

References

- BINGHAM, R. C., DEWAR, M. J. S. & LO, D. H. (1975). *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 1285–1293, 1294–1301, 1302–1306, 1307–1311.
- HARLOW, R. L. & SIMONSEN, S. H. (1975). *J. Cryst. Mol. Struct.* **5**, 287–294.
- HARLOW, R. L. & SIMONSEN, S. H. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 466–470.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 3428–3437

Structures de Six Sels de Dérivés du Cyclobuténylidèneammonium

PAR FATIMA CHENTLI-BENCHIKHA, JEAN-PAUL DECLERCQ, GABRIEL GERMAIN ET MAURICE VAN MEERSSCHE
Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université de Louvain, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

ET POUR UNE PARTIE PAR T. DEBAERDEMAEKER,* O. DIDEBERG,† A. MICHEL‡ ET J. P. PUTZEYS§

Fachbereich Geowissenschaften, Philipps-Universität, 355 Marburg, République Fédérale de l'Allemagne, Institut de Physique, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique, Laboratoire de Cristallographie, Groupe de Chimie Physique, Facultés Universitaires de Namur, 61 rue de Bruxelles, B-5000 Namur, Belgique et Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, 1 place Louis Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 18 avril 1977, accepté le 29 avril 1977)

The structures of six cyclobutenylideneammonium salts, (CBA)⁺X⁻, were solved by direct methods and refined by block-diagonal least squares, from diffractometer intensities. *N,N*-Dimethyl-3-dimethylamino-2,4-diethyl(CBA) perchlorate (I) is monoclinic, $P2_1/c$ with $a = 7.910$ (2), $b = 20.677$ (5), $c = 11.889$ (3) Å, $\beta = 128.12$ (2)°, $Z = 4$. *N,N*-Dimethyl-3-dimethylamino-2,4-di(*tert*-butyl)(CBA) chloride (II) is orthorhombic, $Pnma$ with $a = 11.070$ (3), $b = 10.091$ (3), $c = 15.163$ (4) Å, $Z = 4$. *N,N*-Diethyl-3-diethylamino-2,4-diphenyl(CBA) perchlorate (III) is monoclinic, $P2_1/c$ with $a = 19.038$ (5), $b = 7.946$ (2), $c = 17.595$ (4) Å, $\beta = 113.67$ (2)°, $Z = 4$. *N,N*-Diethyl-3-diethylamino-4-methyl-2,4-bis(phenylthio)(CBA) perchlorate (IV) is monoclinic, $P2_1/n$ with $a = 28.545$ (6), $b = 9.491$ (3), $c = 10.013$ (3) Å, $\beta = 97.26$ (2)°, $Z = 4$. *N,N*-Dimethyl-2-(*tert*-butyl)-4,4-dimethyl(CBA) tetrafluoroborate (V) is orthorhombic, $Pna2_1$ with $a = 17.591$ (4), $b = 9.536$ (3), $c = 8.787$ (3) Å, $Z = 4$. *N,N*-Dimethyl-2,3,4,4-tetramethyl(CBA) perchlorate (VI) is orthorhombic, $P2_12_12_1$ with $a = 14.306$ (4), $b = 10.867$ (3), $c = 8.387$ (3) Å, $Z = 4$. Except for (I), all H atoms, located on difference syntheses, were refined isotropically. (V) and (VI) are true CBA derivatives but the first four compounds are symmetrical cyclobutenecyanines, owing to the presence of a dialkylamino group on position 3.

Introduction

Le présent travail rassemble et compare les observations structurales que nous avons faites sur les six dérivés nouveaux du cyclobutène énumérés dans le Tableau 1. Les quatre premiers sont les sels de cyclobutenecyanines synthétisées par Notté (1976) et Houtekie (1977) au Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse de l'Université de Louvain (Professeur L. Ghosez). Les deux derniers sont des sels de cyclobuténylidèneammonium (ou cyclobuténeiminium) provenant du même laboratoire (Hoornaert, Hesbain-Frisque & Ghosez, 1975).

Données expérimentales, résolution et affinement des structures

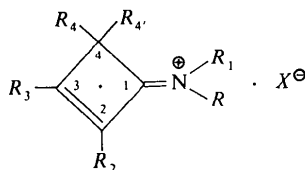
Le Tableau 2 résume les principales données physiques et cristallographiques. Les paramètres réticulaires ont été mesurés sur les diffractomètres mentionnés au Tableau 3. Ce même tableau indique également les conditions d'enregistrement des spectres de diffraction ainsi que les caractéristiques des processus de résolution et d'affinement des structures. Toutes les résolutions ont été obtenues par la méthode de multi-solution à l'aide du système de programmes *MULTAN* (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974). Les affinements ont été menés dans l'approximation des blocs diagonaux selon les programmes *NRC-10* de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966) avec des schémas de pondération faisant intervenir des poids

* Marburg.

† Liège.

‡ Namur.

§ Louvain-la-Neuve.

Tableau 1. Formule générale des six dérivés (CBA)⁺X⁻ [sels (X) de di(R₁)-N,N (R₂)-2 (R₃)-3 (R₄, R_{4'})-4,4 cyclobuténylidèneammonium]

Dérivé	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R _{4'}	X
(I)	CH ₃	C ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	ClO ₄ ⁻
(II)	CH ₃	C(CH ₃) ₃	N(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃	H	Cl ⁻
(III)	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	C ₆ H ₅	H	ClO ₄ ⁻
(IV)	C ₂ H ₅	C ₆ H ₄ S	N(C ₂ H ₅) ₂	C ₆ H ₄ S	CH ₃	ClO ₄ ⁻
(V)	CH ₃	C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	CH ₃	BF ₄ ⁻
(VI)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	ClO ₄ ⁻

Tableau 2. Données cristallographiques

	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
Formule brute	[C ₁₂ H ₂₃ N ₂] ⁺ ClO ₄ ⁻	[C ₁₀ H ₁₃ N ₂] ⁺ Cl ⁻	[C ₂₄ H ₃₁ N ₂] ⁺ ClO ₄ ⁻	[C ₂₅ H ₃₃ S ₂ N ₂] ⁺ ClO ₄ ⁻	[C ₁₂ H ₁₂ N] ⁺ BF ₄ ⁻	[C ₁₀ H ₁₈ N] ⁺ ClO ₄ ⁻
Système	Monoclinique	Orthorhombique	Monoclinique	Monoclinique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe spatial	P2 ₁ /c	Pnma	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	Pna2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Maille élémentaire						
a (Å)	7,910 (2)	11,070 (3)	19,038 (5)	28,545 (6)	17,591 (4)	14,306 (4)
b (Å)	20,677 (5)	10,091 (3)	7,946 (2)	9,491 (3)	9,536 (3)	10,867 (3)
c (Å)	11,889 (3)	15,163 (4)	17,595 (4)	10,013 (3)	8,787 (3)	8,387 (3)
β (°)	128,12 (2)	—	113,67 (2)	97,26 (2)	—	—
V (Å ³)	1530	1694	2438	2691	1474	1304
Masse de l'unité de formule	294,78	286,89	446,97	525,12	267,12	251,69
D _m (g cm ⁻³)	1,261	1,120	—	—	—	—
D _x (g cm ⁻³)	1,280	1,125	1,218	1,297	1,204	1,283
Z	4	4	4	4	4	4
F(000)	632	632	952	1112	568	536

Tableau 3. Spectre de diffraction, résolution et affinement des structures

	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
Instrument*						
Rayonnement	a Cu Kα	b Cu Kα	c Mo Kα	d Cu Kα	a Cu Kα	a Cu Kα
Filtre (f) ou monochromateur (m)	f (Ni)	m (graphite)	m (graphite)	f (Ni)	f (Ni)	f (Ni)
2θ _{max} (°)	126	126	55	110	100	110
Nombre de réflexions indépendantes						
mesurées	2530	1320	5588	3281	820	968
observées	2027	893	4386	2638	648	858
Nombre de E dans MULTAN	270	100	270	330	150	200
Constantes de pondération						
P ₁	2,71	3,17	3,90	2,23	6,26	3,09
P ₂	0,002	0,012	0,010	0,009	0,008	0,04
Observation des hydrogènes	—	+	+	+	+	+
R final	0,082	0,080	0,073	0,075	0,061	0,060

* Instrument: (a) diffractomètre à quatre cercles Picker de l'Université de Louvain à Louvain-la-Neuve; (b) diffractomètre automatique Nonius CAD-4 des Facultés Universitaires de Namur; (c) diffractomètre automatique à quatre cercles Philips PW 1100 de l'Université de Marburg; (d) diffractomètre à quatre cercles Hilger & Watts de l'Université de Liège.

w du type (Cruickshank, 1961) $w^{-1} = p_1 + |F_o| + p_2|F_o|^2$. Au Tableau 3, la rubrique 'observation des hydrogènes' concerne leur détection sur des séries-différence. Dans les cinq structures où ces hydrogènes ont été mis en évidence, leurs positions ont été affinées par moindres carrés avec facteurs de température isotropes.

Les valeurs finales de l'indice R sont calculées en

prenant les sommes sur les seules réflexions observées.*

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32719; 91 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.

Le Tableau 4 fait mention des écarts-type moyens sur les positions atomiques, les distances interatomiques et les angles de valence, tels qu'on peut les calculer à partir des écarts-type individuels sur les coordonnées atomiques (Tableaux 5 à 10). Ces écarts-type ne varient, en général, que relativement peu pour les différents atomes d'un même ion, ce qui justifie que nous en prenions la moyenne.

Les légères variations d'un atome à l'autre sont à imputer à l'agitation thermique. Tous ces écarts-type sont obtenus par inversion des équations normales de l'affinement par moindres carrés.

Des analyses statistiques portant sur la comparaison des longueurs de liaisons jugées chimiquement équivalentes – telles que les liaisons réfléchies par le plan de symétrie des cyanines, les liaisons C–C benzéniques et les liaisons C–H – nous conduisent invariablement à proposer des écarts-type 2,5 à 3 fois

Tableau 4. *Écarts-type moyens sur les positions atomiques* ($\text{Å} \times 10^3$), *les distances interatomiques* ($\text{Å} \times 10^3$), *et les angles de valence* ($^\circ$)

	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
$\sigma(A)$, $A = C, N, O, F$	6	6	3	5	7	7
$\sigma(S)$	–	–	–	1	–	–
$\sigma(Cl)$	2	2	1	1	–	3
$\sigma(B)$	–	–	–	–	9	–
$\sigma(H)$	–	50	25	40	70	70
$\sigma(A-A)$	8	8	4	7	9	9
$\sigma(Cl-O)$	6	–	3	?	–	8
$\sigma(B-F)$	–	–	–	–	11	–
$\sigma(C-S)$	–	–	–	5	–	–
$\sigma(A-A-A)$	0,4	0,4	0,2	0,3	0,6	0,6
$\sigma(O-Cl-O)$	0,6	–	0,3	?	–	0,7
$\sigma(F-B-F)$	–	–	–	–	0,8	–

Tableau 5. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^4$) *du composé I*

Numérotation des atomes conforme au schéma de la Fig. 1.

	x	y	z
C(1)	9672 (6)	1247 (2)	2543 (5)
C(2)	11327 (6)	1551 (2)	3821 (3)
C(3)	9797 (6)	1891 (2)	3830 (4)
C(4)	7876 (6)	1582 (2)	2459 (4)
N(1)	9817 (6)	2309 (2)	4660 (4)
N(3)	9503 (6)	819 (2)	1667 (4)
C(11)	7847 (9)	2624 (3)	4259 (6)
C(12)	11826 (9)	2522 (3)	6029 (5)
C(21)	13718 (7)	1524 (2)	4784 (6)
C(22)	14637 (9)	998 (3)	5948 (7)
C(31)	11392 (9)	481 (3)	1999 (7)
C(32)	7447 (9)	639 (3)	321 (6)
C(41)	6425 (7)	1154 (2)	2579 (5)
C(42)	7639 (9)	646 (2)	3761 (6)
Cl	1261 (2)	3642 (6)	3232 (6)
O(1)	–535 (6)	3267 (3)	2144 (5)
O(2)	3118 (6)	3227 (2)	4055 (4)
O(3)	807 (8)	3901 (2)	4141 (5)
O(4)	1659 (9)	4153 (3)	2629 (6)

Tableau 6. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^4$) *du composé II*

Numérotation des atomes conforme au schéma de la Fig. 2.

	x	y	z
C(1)	2161 (3)	8477 (3)	3914 (2)
C(2)	1763 (5)	7500 (0)	3313 (3)
C(4)	2287 (5)	7500 (0)	4700 (3)
N(1)	2553 (3)	9705 (3)	3891 (3)
C(11)	3159 (4)	10355 (5)	4641 (3)
C(12)	2588 (4)	10489 (4)	3074 (3)
C(21)	1093 (5)	7500 (0)	2435 (3)
C(22)	1920 (7)	7500 (0)	1640 (4)
C(23)	258 (4)	8712 (5)	2398 (3)
C(41)	1212 (5)	7500 (5)	5358 (3)
C(42)	–16 (6)	7500 (0)	4913 (5)
C(43)	1318 (5)	6267 (5)	5953 (3)
Cl	4542 (1)	7500 (0)	6534 (1)
H(4)	3052 (0)	7500 (0)	5088 (0)
H(111)	2572 (44)	10848 (56)	5031 (31)
H(112)	3405 (45)	9835 (56)	5062 (33)
H(113)	3908 (46)	10683 (54)	4417 (33)
H(121)	2048 (25)	11360 (25)	3161 (25)
H(122)	2226 (25)	9907 (25)	2547 (25)
H(123)	3489 (25)	10780 (25)	2909 (25)
H(221)	2284 (43)	8220 (48)	1555 (28)
H(222)	1451 (69)	7500 (0)	1147 (46)
H(231)	673 (49)	9712 (53)	2368 (33)
H(232)	–256 (45)	8582 (55)	1917 (34)
H(233)	–239 (52)	8891 (64)	2951 (40)
H(421)	–596 (67)	7500 (0)	5383 (50)
H(422)	–112 (61)	8352 (71)	4468 (45)
H(431)	793 (56)	6385 (61)	6416 (36)
H(432)	1067 (25)	5402 (25)	5588 (25)
H(433)	2221 (25)	6185 (25)	6198 (25)

plus grands. Néanmoins, ces derniers sont, sans doute, quelque peu surestimés et il nous semble qu'un point de vue réaliste, consiste finalement à multiplier par 2,5 les σ du Tableau 4, provenant des moindres carrés. C'est ce que nous faisons dans les comparaisons de structures.

Les Tableaux 5 à 10 donnent les coordonnées atomiques des six composés. Le système de numérotation des atomes est analogue pour les six composés (Figs. 1 à 4). Chaque atome d'hydrogène porte un numéro, dont les premiers chiffres rappellent l'atome de carbone auquel il est lié.

Description des structures

Longueurs des liaisons et angles de valence

Les Tableaux 11 et 12 donnent les distances interatomiques et le Tableau 13 les angles de valence communs à plusieurs des six structures. Dans les groupements phényle des composés III et IV, les angles de valence ne diffèrent pas significativement de 120° , de même qu'ils ne s'écartent guère de 110° dans les groupements éthyle et *tert*-butyle non repris du Tableau 13.

Tableau 7. *Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) du composé III*

Numérotation des atomes conforme au schéma de la Fig. 3.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C(1)	7696 (1)	6779 (3)	8492 (1)	H(4)	6794 (16)	8207 (35)	8376 (18)
C(2)	8110 (1)	7733 (3)	8149 (1)	H(111)	6820 (13)	5733 (29)	9103 (15)
C(3)	7460 (1)	8657 (2)	7694 (1)	H(112)	7442 (20)	4759 (46)	9853 (22)
C(4)	6949 (1)	7670 (3)	8008 (1)	H(121)	8853 (16)	4966 (33)	9071 (17)
C(11)	7242 (2)	4914 (4)	9288 (2)	H(122)	8549 (13)	3583 (30)	9570 (15)
C(12)	8616 (2)	4886 (3)	9470 (2)	H(131)	6670 (22)	3500 (49)	8261 (23)
C(13)	6877 (2)	3309 (4)	8824 (2)	H(132)	7262 (18)	2305 (44)	8862 (20)
C(14)	9060 (2)	5781 (4)	10282 (2)	H(133)	6526 (17)	3008 (38)	9051 (19)
C(21)	8931 (1)	7836 (3)	8273 (1)	H(141)	8831 (20)	5715 (44)	10679 (22)
C(22)	9189 (1)	6985 (3)	7750 (1)	H(142)	9586 (18)	5377 (39)	10599 (20)
C(23)	9945 (1)	7104 (4)	7855 (2)	H(143)	9097 (18)	6972 (38)	10194 (19)
C(24)	10456 (1)	8077 (4)	8487 (2)	H(22)	8872 (16)	6238 (36)	7345 (18)
C(25)	10205 (2)	8927 (4)	8999 (2)	H(23)	10153 (16)	6503 (36)	7536 (19)
C(26)	9449 (1)	8819 (4)	8896 (1)	H(24)	10993 (16)	8239 (35)	8550 (18)
C(31)	6499 (2)	10584 (3)	6779 (2)	H(25)	10589 (17)	9587 (36)	9407 (36)
C(32)	7886 (2)	10836 (3)	7018 (2)	H(26)	9302 (16)	9530 (35)	9260 (18)
C(33)	6130 (2)	10234 (5)	5857 (2)	H(311)	6265 (17)	10188 (36)	7117 (18)
C(34)	8215 (2)	12234 (3)	7644 (2)	H(312)	6560 (16)	11749 (36)	6953 (18)
C(41)	6305 (1)	6659 (2)	7369 (1)	H(321)	8264 (16)	10007 (37)	7019 (18)
C(42)	6420 (1)	5802 (3)	6740 (1)	H(322)	7711 (16)	11314 (37)	6479 (18)
C(43)	5831 (1)	4900 (3)	6151 (2)	H(331)	5649 (16)	10650 (35)	5656 (18)
C(44)	5124 (2)	4836 (3)	6185 (2)	H(332)	6449 (10)	10897 (10)	5559 (10)
C(45)	4995 (1)	5662 (3)	6793 (2)	H(333)	6124 (10)	8830 (10)	5745 (10)
C(46)	5584 (2)	6575 (3)	7394 (2)	H(341)	7888 (16)	12982 (36)	7617 (18)
N(1)	7844 (1)	5561 (2)	9041 (1)	H(342)	8435 (10)	11639 (10)	8246 (10)
N(2)	7282 (1)	9925 (2)	7166 (1)	H(343)	8670 (10)	12880 (10)	7540 (10)
Cl	2511 (0)	10494 (1)	9728 (0)	H(42)	6948 (17)	5886 (36)	6717 (18)
O(1)	2500 (2)	9015 (4)	9293 (2)	H(43)	5953 (17)	4245 (35)	5741 (18)
O(2)	2039 (1)	10332 (3)	10184 (1)	H(44)	4730 (17)	4140 (37)	5683 (18)
O(3)	3262 (1)	10859 (3)	10291 (1)	H(45)	4450 (17)	5558 (36)	6807 (18)
O(4)	2243 (2)	11860 (4)	9153 (2)	H(46)	5551 (16)	7286 (37)	7778 (18)

Dans le cation IV, on remarquera l'évolution des distances S—C selon la qualité des atomes de carbone liés au soufre. S—C(sp^3): S(4)—C(4) = 1,847 Å; S—C(sp^2 , ar.): S(4)—C(41) et S(2)—C(21) = 1,770 et 1,784 Å; S—C(sp^2 , cyanine): S(2)—C(2) = 1,743 Å.

Quelques distances interatomiques s'écartent des valeurs habituelles. Ces écarts ne sont pas, à notre avis, significatifs car ils concernent des distances entre atomes dont les positions sont fort incertaines par le fait d'une agitation thermique importante. Les distances en question sont principalement C(43)—C(44) dans (IV), ainsi que C(4)—C(41), C(4)—C(47) et les trois liaisons entre C(21) et C(22), C(23), C(24) dans (V). On peut voir aux Figs. 4 et 5 qu'effectivement les atomes concernés par ces liaisons sont fortement agités. Les groupements phényle des composés III et IV sont plans, à la précision de nos mesures près.

Conformation des cations cyanine

Les cyanines I à IV présentent toutes un plan de symétrie plus ou moins strict, perpendiculaire à la ligne N(1), N(3) et passant par les atomes C(2) et C(4). Ce plan est un miroir cristallographique dans la structure II. Sans l'être pour les trois autres, il est néanmoins bien réalisé comme le prouvent, entre autre, les longueurs et

les angles des liaisons reliées par cette symétrie. Ce plan de symétrie est assez bien respecté par tous les substituants de C(2) et C(4). Ainsi, dans (III) et (IV), les cycles benzéniques comportant les atomes de carbone C(21) à C(26) forment avec les plans moyens des cycles à quatre pièces, des dièdres de 96 et 86° respectivement. Toutefois, dans (IV), le cycle benzénique porté par S(4), lié à C(4), se tourne à 44° du plan moyen du cycle buténique (Fig. 5) alors que dans (III) le cycle phényle implanté sur C(4) ne dévie que de 3° du plan de symétrie cationique. En fonction de l'encombrement du substituant en C(2), et peut-être, mais dans une mesure moindre, de ceux en C(4), le cation se plie autour d'une ligne C(2), C(4). Les angles dièdres suivants sont observés entre les plans C(1), C(2), C(4) et C(3), C(2), C(4): (I) 180°, (II) 159°, (III) 178°, (IV) 175°.

Les déformations par rapport au cycle plan de la structure I, non encombrée, sont faibles, sauf en ce qui concerne le dérivé II où deux substituants *tert*-butyle créent un encombrement considérable. Le pliage du cycle est toujours accompagné d'un déplacement amplifié des deux atomes d'azote par rapport à un plan perpendiculaire au miroir, et passant par C(2) et C(4). Par rapport à un tel plan, on observe les écarts moyens suivants, pour N(1) et N(3): (I) 0,01 Å, (II) 0,65 Å,

Tableau 8. *Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) du composé IV*

Numérotation des atomes analogue au schéma de la Fig. 3 relative au composé III, la seule différence entre les composés III et IV étant la présence dans (IV) de deux atomes de soufre, S(2) et S(4), qui s'intercalent entre C(2) et C(21) d'une part et C(4) et C(41) d'autre part et la substitution de H(4) par C(47)H.

	x	y	z		x	y	z
C(1)	3784 (1)	6141 (3)	3901 (3)	H(111)	3603 (13)	4048 (37)	2530 (36)
C(2)	3812 (1)	7447 (3)	4575 (3)	H(112)	4092 (12)	3974 (36)	1791 (35)
C(3)	3338 (1)	7345 (3)	4834 (3)	H(121)	4692 (13)	6504 (37)	4240 (36)
C(4)	3262 (1)	5967 (3)	4049 (3)	H(122)	4808 (12)	4838 (38)	3491 (34)
C(11)	3944 (1)	3958 (4)	2733 (4)	H(131)	4117 (10)	3056 (10)	4714 (10)
C(12)	4586 (1)	5740 (4)	3394 (4)	H(132)	3897 (10)	1835 (10)	3470 (10)
C(13)	4122 (2)	2730 (4)	3682 (5)	H(133)	4475 (10)	2459 (10)	3530 (10)
C(14)	4654 (1)	6522 (5)	2106 (4)	H(141)	4999 (12)	6942 (39)	2330 (34)
C(21)	4536 (1)	8507 (3)	6437 (3)	H(142)	4400 (10)	7367 (10)	1934 (10)
C(22)	4526 (1)	7267 (3)	7139 (3)	H(143)	4643 (10)	5789 (10)	1277 (10)
C(23)	4796 (1)	7132 (4)	8384 (3)	H(22)	4377 (13)	6488 (37)	6787 (36)
C(24)	5078 (1)	8225 (4)	8916 (4)	H(23)	4786 (13)	6169 (36)	8936 (36)
C(25)	5089 (1)	9452 (4)	8198 (4)	H(24)	5285 (13)	8118 (38)	9877 (34)
C(26)	4812 (1)	9626 (4)	6970 (4)	H(25)	5283 (13)	10375 (37)	8617 (35)
C(31)	2562 (1)	7674 (4)	5567 (4)	H(26)	4792 (13)	10680 (37)	6423 (36)
C(32)	3227 (1)	9386 (4)	6205 (3)	H(311)	2469 (13)	7080 (38)	4769 (35)
C(33)	2502 (2)	6979 (5)	6895 (5)	H(312)	2352 (13)	8587 (36)	5446 (36)
C(34)	3122 (2)	10693 (5)	5389 (4)	H(321)	3062 (13)	9619 (38)	7091 (35)
C(41)	3164 (1)	7379 (3)	1527 (3)	H(322)	3559 (12)	9321 (37)	6505 (35)
C(42)	3391 (1)	6872 (5)	467 (4)	H(331)	2174 (13)	6759 (37)	6751 (35)
C(43)	3611 (2)	7833 (5)	-275 (4)	H(332)	2599 (13)	7559 (37)	7707 (35)
C(44)	3614 (2)	9204 (6)	-19 (4)	H(333)	2728 (13)	6249 (37)	6972 (35)
C(45)	3381 (2)	9729 (4)	1019 (5)	H(341)	3236 (13)	11396 (37)	5976 (35)
C(46)	3149 (1)	8808 (4)	1803 (4)	H(342)	2786 (13)	10748 (37)	5149 (36)
C(47)	3103 (1)	4668 (4)	4758 (4)	H(343)	3270 (13)	10690 (38)	4571 (35)
N(1)	4078 (1)	5331 (3)	3387 (2)	H(42)	3394 (13)	5771 (37)	238 (35)
N(3)	3060 (1)	8098 (3)	5477 (2)	H(43)	3787 (13)	7459 (37)	-1089 (35)
S(2)	4230 (0)	8793 (1)	4793 (1)	H(44)	3795 (13)	9910 (37)	-611 (35)
S(4)	2870 (0)	6134 (1)	2441 (1)	H(45)	3394 (13)	10610 (38)	1131 (35)
Cl	3850 (0)	3572 (1)	8401 (1)	H(46)	2964 (13)	9154 (37)	2459 (35)
O(1)	4211 (1)	4213 (4)	9277 (4)	H(471)	2812 (13)	4868 (39)	4870 (35)
O(2)	3451 (2)	4380 (6)	8077 (4)	H(472)	3070 (13)	3846 (36)	4052 (36)
O(3)	4014 (2)	3713 (9)	7132 (6)	H(473)	3314 (10)	4543 (10)	5724 (10)
O(4)	3852 (3)	2261 (6)	8318 (10)				

Tableau 9. *Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) du composé V*

Numérotation des atomes conforme au schéma de la Fig. 4.

	x	y	z		x	y	z
B	8198 (3)	8822 (2)	3193 (15)	H(112)	8031 (60)	5208 (58)	4214 (52)
F(1)	8454 (2)	10164 (3)	3142 (9)	H(113)	7228 (60)	6116 (90)	3639 (51)
F(2)	8762 (3)	7949 (4)	2996 (11)	H(121)	7302 (55)	1885 (82)	3292 (47)
F(3)	7714 (3)	8623 (6)	2136 (7)	H(122)	7736 (60)	2715 (93)	2134 (53)
F(4)	7824 (3)	8568 (6)	4563 (6)	H(123)	8010 (60)	2766 (70)	3943 (51)
N(1)	7149 (2)	4027 (4)	3229 (10)	H(221)	4508 (57)	1770 (61)	2245 (42)
C(1)	6418 (2)	4078 (4)	3273 (11)	H(222)	4558 (56)	1847 (75)	4231 (82)
C(2)	5773 (2)	3110 (4)	3215 (12)	H(223)	4686 (55)	403 (73)	3290 (46)
C(3)	5300 (2)	4198 (5)	3199 (12)	H(231)	5666 (52)	1307 (35)	5639 (42)
C(4)	5886 (2)	5356 (5)	3261 (11)	H(232)	6533 (55)	1156 (61)	4770 (47)
C(11)	7612 (3)	5324 (6)	3339 (14)	H(233)	5912 (61)	-222 (93)	4666 (62)
C(12)	7590 (3)	2712 (6)	3152 (14)	H(241)	5623 (53)	1055 (82)	832 (55)
C(21)	5643 (3)	1543 (4)	3164 (11)	H(242)	6529 (26)	1250 (52)	1602 (45)
C(22)	5969 (4)	854 (7)	1801 (9)	H(243)	5973 (61)	-280 (54)	2000 (64)
C(23)	5977 (4)	893 (6)	4692 (8)	H(411)	6363 (56)	6941 (43)	4582 (81)
C(24)	4771 (3)	1334 (6)	3264 (14)	H(412)	5234 (67)	6747 (92)	4685 (43)
C(41)	5834 (4)	6226 (7)	4632 (9)	H(413)	5881 (56)	5461 (62)	5518 (88)
C(47)	5935 (4)	6279 (7)	1771 (8)	H(471)	5910 (60)	5743 (36)	927 (75)
H(3)	4700 (51)	4301 (63)	2892 (45)	H(472)	5491 (63)	7027 (52)	1783 (71)
H(111)	7861 (10)	5555 (54)	2257 (46)	H(473)	6478 (60)	6816 (76)	1781 (85)

(III) 0,04 Å, (IV) 0,11 Å. Les torsions autour des liaisons N(1)–C(1) et N(3)–C(3), quasi nulles dans le cation plan I, demeurent toujours faibles (écart moyen sur les quatre structures: 3° par rapport aux valeurs idéales 0 ou 180°). La plus forte valeur est observée

Tableau 10. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^4$) *du composé VI*

Numérotation des atomes analogue au schéma de la Fig. 4 relative au composé V. C(31) est l'atome de carbone du groupement méthyle implanté sur C(3).

	x	y	z
N(1)	5567 (3)	5081 (4)	4607 (6)
C(1)	4792 (4)	4466 (4)	4544 (7)
C(2)	4060 (4)	4298 (6)	3412 (7)
C(3)	3623 (4)	3528 (6)	4403 (8)
C(4)	4356 (4)	3584 (5)	5748 (7)
C(11)	6196 (5)	5011 (7)	6004 (9)
C(12)	5876 (5)	5882 (7)	3292 (9)
C(21)	3826 (6)	4777 (7)	1811 (9)
C(35)	2747 (6)	2808 (9)	4364 (11)
C(42)	4030 (6)	4178 (9)	7294 (9)
C(47)	4878 (7)	2362 (6)	5996 (9)
Cl	6469 (1)	2992 (1)	499 (2)
O(1)	6529 (5)	4172 (6)	-198 (8)
O(2)	7292 (6)	2411 (10)	241 (21)
O(3)	6377 (12)	3043 (7)	2094 (8)
O(4)	5794 (8)	2287 (10)	-189 (14)
H(111)	6613 (26)	5828 (44)	6004 (63)
H(112)	6586 (44)	4246 (58)	6004 (75)
H(113)	5754 (48)	5011 (67)	7033 (89)
H(121)	5507 (53)	5780 (80)	2505 (98)
H(122)	5865 (57)	6703 (80)	3746 (103)
H(123)	6388 (57)	5712 (78)	2794 (94)
H(211)	3721 (48)	5684 (64)	1849 (82)
H(212)	4315 (56)	4709 (72)	1216 (97)
H(213)	3506 (51)	4361 (65)	1428 (88)
H(351)	2178 (63)	3327 (44)	4303 (74)
H(352)	2709 (74)	2243 (44)	5407 (54)
H(353)	2762 (58)	2199 (82)	3361 (63)
H(411)	4373 (54)	4056 (29)	7983 (17)
H(412)	3831 (46)	5114 (75)	7177 (35)
H(413)	3554 (25)	3816 (38)	7437 (55)
H(471)	4383 (74)	1672 (58)	6207 (60)
H(472)	5195 (74)	2069 (52)	5099 (48)
H(473)	5387 (57)	2410 (49)	6859 (54)

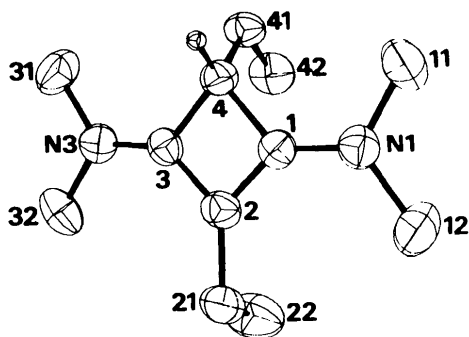


Fig. 1. Le cation du *N,N*-diméthyl diméthylamino-3 diéthyl-2,4 cyclobuténylidéammonium (I).

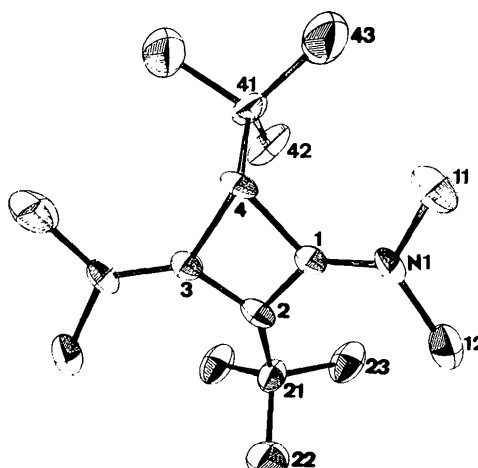


Fig. 2. Le cation du *N,N*-diméthyl diméthylamino-3 di(*tert*-butyl)-2,4 cyclobuténylidéammonium (II).

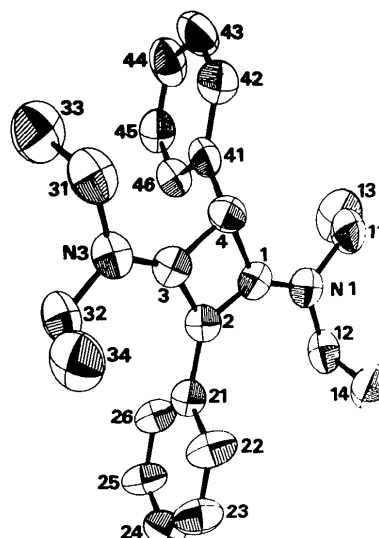


Fig. 3. Le cation du *N,N*-diéthyl diéthylamino-3 diphenyl-2,4 cyclobuténylidéammonium (III).

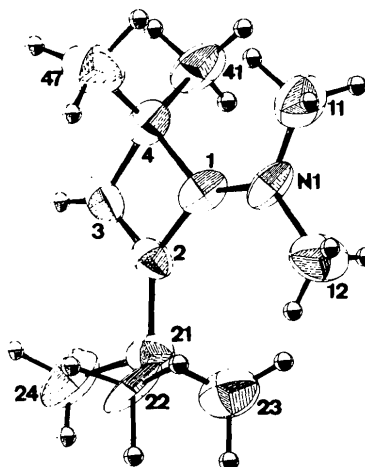


Fig. 4. Le cation du *N,N*-diméthyl *tert*-butyl-2 diméthyl-4,4 cyclobuténylidéammonium (V).

Tableau 11. Distances interatomiques communes (Å)

	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
1. Cycle: liaisons internes						
C(1)–C(2)	1,400	1,413	1,393	1,409	1,463	1,426
C(2)–C(3)	1,409	–	1,383	1,414	1,331	1,335
C(3)–C(4)	1,524	–	1,517	1,528	1,512	1,542
C(1)–C(4)	1,528	1,553	1,509	1,526	1,536	1,525
2. Cycle: liaisons externes						
C(1)–N(1)	1,309	1,314	1,316	1,291	1,287	1,295
C(3)–N(3)	1,303	–	1,319	1,297	–	–
C(2)–C(21)	1,489	1,523	1,491	–	1,512	1,478
C(4)–C(41)	1,524	1,552	1,519	–	1,465	1,522
C(4)–C(47)	–	–	–	1,521	1,581	1,538
3. Groupements dialkylamino ou ammonium						
N(1)–C(11)	1,460	1,474	1,471	1,487	1,483	1,479
N(1)–C(12)	1,466	1,470	1,459	1,501	1,476	1,473
N(3)–C(31)	1,470	–	1,465	1,490	–	–
N(3)–C(32)	1,474	–	1,469	1,471	–	–
C(11)–C(13)	–	–	1,524	1,548	–	–
C(12)–C(14)	–	–	1,513	1,522	–	–
C(31)–C(33)	–	–	1,513	1,514	–	–
C(32)–C(34)	–	–	1,511	1,496	–	–
4. Anions ClO ₄ ⁻ ou BF ₄ ⁻						
	(Cl–O)		(Cl–O)	(Cl–O)	(B–F)	(Cl–O)
Cl–O(1)	1,423	–	1,398	1,405	1,357	1,413
Cl–O(2)	1,440	–	1,430	1,377	1,306	1,353
Cl–O(3)	1,437	–	1,405	1,415	1,275	1,345
Cl–O(4)	1,417	–	1,431	1,247	1,394	1,361

Tableau 12. Autres distances interatomiques (Å)

Composé I			
C(21)–C(22)	1,544	C(41)–C(42)	1,527
Composé II			
C(21)–C(22)	1,514	C(41)–C(42)	1,518
C(21)–C(23)	1,534	C(41)–C(43)	1,541
Composé III			
C(21)–C(22)	1,381	C(41)–C(42)	1,388
C(22)–C(23)	1,378	C(42)–C(43)	1,383
C(23)–C(24)	1,382	C(43)–C(44)	1,372
C(24)–C(25)	1,357	C(44)–C(45)	1,358
C(25)–C(26)	1,380	C(45)–C(46)	1,396
C(26)–C(21)	1,385	C(46)–C(41)	1,393
Composé IV			
C(2)–S(2)	1,743	C(4)–S(4)	1,847
S(2)–C(21)	1,784	S(4)–C(41)	1,770
C(21)–C(22)	1,373	C(41)–C(42)	1,398
C(22)–C(23)	1,387	C(42)–C(43)	1,378
C(23)–C(24)	1,378	C(43)–C(44)	1,326
C(24)–C(25)	1,370	C(44)–C(45)	1,395
C(25)–C(26)	1,385	C(45)–C(46)	1,396
C(26)–C(21)	1,387	C(46)–C(41)	1,386
Composé V			
C(21)–C(22)	1,481	C(21)–C(24)	1,549
C(21)–C(23)	1,590		
Composé VI			
C(3)–C(35)	1,478		

dans la structure encombrée II, au niveau de C(2)–N(1)–C(1)–N(11) = –166°. Les atomes d'azote ont une coordination plane: l'écart de leur

position par rapport à un plan défini par les trois atomes de carbone auxquels l'azote est lié ne dépasse jamais 0,04 Å (moyenne 0,02 Å). Toutes ces observations confirment la délocalisation complète du système des deux doubles liaisons sur toute la chaîne N(1)–C(1)–C(2)–C(3)–N(2). De plus, aucune conjugaison ne semble s'établir entre la chaîne cyanique et un substituant de C(2) comme C₆H₅.

Conformation des cations cyclobuténylidène-ammonium

Contrastant avec la structure des cyanines, les systèmes buténylidèneammonium vrais [(V) et (VI)] présentent une localisation plus marquée des deux doubles liaisons (Fig. 6). Cependant, les distances entre atomes de la chaîne N(1)–C(1)–C(2)–C(3)–C(35) semblent montrer qu'une certaine conjugaison existe tout de même entre les liaisons doubles. Dans les limites des erreurs d'expérience, les deux cycles V et VI sont plans et leur plan contient le groupement diméthylamine.

Comparaison des deux types de cations

Le Tableau 14 présente les longueurs de liaisons et les angles de valence moyens calculés pour les deux types de cations rencontrés dans nos analyses. Pour le calcul des moyennes relatives au cation cyanine, nous avons écarté les valeurs du cation encombré II; les moyennes concernent donc les cations idéaux plans.

Tableau 13. Angles de valence communs (°)

	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
C(1)–C(2)–C(3)	89,9	88,5	90,6	91,7	89,6	90,6
C(1)–C(4)–C(3)	81,3	78,8	81,4	83,1	80,6	79,6
C(2)–C(1)–C(4)	94,4	94,6	94,0	92,6	91,6	93,4
C(2)–C(3)–C(4)	94,4	–	94,0	92,4	98,1	96,4
C(2)–C(1)–N(1)	137,6	138,1	136,6	135,6	138,5	136,2
C(2)–C(3)–N(3)	136,6	–	137,0	135,5	–	–C(35) 135,7
C(4)–C(1)–N(1)	128,4	126,1	129,4	131,7	129,7	130,3
C(4)–C(3)–N(3)	129,0	–	129,0	132,2	–	–C(35) 127,9
C(1)–N(1)–C(11)	123,0	123,4	120,8	123,7	121,0	121,7
C(1)–N(1)–C(12)	122,9	122,6	121,7	121,4	123,9	122,1
C(11)–N(1)–C(12)	114,2	113,5	117,4	115,0	115,0	116,2
C(3)–N(3)–C(31)	122,0	–	121,8	121,9	–	–
C(3)–N(3)–C(32)	122,4	–	120,1	121,6	–	–
C(31)–N(3)–C(32)	115,6	–	117,8	116,5	–	–
C(1)–C(2)–C(21)	135,2	135,7	135,1	–S(2) 134,6	137,9	136,6
C(3)–C(2)–C(21)	134,8	–	134,1	–S(2) 133,1	132,5	132,8
C(1)–C(4)–C(41)	117,0	115,1	117,9	–S(4) 113,4	118,8	115,1
C(3)–C(4)–C(41)	117,0	–	116,7	–S(4) 113,9	113,6	115,5
C(1)–C(4)–C(47)	–	–	–	119,1	114,5	115,7
C(3)–C(4)–C(47)	–	–	–	119,0	114,4	113,3
C(47)–C(4)–C(41)	–	–	–	–S(4) 107,0	111,7	113,5
Anions ClO ₄ ⁻ ou BF ₄ ⁻	(O–Cl–O)		(O–Cl–O)	(O–Cl–O)	(F–B–F)	(O–Cl–O)
O(1)–Cl–O(2)	109,4		110,9	115,1	110,2	107,7
O(1)–Cl–O(3)	108,1		110,3	102,7	109,8	112,4
O(1)–Cl–O(4)	111,2		109,1	117,7	110,4	112,2
O(2)–Cl–O(3)	110,3		108,3	95,4	108,4	105,3
O(2)–Cl–O(4)	109,8		109,8	123,4	111,2	106,7
O(3)–Cl–O(4)	109,6		108,4	91,7	106,7	112,0

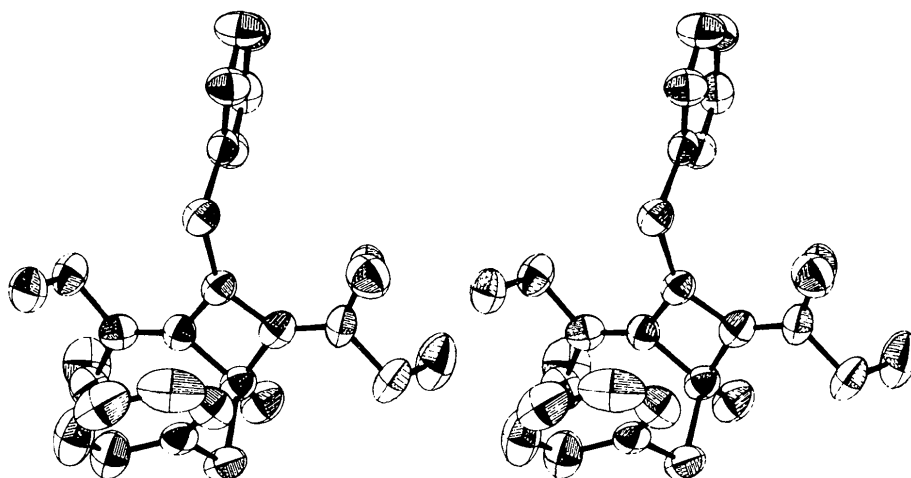
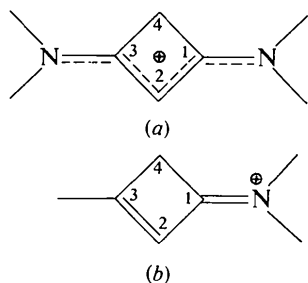
Fig. 5. Vue stéréoscopique du cation du *N,N*-diéthyl diéthylamino-3-méthyl-4-bis(phénylthio)-2,4-cyclobuténylidèneammonium (IV).

Fig. 6. Schéma de la structure électronique des deux types de cation: (a) cyanine (composés I à IV) et (b) cyclobuténylidène-ammonium (composés V et VI).

Ces moyennes ont été établies en adoptant une pondération inversement proportionnelle aux carrés des écarts-type des observations. Les écarts-type calculés pour les valeurs moyennes sont ceux qui proviennent des moindres carrés multipliés par un facteur 2,5, ainsi qu'il a été précisé plus haut. On remarque que les angles à l'intérieur des cycles ont des valeurs proches de celles que l'on calcule sur un modèle élastique, en adoptant les longueurs de liaisons observées et en admettant des valeurs identiques pour les constantes des forces qui s'opposent aux déformations angulaires, lorsque les angles s'écartent des valeurs théoriques de 120 et 109,5° pour les carbonnes sp^2 et sp^3 .

Tableau 14. *Caractéristiques géométriques moyennes*

Les écarts-type sont ceux provenant des moindres carrés, multipliés par 2,5 (voir texte).

	(a) Cyanines (I, III, IV)	(b) Cyclobuténylidène ammonium (V et VI)
Distances (Å)		
C(1)–C(2)	} 1,396 (3)	1,445 (10)
C(3)–C(2)		1,333 (10)
C(3)–C(4)	} 1,518 (3)	1,527 (10)
C(1)–C(4)		1,530 (10)
C(1)–N(1)	} 1,311 (3)	1,291 (10)
C(3)–N(3)		–
N(1)–C(11 ou 12)	} 1,471 (3)	1,478 (7)
N(3)–C(31 ou 32)		–
Angles (°)		
C(1)–C(2)–C(3)	90,7 (4)	90,1 (9)
C(1)–C(4)–C(3)	81,7 (4)	80,1 (9)
C(2)–C(1)–C(4)	} 93,8 (3)	92,5 (9)
C(2)–C(3)–C(4)		97,3 (9)
C(2)–C(1)–N(1)	} 136,6 (3)	137,4 (9)
C(2)–C(3)–N(3)		–
C(4)–C(1)–N(1)	} 129,7 (3)	130,0 (9)
C(4)–C(3)–N(3)		–
C(1)–N(1)–C(11)	} 121,6 (3)	} 122,2 (6)
C(1)–N(1)–C(12)		
C(3)–N(3)–C(31)		
C(3)–N(3)–C(32)		
C(11)–N(1)–C(12)	} 116,7 (3)	115,6 (9)
C(31)–N(3)–C(32)		–

Structure des anions

Les anions globulaires ClO_4^- et BF_4^- marquent une nette tendance à une agitation thermique supérieure à celle des atomes des cations. Les paramètres qui caractérisent leur géométrie sont donc passablement incertains. De l'analyse la moins imprécise (III), nous retirons la conviction que les écarts à une symétrie tétraédrique idéale, s'ils existent, doivent être faibles. Quant aux valeurs affichées pour (IV) dans les Tableaux 11 et 13, leur signification est, à notre avis, nulle car, dans ce cas, une agitation thermique très importante se double certainement d'un désordre de position de l'ion ClO_4^- dont nous n'avons pu rendre compte correctement. C'est ce qu'indique l'absence d'appréciation de la précision dans le Tableau 4. Les agencements des structures cristallines résultent essentiellement des interactions entre ions de signes contraires. Un exemple en est donné à la Fig. 7 qui concerne le composé I.

Les auteurs remercient le Professeur L. Ghosez et ses collaborateurs pour le matériel expérimental fourni. Ils remercient également Mme J. Feneau-Dupont pour sa précieuse collaboration dans la préparation du

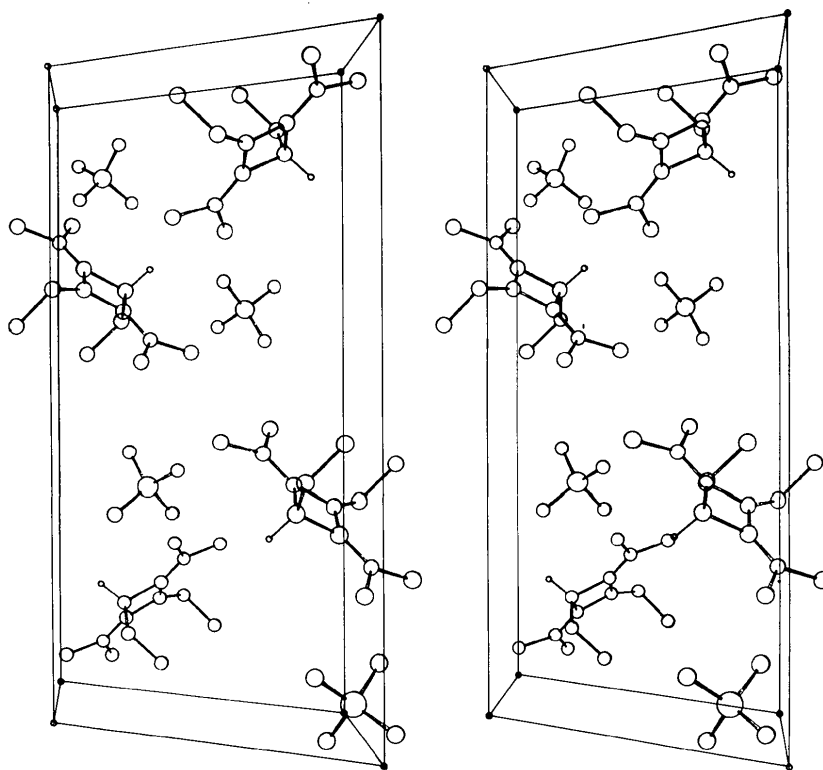


Fig. 7. Vue stéréoscopique du contenu de la maille élémentaire du composé I.

manuscript. Enfin, JPD exprime sa gratitude au Fonds National (Belge) de la Recherche Scientifique pour le mandat dont il a bénéficié.

Références

AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. *World List of Crystallographic Computer Programs*, 2ème éd., Appendice, p. 52. Utrecht: Oosthoek.

CRUICKSHANK, D. W. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. London: Pergamon Press.

HOORNAERT, C., HESBAIN-FRISQUE, A. M. & GHOSEZ, L. (1975). *Angew. Chem. Int. Ed.* **14**, 569–570.

HOUTEKIE, M. (1977). Dissertation doctorale, Louvain-la-Neuve.

MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN 74, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre et Louvain-la-Neuve, Belgique.

NOTTÉ, P. (1976). Dissertation doctorale, Louvain-la-Neuve.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 3437–3443

Die Kristallstruktur von LaCrS_3

VON KATSUO KATO UND ISAO KAWADA

National Institute for Researches in Inorganic Materials, Kurakake, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki-ken 300-31, Japan

UND TATSUO TAKAHASHI

RCA Research Laboratories, Inc., 971-2 Aza 4-go, Zushi-machi, Machida City, Tokyo 194-02, Japan

(Eingegangen am 27. Januar 1977; angenommen am 28. April 1977)

The structure of LaCrS_3 was determined on the basis of 2941 X-ray diffraction intensities from a twinned crystal. The approximate unit cell of a twin individual with the dimensions $a = 5.94$, $b = 17.2$, $c = 66.2$ Å, $\alpha = 90.3$, $\beta = 95.3$ and $\gamma = 90.0^\circ$ contains 64 formula units. The structure consists of alternating layers of LaS and CrS_2 parallel to (001). The LaS layers have a NaCl-like atomic arrangement and are piled with a stacking vector of $c/6$. The CrS_2 layers, each having a CdI_2 -like intralayer structure, are stacked with vector $-b/30 + c/6$. Ignoring the lack of strict commensurability between these layers, the structure is considered to be an OD twin of a member of maximum degree of order of a family of OD structures consisting of two kinds of layers. The conventional R values range from 0.050 to 0.167 for various groups of reflexions.

Einführung

Die vorliegende Verbindung wurde von Takahashi, Oka, Yamada & Ametani (1971) im Rahmen ihrer Arbeiten über die Synthese der Verbindungsreihe LaMS_3 mit $M = \text{Cr, Mn, Fe}$ oder Co hergestellt. Sie gaben die Analysenwerte La 48,14, Cr 18,07 und S 33,72% an, die mit der Zusammensetzung LaCrS_3 sehr gut übereinstimmen. Die von ihnen gemessene Dichte beträgt $4,45 \text{ g cm}^{-3}$. Die hier untersuchten Kristalle stammen aus ihrem Arbeitsmaterial.

Experimentelles

Die Schwenkaufnahme ($\text{Cu } K\alpha$) um die b -Achse ist dadurch ausgezeichnet, (1) dass auf den Schichtlinien mit $k \neq 0(\text{mod } 3)$ und $k \neq 0(\text{mod } 5)$ überhaupt keine

oder nur sehr wenige schwache Reflexe existieren. Obwohl die Weissenberg-Aufnahmen ($k = 0, 3, 5, 6, 9, 10, 12$ und 15 mit $\text{Cu } K\alpha$; $h = 0, 1, 2$ und 3 mit $\text{Mo } K\alpha$) wegen der Verzwilligung des Kristalls nach $[010]$ einigermaßen kompliziert waren, liessen sich die meisten hierauf registrierten Reflexe anhand eines Gitters mit $a = 5,94$, $b = 17,2$, $c = 66,2$ Å, $\alpha = 90,3$, $\beta = 95,3$ und $\gamma = 90,0^\circ$ im wesentlichen ganzzahlig indizieren (Fig. 1). Der Näherungscharakter dieses Gitters, auf den später eingegangen wird, war allerdings an den Reflexreihen $h, 15, l$ auf den Originalaufnahmen schon erkennbar. Für die Reflexe des angenommenen Gitters gelten folgende Regelmässigkeiten: (2) Die Reflexe hkl mit $h + k \equiv 1(\text{mod } 2)$ sind systematisch ausgelöscht. (3) Unter den Reflexen hkl mit $k \equiv 0(\text{mod } 3)$ sind diejenigen mit $l \neq 0(\text{mod } 6)$ nicht vorhanden. (4) Unter den Reflexen hkl mit $k \equiv 0(\text{mod } 5)$ sind diejenigen mit $l \neq k/5(\text{mod } 6)$ nicht vorhanden. Mit