

Dunitz *et al.* (1962) qui ont effectué l'étude radio-cristallographique de ce produit, cristallisant avec deux molécules de benzène dans la maille, n'ont pas pu conclure avec certitude à la délocalisation complète des électrons  $\pi$  de l'anneau cyclobutadiénique qui apparaît comme un carré déformé ('cerf-volant').

Les spectres de RMN du chlorure de tétraméthylcyclobutadiènenickel de Criegée & Schröder (1959) et du bromure de tétraéthylcyclobutadiènenickel que nous avons synthétisé montrent que les quatre atomes de carbone constituant l'anneau admettent un axe de symétrie d'ordre 2 ou 4, passant par l'atome de nickel.

Notre étude radiocristallographique indique sans équivoque que ces atomes de carbone sont situés aux sommets d'un carré parfait, comme d'ailleurs dans le cas du tétraphénylcyclobutadiène fer tricarbonyle, (Dodge & Schomaker, 1965) apportant ainsi une nouvelle preuve d'une délocalisation totale des électrons  $\pi$  pour ce composé cyclobutadiénique du nickel.

Le CNRS, la DGRST, et la DESR ont apporté leur aide matérielle à la réalisation de ce travail.

#### Références

- CRIGÉE, R. & SCHRÖDER, G. (1959). *Justus Liebigs Ann. Chem.* **623**, 1–8.  
 DODGE, R. P. & SCHOMAKER, V. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 614–617.  
 DUNITZ, J. D., MEZ, H. C., MILLS, O. S. & SHEARER, H. M. M. (1962). *Helv. Chim. Acta.* **45**, 647–665.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 MAURET, P., GUERCH, G. & OLLAGNIER, S. (1977). *C. R. Acad. Sci.* A paraître.  
 MAURET, P., PELLEGRINA, M. & GUERCH, G. (1975). *C. R. Acad. Sci.* **281**, 235–238.  
 MOSSET, A., BONNET, J. J. & GALY, J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2639–2644.

*Acta Cryst.* (1977). **B33**, 3751–3755

## Etude de Chromates, Molybdates et Tungstates Hydratés. II. Etude Structurale de $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

PAR O. BARS, J. Y. LE MAROUILLE ET D. GRANDJEAN

Laboratoire de Cristallographie, associé au CNRS n° 254, Université de Rennes, avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 16 mai 1977, accepté le 1 juin 1977)

$\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  crystallizes in the orthorhombic system with  $a = 8.014$  (4),  $b = 8.147$  (6),  $c = 12.761$  (14) Å,  $Z = 8$ , space group *Pbca*. The structure has been solved with data collected on an automatic four-circle diffractometer and refined by full-matrix least squares to  $R = 0.048$  and  $R_w = 0.042$  for 2326 reflexions. Each Ca atom is surrounded by eight O atoms. The  $[\text{CaO}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$  polyhedra are linked together in the *ab* plane. Packing is determined by  $\text{CrO}_4$  tetrahedra and hydrogen bonds.

### Introduction

Dans le cadre de cette étude relative aux hydrates de type  $\text{MM}'X_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , nous avons dérivé une systématique permettant non seulement leur classement et leur filiation cristallographique, mais aussi la prévision théorique des différents types structuraux (Bars, Le Marouille & Grandjean, 1977). Cette étude est toutefois consacrée à des cations *M* présentant un environnement de type octaédrique. Il nous a paru intéressant de rechercher dans quelle mesure il était possible d'étendre une telle classification à des cations présentant un environnement huit comme le calcium. C'est pourquoi nous rendons compte dans ce mémoire de la structure cristalline du chromate de calcium monohydraté,  $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### Partie expérimentale

Le chromate de calcium monohydraté a été préalablement étudié par Clouse (1932); des cristaux jaunes de  $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ont été préparés selon la méthode décrite par lui. Les paramètres obtenus à partir des méthodes de Weissenberg et de Buerger ont été affinés selon une méthode de moindres carrés.

Groupe spatial: *Pbca* (orthorhombique);  $a = 8,014$  (4),  $b = 8,147$  (6),  $c = 12,761$  (14) Å;  $d_m = 2,793$ ,  $d_c = 2,774$  g cm<sup>-3</sup>;  $Z = 8$ .

La mesure des intensités diffractées a été faite sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4. Les caractéristiques de l'enregistrement sont les suivantes: mesures effectuées pour  $1^\circ < \theta < 40^\circ$ ; balayage:  $\omega - 2\theta$ ; angle de balayage:  $1,8^\circ + 0,6^\circ \text{tg } \theta$ ; ouverture: 3

Tableau 1. Paramètres de position en coordonnées fractionnaires avec leurs écarts types

	x	y	z
Ca	0,26346 (8)	0,09704 (8)	0,32863 (5)
Cr	0,12909 (6)	0,38219 (6)	0,12424 (4)
O(1)	0,2088 (3)	0,4435 (3)	0,0141 (2)
O(2)	0,0063 (4)	0,2242 (3)	0,1032 (2)
O(3)	0,2815 (3)	0,3315 (3)	0,2064 (2)
O(4)	0,0273 (3)	0,5327 (3)	0,1846 (2)
O(W5)	0,0927 (3)	0,3486 (3)	0,3904 (2)
H(13)	-0,002 (7)	0,347 (6)	0,360 (4)
H(22)	0,067 (6)	0,347 (6)	0,456 (4)

mm; temps maximum permis pour le balayage final: 60 s; vitesse de balayage: 20,1166/2° min<sup>-1</sup>.

Après correction de Lorentz-polarisation et moyenne, il est resté 2326 plans indépendants. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

Les atomes de calcium et de chrome ont été localisés à partir de la fonction de Patterson, les atomes d'oxygène à l'aide de synthèses différences. L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs de température anisotrope a été effectué par moindres carrés (Prewitt, 1966). Pour les atomes de calcium, chrome et oxygène, cet affinement nous a conduit à des valeurs de  $R$  et  $R_w$  égales à 5,3 et 4,6%. A ce stade le calcul d'une Fourier différence nous a permis de positionner les atomes d'hydrogène. Nous avons alors poursuivi l'affinement des coordonnées atomiques de tous les atomes et des facteurs de température anisotrope pour calcium, chrome et oxygène; le facteur de température des atomes d'hydrogène étant pris égal au facteur isotrope équivalent de l'atome d'oxygène porteur.

Après correction d'extinction secondaire (Larson, 1967), nous avons obtenu les valeurs des facteurs  $R$  et  $R_w$  égales à 4,8 et 4,2%.\* Les positions atomiques sont rassemblées dans le Tableau 1.

### Description et discussion

Dans le chromate de calcium monohydraté, les ions calcium sont entourés de huit atomes d'oxygène à des distances variant de 2,364 à 2,684 Å. Parmi ces huit atomes d'oxygène, six proviennent de groupement CrO<sub>4</sub>, les deux autres sont des molécules d'eau.

Un essai de détermination de la forme du polyèdre entourant le calcium n'a pas été concluant. Les calculs

\* 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 32812: 8 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.

d'angle entre trapèzes comme décrit par Lippard & Russ (1968) ne permettent aucune conclusion, par suite de la déformation importante du polyèdre.

Les distances Ca-O sont comparables à celles obtenues dans le cas du gypse: 2,378 à 2,544 Å (Cole & Lancucki, 1974). Le chrome est coordonné tétraédriquement par quatre oxygènes à des distances variant de 1,623 à 1,660 Å.

Les distances M-O et M'-O sont rassemblées dans le Tableau 2. L'environnement d'un polyèdre [CaO<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] est représenté Fig. 1: deux oxygènes proviennent d'un même tétraèdre [O(46) et O(36)]; les quatre autres oxygènes proviennent de tétraèdres différents.

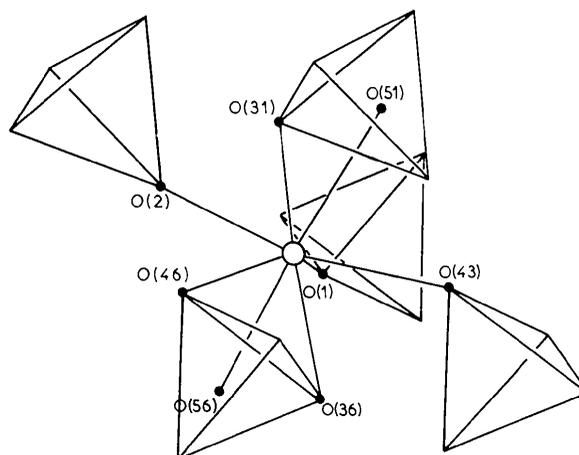


Fig. 1. Environnement du calcium.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans CaCrO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

#### Tétraèdre (CrO<sub>4</sub>)

	Cr-O	O-O	O-Cr-O
Cr-O(1)	1,623 (2)	2,661 (3)	109,48 (12)
Cr-O(2)	1,636 (2)	2,715 (3)	111,74 (11)
Cr-O(3)	1,660 (2)	2,683 (3)	109,62 (12)
Cr-O(4)	1,657 (2)	2,714 (3)	111,02 (12)
$d_{Cr-O}$	1,644	2,708 (3)	110,48 (12)
		2,621 (3)	104,41 (11)
		$d_{O-O}$ = 2,684	Moyenne 109,46

#### Polyèdre [CaO<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>]

	Ca-O	O-O (<4 Å)	
Ca-O(2)	2,364 (2)	3,123 (3)	3,168 (3)
Ca-O(43)	2,388 (2)	3,148 (3)	2,899 (3)
Ca-O(1)	2,431 (2)	3,146 (3)	2,909 (3)
Ca-O(56)	2,450 (2)	3,135 (3)	2,796 (3)
Ca-O(31)	2,464 (2)	3,458 (3)	2,878 (3)
Ca-O(46)	2,541 (2)	2,802 (3)	2,796 (3)
Ca-O(51)	2,579 (2)	2,995 (3)	2,621 (3)
Ca-O(36)	2,684 (2)	3,901 (4)	3,068 (3)
$d_{Ca-O}$	2,488	3,729 (4)	

Le chromate de calcium monohydraté est constitué de couches de polyèdres  $[\text{CaO}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$  parallèles au plan (001) (Fig. 2).

Les polyèdres Ca—O sont liés entre eux par un sommet dans la direction  $[100]$  et par un arête dans la direction  $[010]$ . Le lien entre ces couches est assuré par des tétraèdres  $\text{CrO}_4$  et des liaisons hydrogène.

L'association des polyèdres dans la direction  $[010]$  constitue des chaînes (Fig. 3); ces chaînes sont liées entre elles par des tétraèdres  $\text{CrO}_4$  et des liaisons hydrogène. Par contre, les chaînes parallèles à  $[100]$  (Fig. 4) ne sont liées entre elles que par des tétraèdres  $\text{CrO}_4$ .

Dans notre travail de classification des hydrates  $\text{MM}'\text{X}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , nous ne nous sommes intéressé qu'à l'empilement possible d'octaèdres et de tétraèdres. Afin de faire entrer  $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans notre classification, il fallait donc mettre en évidence une coordination  $6 + 2$

pour le calcium, pour cela deux possibilités se présentaient à nous: (1) mettre à part les deux distances les plus longues. Or l'examen du Tableau 2 laisse apparaître trois distances plus longues que les autres: 2,541, 2,579 et 2,684 Å. La présence de ces trois distances rend difficile le choix des atomes d'oxygène qui doivent être écartés de la coordination six du calcium; (2) l'examen des distances O—O dans le polyèdre de coordination du calcium montre l'existence d'une distance 2,621 Å entre O(36) et O(46), distance égale à celle trouvée pour O—O dans le tétraèdre. Toutes les autres distances sont supérieures à celles rencontrées dans le tétraèdre.

Une étude bibliographique des hydrates  $\text{MM}'\text{X}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  nous a permis de constater que, pour tout environnement octaédrique du cation  $M$  et tétraédrique de  $M'$  on a toujours:  $(\text{O}-\text{O})_{\text{oct.}} > (\text{O}-\text{O})_{\text{tét.}}$ .

Cette constatation nous a permis de considérer pour  $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  l'environnement  $6 + 2$ , les deux atomes d'oxygène supplémentaires étant les atomes O(36) et O(46). Si nous considérons ce nouvel environnement six pour le calcium, nous trouvons alors des chaînes dirigées suivant  $[100]$ , ces chaînes sont constituées d'octaèdres mettant en commun un sommet, en l'occurrence la molécule d'eau. Ce type d'empilement est celui rencontré dans différents sulfates  $\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Mg, Ni, Cu, Co, Fe, Zn, Mn}$ ) (Oswald, 1965). Chaque tétraèdre  $M'\text{O}_4$  partage un de ses sommets avec quatre octaèdres différents alors que dans l'environnement huit, deux sommets étaient communs avec un octaèdre, les deux autres avec deux octaèdres.

Les caractéristiques des liaisons hydrogène sont rassemblées dans le Tableau 3; les distances  $D-H$  sont courtes, ce qui est fréquent pour des structures déterminées par diffraction des rayons X. C'est

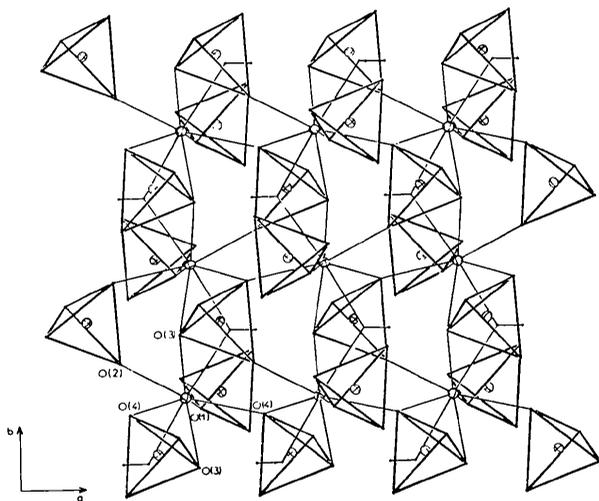


Fig. 2. Projection sur (001).

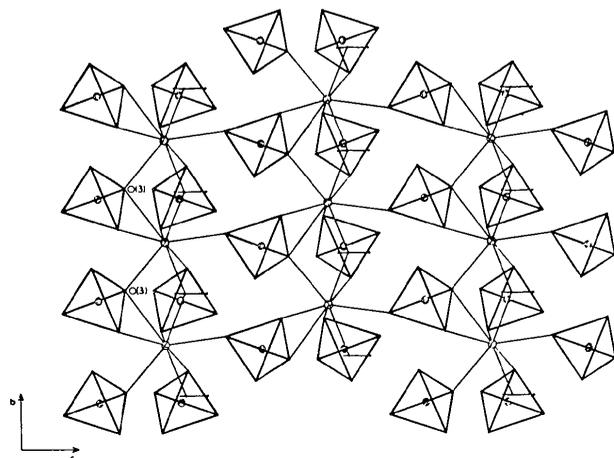


Fig. 3. Chaînes parallèles à  $[010]$ .

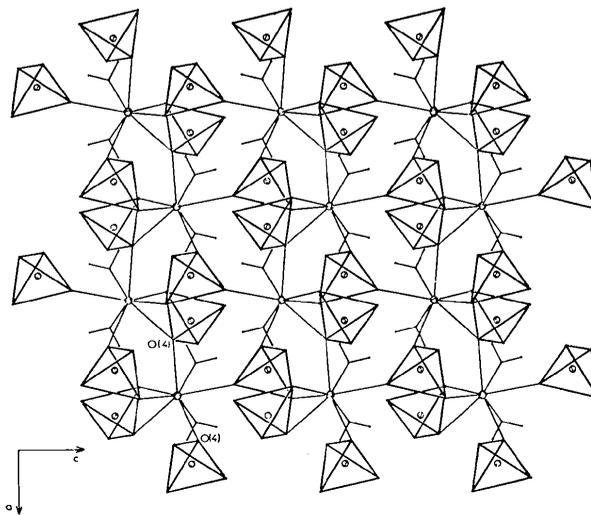


Fig. 4. Chaînes parallèles à  $[100]$ .

Tableau 3. Paramètres des liaisons hydrogène

Donneur (D)	Accepteur (A)	D-A	A-D-A	D-H	H-D-H	H...A
O(W5)	O(3)	2,781 Å	101,30°	0,853 Å	103,12°	1,930 Å
O(W5)	O(2)	2,866		0,864		2,025

pourquoi nous avons affiné les positions des atomes d'hydrogène par minimisation de l'énergie électrostatique:

$$W = \left\{ (2\pi V)^{-1} \left[ \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 d_{hkl}^2 \exp(-\pi K^{-2} d_{hkl}^{-2}) \right] - k \sum_j q_j^2 \right\} + 0,5 \sum_{i \neq j} q_i q_j r_{ij}^{-1} \text{ERFC}(\sqrt{\pi K} r_{ij}),$$

où  $W$ : énergie électrostatique par maille,  $V$ : volume de la maille,  $F_{hkl}$ : facteur de structure électrostatique,  $d_{hkl}$ : distance réticulaire,  $K$ : constante,  $q_j$ : charge du jème ion,  $r_{ij}$ : distance entre deux ions  $i$  et  $j$ , ERFC: complément de la fonction erreur.

Ce calcul a été entrepris à l'aide du programme MANIOC écrit par Baur (1965). La molécule d'eau possède six degrés de liberté définis par trois mouvements différents de la molécule. MANIOC calcule l'énergie électrostatique pour des différentes variations de ces trois mouvements et retient les positions des hydrogènes donnant l'énergie maximale en valeur absolue.

Pour ce faire, la distance O(W)-H est maintenue égale à 0,97 Å et l'angle H(1)-O(W)-H(2) à 109,05°.

Les positions obtenues pour les hydrogènes sont données dans le Tableau 4.

Tableau 4. Les positions des hydrogènes après affinement par minimisation de l'énergie électrostatique

	x	y	z
H(13)	-0,01749	0,34049	0,35968
H(22)	0,08435	0,32716	0,46487

Tableau 5. Les angles (°) caractérisant la molécule d'eau et son environnement

	Rayons X	Energie électrostatique
$\varphi$	103,12	109,05
$\varphi_1$	101,30	101,30
$\alpha_1$	177,02	175,98
$\alpha_2$	164,05	164,73
$\gamma_1$	2,94	-0,77
$\gamma_2$	16	0,52
$\varepsilon$	107,68	107,68
$\varepsilon_2$	-54,52	-42,95
$\varepsilon_3$	53,86	64,77
$\psi$	88,62	84,72
$\omega_1$	58,88	56,17
$\omega_2$	44,12	52,36

En se référant à l'étude des liaisons hydrogène dans les hydrates faites par Ferraris & Franchini-Angela (1972), nous pouvons classer la molécule d'eau de  $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans la classe 2 type B. L'atome d'oxygène O(W5) est en effet lié à deux atomes de calcium dans la direction de l'orbitale des deux paires libres de O(W5). Les distances et angles caractérisant la molécule d'eau et son environnement ont été calculés et rassemblés dans le Tableau 5. Les notations sont celles utilisées par Ferraris (Fig. 5). Nous donnons les résultats obtenus à partir des rayons X et à partir de l'énergie électrostatique.

Les résultats obtenus sont tout à fait comparables à ceux rapportés par l'auteur pour le même type d'arrangement.

Nous avons enfin calculé les forces de liaison dans  $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  utilisant pour cela les courbes empiriques: longueurs de liaison, forces de liaison établies par

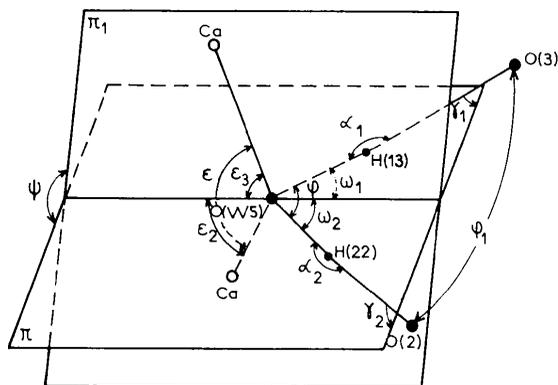


Fig. 5. Environnement de la molécule d'eau.

Tableau 6. Forces de liaison entre atomes

	Ca	Cr	H	$\Sigma \Delta = p_o$
O(1)	0,274	1,617		1,891
O(2)	0,324	1,555	0,173	2,052
O(3)	{ 0,252	1,448	0,195	2,046
	{ 0,151			
O(4)	{ 0,305	1,460		1,975
	{ 0,210			
O(W5)	{ 0,192		2 x 0,775	2,003
	{ 0,261			
$\Sigma \Delta = p_o$	1,969	6,080	1,918	

Brown & Shannon (1973). Selon Pauling (1929), la somme des forces de liaison autour d'un cation ou d'un anion est approximativement égale à la valence. Les résultats de ce calcul sont rassemblés dans le Tableau 6. Nous trouvons sur les oxygènes une valence très proche de deux, sur le calcium une valence proche aussi de deux et sur le chrome de l'ordre de six.

#### Références

- BARS, O., LE MAROUILLE, J. Y. & GRANDJEAN, D. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1155–1157.  
BAUR, W. H. (1965). *Acta Cryst.* 19, 909–916.

- BROWN, I. D. & SHANNON, R. D. (1973). *Acta Cryst.* A29, 266–282.  
CLOUSE, J. H. (1932). *Z. Kristallogr.* 83, 161–171.  
COLE, W. F. & LANCUCKI, C. J. (1974). *Acta Cryst.* B30, 921–929.  
FERRARIS, G. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1972). *Acta Cryst.* B28, 3572–3583.  
LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* 23, 664–665.  
LIPPARD, S. J. & RUSS, B. J. (1968). *Inorg. Chem.* 7 (8), 1686–1688.  
OSWALD, H. R. (1965). *Helv. Chim. Acta*, 48 (3), 590–600.  
PAULING, L. (1929). *J. Amer. Chem. Soc.* 51, 1010–1026.  
PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program.*

*Acta Cryst.* (1977). B33, 3755–3758

## The Crystal and Molecular Structure of Cholest-4-en-6-one

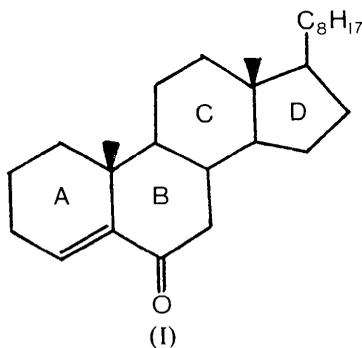
BY LUIGI R. NASSIMBENI,\* JILL C. RUSSELL AND GORDON M. L. CRAGG  
*Department of Physical Chemistry, University of Cape Town, South Africa*

(Received 9 December 1976; accepted 28 February 1977)

Crystals of the title steroid are monoclinic with  $a = 14.125(5)$ ,  $b = 8.117(5)$ ,  $c = 10.765(5)$  Å,  $\beta = 104.4(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ , space group  $P2_1$ . The structure is isomorphous with that of the isomeric steroid cholest-4-en-3-one. Ring *A* is quasi *trans*-fused to ring *B*; rings *B*, *C* and *D* are *trans*-fused and the side chain is in the extended configuration.

### Introduction

Cholest-4-en-6-one (I) has been synthesized from cholest-5-ene as an intermediate in the preparation of 4-hydroxycholest-4-en-6-one. The synthesis of the latter compound is being undertaken with a view to investigating its complexing ability with various metals.



### Experimental

Cholest-4-en-6-one was prepared from cholest-5-ene by the following route: epoxidation of cholest-5-ene with *m*-chloroperbenzoic acid gave the 5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -epoxide which was cleaved with perchloric acid to yield 5 $\alpha$ -cholestane-5,6 $\beta$ -diol. Oxidation of the diol with Jones reagent, and treatment of the resultant 5-hydroxy-5 $\alpha$ -cholestane-6-one with thionyl chloride in pyridine gave the desired compound (m.p. 102–104°C) (Jones, Lewis, Shoppee & Summers, 1955).

Microanalysis yielded the following results:

	C(%)	H(%)
Found	83.8	11.45
Calculated for C <sub>27</sub> H <sub>44</sub> O	84.35	11.45.

The crystals were colourless needles elongated along *b*. From preliminary oscillation and Weissenberg photographs (Cu *K* $\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.5418$  Å), the monoclinic space group  $P2_1$  was indicated by the systematic absences  $0k0$ ,  $k = 2n + 1$ . The crystal density was measured in aqueous sodium chloride

\* Author to whom correspondence should be addressed.