assurant la cohésion de la structure par les polyèdres de coordination qu'ils constituent avec les atomes de soufre.

L'anion TeS_3^{2-} (Fig. 2) se présente sous la forme d'une pyramide à base triangulaire dont le sommet est occupé par l'atome de tellure(IV). La déformation pyramidale de TeS_3^{2-} est due à la présence de la paire libre stéréochimiquement active, E , du tellure(IV), en accord avec la théorie de Gillespie & Nyholm (1957). Cette pyramide, comme le montre le Tableau 4, est presque régulière aux écarts types près.

Tableau 4. Distances (Å) et angles (°) du motif TeS_3^{2-}

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

Te—S(1)	2,353 (8)	2 × S(1)—Te—S(2)	100,5 (2)
2 × Te—S(2)	2,361 (8)	S(2)—Te—S(2)	101,2 (4)
2 × S(1)—S(2)	3,622 (9)	2 × S(1)—S(2)—S(2)	59,8 (1)
S(2)—S(2)	3,647 (16)	S(2)—S(1)—S(2)	60,5 (3)

On retrouve cet arrangement pyramidal de l'atome de tellure(IV) dans $\text{BaTeS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_2\text{TeS}_3$ (Gerl *et al.*, 1974). Toutefois, dans ces deux dernières phases, l'existence probable de liaisons hydrogène (O—H...S et N—H...S) explique l'abaissement de symétrie des groupements TeS_3 . Le Tableau 5 regroupe les résultats obtenus dans ces études en comparaison des nôtres.

Tableau 5. Distances (Å) et angles (°) au sein d'autres anions TeS_3^{2-} connus

	Te-S	S-S	S-Te-S
$(\text{NH}_4)_2\text{TeS}_3$	2,34–2,36	3,75–3,95	102,7–105,3
$\text{BaTeS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,34–2,35	3,68–3,80	99,3–111,3
BaTeS_3	2,353–2,361	3,622–3,647	100,5–101,2

Le motif de coordination de l'atome de tellure(IV) constitué par une pyramide à base triangulaire est aussi présent sous forme individualisée comme TeO_3 en particulier dans $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Zemann & Zemann, 1962); $\text{BaTeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Rottensten, Grøn-bæk & Rasmussen, 1971); CuTeO_3 , haute pression (Moret, Philippot & Maurin, 1975); Fe_2TeO_5 (Astier, Philippot, Moret & Maurin, 1975); ZnTeO_3 (Hanke, 1967) et CuTe_2O_5 (Lindqvist, 1973).

De même on rencontre ce motif TeX_3 individualisé avec $\text{X} = \text{Cl}$ dans TeCl_4 qui a une structure cubane de

Tableau 6. Distances (Å) et angles (°) moyens dans les différents groupements TeX_3

	Te-X	X-Te-X
TeS_3	2,35	104
TeO_3	1,88	97
TeCl_3	2,31	95

composition $(\text{TeCl}_3^+ \text{Cl}^-)_4$. (Buss & Krebs, 1971) et dans AlTeCl_7 ($\text{TeCl}_3^+ \cdot \text{AlCl}_4^-$) (Krebs, Buss & Altona, 1971). Dans le Tableau 6 nous avons regroupé les valeurs moyennes des liaisons Te-X et des angles X-Te-X dans ces différents groupements.

D'autre part si on considère l'environnement plus lointain de l'atome de tellure(IV) par les atomes de soufre, on peut retenir les trois atomes de soufre du motif TeS_3 voisin. L'arrangement autour du tellure(IV) peut alors être défini comme un groupement octaédrique avec trois distances de liaison Te-S plus longues que les trois autres [Fig. 3(a)]: $2\text{Te-S}(2) = 3,375$ (7) et $\text{Te-S}(1) = 3,429$ (8) Å, et des angles S-Te-S: $2\text{S}(2)\text{-Te-S}(1) = 64,3$ et $\text{S}(2)\text{-Te-S}(2) = 65,4$ (3)°. La position de la paire libre, E , de l'atome de tellure(IV) peut être située suivant l'axe de ce groupement octaédrique, dirigée vers l'atome de tellure voisin comme le montre la Fig. 3(b). Ainsi l'arrangement des atomes de soufre et de la paire libre E autour de l'atome de tellure(IV) constitue un groupement TeS_6E de forme octaédrique monocapée.

On retrouve ce modèle plus ou moins distordu de l'atome de tellure dans d'autres composés tels que TeCl_4 (Buss & Krebs, 1971). Cet arrangement n'est d'ailleurs pas limité aux composés du tellure(IV) mais constitue un motif assez fréquent pour les atomes porteurs de paire libre. On le retrouve en effet pour certains composés de l'étain(II) et de l'antimoine(III). Nous citerons en particulier le cas de KSbF_3Cl caracté-

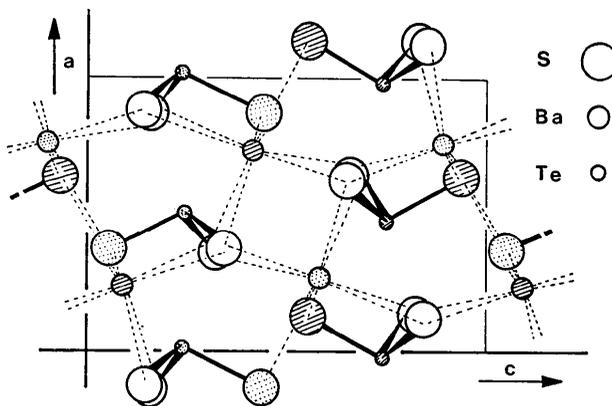


Fig. 1. Projection de la structure de BaTeS_3 sur le plan ac . Les atomes hachurés en trait plein sont à la cote $y = \frac{3}{4}$ et ceux en pointillé à la cote $y = \frac{1}{4}$.

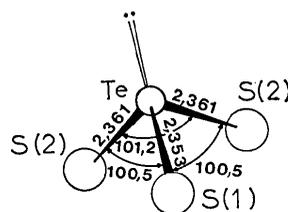


Fig. 2. Anion TeS_3^{2-} .

Tableau 7. Distances (Å) et angles (°)
au sein du polyèdre de coordination Ba-9S

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

Ba-S(1)	3,269 (8)	2 × S(1)-Ba-S(1)	73,9 (1)
2 × Ba-S(2)	3,289 (7)	2 × S(1)-Ba-S(2)	76,6 (2)
2 × Ba-S(2)	3,374 (7)	S(2)-Ba-S(2)	59,2 (3)
2 × Ba-S(2)	3,376 (7)		
2 × Ba-S(1)	3,592 (3)	S-Ba-S des quatre autres atomes de soufre	
		S(2)-Ba-S(2)	65,4 (3)
		S(2)-Ba-S(2)	57,6 (3)
		2 × S(2)-Ba-S(2)	118,5 (1)

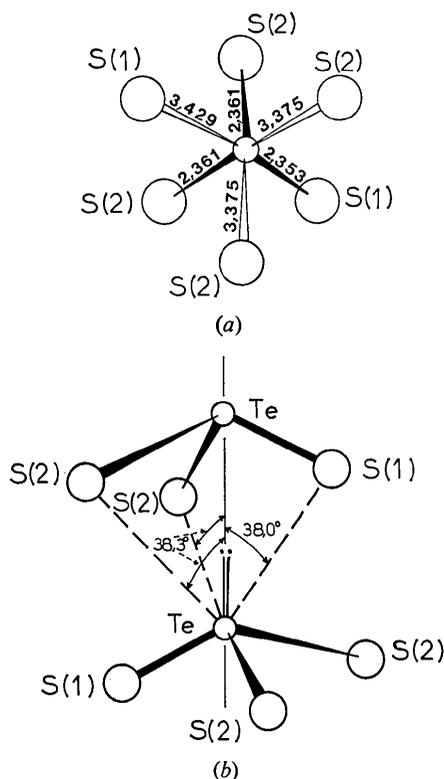


Fig. 3. (a) Groupement TeS_6 projeté parallèlement à l'axe b .
(b) Groupement TeS_6 avec la direction probable de la paire libre, E .

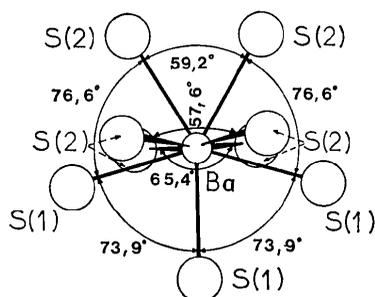


Fig. 4. Polyèdre de coordination du cation baryum, Ba^{2+} .

térisé par le motif octaédrique monocapé SbF_3Cl_3E (Fourcade & Philippot, 1975).

Le motif de coordination du cation Ba^{2+} est un polyèdre à neuf sommets, Fig. 4. Cinq des atomes de soufre sont approximativement coplanaires (la somme des cinq angles $\text{S}-\text{Ba}-\text{S}=360,3^\circ$, Tableau 7, les quatre autres sont dans un plan presque perpendiculaire au premier et sont disposés deux par deux de part et d'autre du cation Ba^{2+} .

Les distances Ba-S, Tableau 7, sont comprises entre 3,269 (8) et 3,592 (3) Å avec une valeur moyenne de 3,392 Å en bon accord avec celle avancée dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) ($\text{Ba}-\text{S}=3,35$ Å pour un polyèdre Ba-9S). Comme il était prévisible, cette valeur de 3,392 Å est légèrement supérieure à celle rencontrée pour les polyèdres (Ba-7S) ($\text{Ba}-\text{S}=3,31$ Å dans Ba_2SnS_4 ; Jumas, Philippot, Daniel, Ribes & Maurin, 1975) et (Ba-6S) ($\text{Ba}-\text{S}=3,24$ Å dans $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$; Jumas, Olivier-Fourcade, Vermot-Gaud-Daniel, Ribes, Philippot & Maurin, 1974). Enfin on peut remarquer dans la Fig. 1 que chaque atome de soufre participe à trois polyèdres (Ba-9S) distincts.

La cohésion de l'ensemble de la structure est assurée ainsi par la mise en commun des atomes de soufre entre tellure des groupements TeS_3 (ou TeS_6E) et baryum des polyèdres de coordination (Ba-9S). Chaque atome de soufre est lié à un atome de tellure bien défini et environné de trois cations baryum distincts, Fig. 1.

On peut remarquer dans cette structure l'existence de canaux parallèles à l'axe b où viennent se situer successivement aux cotes $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ les paires libres des atomes de tellure. Ainsi la structure a un certain aspect lacunaire et le calcul du taux d'occupation de la maille en tenant compte des atomes de soufre, de baryum et des paires libres des atomes de tellure est faible (Galy, Meunier, Andersson & Åström, 1975). On peut donc penser à une transformation possible par effet de compression comme dans CuTeO_3 (Moret *et al.*, 1975).

Références

- ASTIER, R., PHILIPPOT, E., MORET, J. & MAURIN, M. (1975). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*. Sous presse.
- BUSS, B. & KREBS, B. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 2795-2800.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1968). Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A24**, 71-83.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390-397.
- EINSENMANN, B., KATZER, H., SCHÄFER, H. & WEISS, A. (1969). *Z. Naturforsch.* **24b**, 456-457.
- FOURCADE, R. & PHILIPPOT, E. (1975). En cours de rédaction.
- GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142-159.

- GERL, H., EISENMANN, B., ROTH, P. & SCHÄFER, H. (1974). *Z. anorg. allgem. Chem.* **407**, 135–143.
- GILLESPIE, R. J. & NYHOLM, R. (1957). *Quart. Rev.* **11**, 339–380.
- GUTBIER, A. & FLURY, F. (1902). *Z. anorg. allgem. Chem.* **32**, 276–278.
- HANKE, K. (1967). *Naturwissenschaften*, **54**, 199–205.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JAEGER, F. A. & MENKE, J. B. (1912). *Z. anorg. allgem. Chem.* **75**, 251–253.
- JUMAS, J. C., OLIVIER-FOURCADE, J., VERMOT-GAUD-DANIEL, F., RIBES, M., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1974). *Rev. Chim. Minér.* **11**, 13–26.
- JUMAS, J. C., PHILIPPOT, E., DANIEL, F., RIBES, M. & MAURIN, M. (1975). *J. Solid. State Chem.* Sous presse.
- KREBS, B., BUSS, G. & ALTONA, D. (1971). *Z. anorg. allgem. Chem.* **386**, 257–267.
- LINDQVIST, O. (1973). Thèse de Doctorat d'Université, Göteborg (Suède).
- MORET, J., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1975). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C.* Sous presse.
- ROTH, P., SCHÄFER, H. & WEISS, A. (1971). *Z. Naturforsch.* **26b**, 371–372.
- ROTTENSTEN, B., GRØNBÆK, R. & RASMUSSEN, S. E. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 3037–3042.
- ZEMANN, A. & ZEMANN, J. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 698–702.

Acta Cryst. (1976). B32, 448

The Crystal Structure of the *p*-Bromophenylhydrazone of Monomeric Dehydroascorbic Acid

BY J. HVOSLEF AND S. NORDENSON

Department of Chemistry, University of Oslo, Blindern, Oslo 3, Norway

(Received 27 May 1975; accepted 16 June 1975)

The crystal structure of C₁₂H₁₁O₅N₂Br has been determined by X-ray diffraction with an automatic diffractometer and Mo K α radiation. The space group is *P*2₁2₁ with *a* = 18.020 (3), *b* = 12.859 (1), *c* = 5.754 (1) Å. The parameters were refined to *R* = 0.042 and *R*_w = 0.025 for 1142 reflexions. The average standard deviations are 0.008 Å and 0.6° for non-hydrogen atoms. In contrast to the structure of the crystalline dimer, this molecule has an open side chain, and the lactone ring has a hydrazone group attached to C(2). The latter moiety is planar with *sp*² hybridization at the nitrogen and neighbouring atoms. The open side chain is caused by π -electron delocalization, and *sp*² hybridization at C(3) of the dehydroascorbic acid molecule. The bond distances are normal, except for those involved in the resonance system. The hydrogen bonds extend only along *c*, except for an intramolecular bond between a nitrogen atom in the hydrazone group and carbonyl in the lactone group.

Introduction

Crystalline dehydroascorbic acid has as yet been isolated only in its dimeric form, and shown to comprise a five-membered ring system (I) (Hvoslef, 1972*a*). Difficulties in preparing the monomer in a pure crystalline form have led to a long debate about its structural formula. The traditional formula (II) is not compatible with its ultraviolet spectrum and the colourless nature of the compound. An alternative formula (III) has been suggested (Hvoslef, 1972*b*) on the basis of the crystal structure of the dimer and on the properties of the n.m.r. spectra in non-aqueous solutions. The present paper deals with the structure of a *p*-bromophenylhydrazone derivative (IV) of this oxidation product of vitamin C. For a compound with the hypothetical structure (III), however, the reaction with *p*-bromophenylhydrazone might be expected to lead to the opening of the furanoid ring, and this is actually shown to be the case in our work. In solution, an equilibrium between (II) and (III) is conceivable, and conversion of (II) into (III) may simply be thought of as an intramolecular nucleophilic addition. The relative stabilities of these compounds are apparently in favour of (III), according to our n.m.r. spectra.

