

Fig. 2. An ORTEP plot (Johnson, 1976) of (2) showing 50% probability vibrational ellipsoids for non-H atoms.

(exoanomeric effect). Conformations of the dihydropyran ring in the structures are quite similar. Essentially half-chairs, (2) is slightly distorted towards the *ef*-

dipolar conformation. Ring asymmetry parameters ΔC_2 are (1) 0.0096 (6) and (2) 0.0292 (9) (Duax, Weeks & Rohrer, 1976). Figs. 1 and 2 show plots of the structures.

This work was supported in part by a grant from the American Heart Association, No. MS-86-G-4.

References

- DUAX, W. L., WEEKS, C. M. & ROHRER, D. C. (1976). *Topics in Stereochemistry*, Vol. 9, edited by E. L. ELIEL & N. ALLINGER, pp. 271–383. New York: John Wiley.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- IKAWA, M., STAHMANN, M. & LINK, K. P. (1944). *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 902–906.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1976). ORTEPII. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3176–3187.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 1283–1287

Structure de l'Hexanitro-2,2',4,4',6,6' Stilbène, HNS, et Comparaison avec le Trinitro-2,4,6 Toluène, TNT

PAR FRANÇOIS GÉRARD ET ANTOINE HARDY

Laboratoire de Cristalchimie Minérale, Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, F-86022 Poitiers CEDEX, France

(Reçu le 2 septembre 1987, accepté le 20 janvier 1988)

Abstract. $C_{14}H_6N_6O_{12}$, $M_r = 450.232$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 22.326$ (7), $b = 5.5706$ (9), $c = 14.667$ (2) Å, $\beta = 110.04$ (1)°, $V = 1714$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.74$ (1), $D_x = 1.745$ (1) g cm⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.54051$ Å, $\mu = 13.30$ cm⁻¹, $F(000) = 912$, room temperature, $R = 0.051$ for 2345 independent reflections. Two different molecules have a symmetry centre either in 2(*d*) or in 2(*c*). Their benzene planes are parallel and 1.298 and 1.428 Å apart respectively. The NO₂ groups are twisted in the range 5.51 to 48.64° with respect to the carbon rings. The molecules are tilted with regard to the axes and make a herringbone pattern. Molecular stacking gives the shortest intermolecular distances along **b**. A structural comparison between HNS and TNT is made.

Introduction. Les propriétés germinatives exceptionnelles de l'hexanitro-2,2',4,4',6,6' stilbène-*trans* (HNS)

vis à vis du trinitro-2,4,6 toluène (TNT) sont brevetées et largement utilisées (Back, Söderberg & Hakanson, 1970). Ce phénomène a été étudié par l'équipe de Thorpe (Parry & Thorpe, 1979) qui met en évidence le rôle d'un complexe HNS [(TNT)₂]. La comparaison structurale étant à la base d'une explication de ce pouvoir germinatif, nous avons entrepris la détermination de la structure de l'HNS (Gérard, Hardy, Delachaux & Sauvestre, 1985; Hardy, 1986), celle du TNT orthorhombique a déjà été déterminée par Carper, Davis & Extine (1982) et celle du TNT monoclinique par nous-même (Gérard & Hardy, 1988).

Partie expérimentale. A partir de l'HNS fourni par la SNPE, nous avons préparé les monocristaux par dilution par l'eau d'une solution de l'HNS dans l'acide nitrique fumant. Ils se présentent sous la forme de barres allongées selon **b** de dimension 0,3 × 0,2 ×

0,1 mm. Densité mesurée par flottation. Les paramètres de la maille sont mesurés sur un diffractomètre quatre cercles CAD-4 Enraf-Nonius par affinement des angles de 15 réflexions, $6,4^\circ < \theta < 11,1^\circ$. Les intensités sont intégrées par balayage ω . Dans le quart d'espace $-26 < h < 26$, $0 < k < 6$, $0 < l < 17$, $2^\circ < \theta < 65^\circ$, 3352 réflexions indépendantes sont relevées. Les réflexions de contrôle d'intensité ($\Delta I/I < 6\%$) et d'orientation ($< 0,2^\circ$) n'indiquent aucune dérive. Après correction de Lorentz et de la polarisation, sans correction d'absorption, nous éliminons toutes les réflexions telles que $I < 3\sigma(I)$, il reste 2345 réflexions observées.

Le groupe $P2_1/c$ est déterminé par la règle d'existence $h0l$, l pair; $0k0$, k pair, tout doute est levé par les rétiagrammes des plans $h0l$, $h1l$ et par le test de centrosymétrie sur $E^2 - 1$. La structure a été déterminée par méthode directe (SHELX76, Sheldrick, 1976). Au cycle final de l'affinement les facteurs de structure sont calculés selon *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Un schéma de pondération affiné de $2,4/[\sigma^2(F)]$, les positions des hydrogènes fixées théoriquement à $d = 1,08 \text{ \AA}$, les facteurs de confiance sont $R = 5,05\%$, $wR = 5,41\%$, avec la plus grosse variation de $0,014 \sigma$ et le plus fort pic de synthèse de Fourier-différence de $0,216 \text{ e \AA}^{-3}$, le plus faible $-0,325 \text{ e \AA}^{-3}$.*

Au cours de l'affinement nous avons constaté sur les synthèses de Fourier-différence une forte concentration des pics $\pm 0,5 \text{ e \AA}^{-3}$ autour de la molécule (II) seulement. Comme Bouwstra, Schouten & Kroon (1983, 1984) l'ont mis en évidence pour l'azobenzène et pour le stilbène et Brown (1966) pour le *p*-azotoluène, nous avons supposé un désordre dans la position de la molécule (II). Toutes les tentatives faites pour situer une deuxième molécule (II) à un site (II'), affecté d'un taux d'occupation minoritaire, ont échoué. En examinant la liste des réflexions dont le facteur de structure calculé F_c s'écartait de plus de deux écart-types de la valeur observée F_o , nous avons remarqué qu'il s'agissait d'un écart systématique, $F_o < F_c$, qui affecte les réflexions les plus intenses à faible θ . Il s'agit donc d'une forte extinction secondaire. A défaut d'une méthode de calcul de cette extinction, nous avons supprimé les 20 plus fortes réflexions sur les 2345 non nulles. Cette pratique, contestable, a amélioré légèrement les facteurs R ($5,96 \rightarrow 5,05\%$) et wR ($5,74 \rightarrow 5,41\%$) et diminué les densités électroniques résiduelles ($\pm 0,5 \rightarrow \pm 0,3 \text{ e \AA}^{-3}$). Mais surtout les densités électroniques résiduelles ne sont plus situées exclusivement autour de la molécule (II). Il n'y a donc aucune évidence de désordre autour de la molécule (II) contrairement au cas du stilbène

Tableau 1. Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope des deux molécules de l'HNS

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B ou B_{eq} (Å^2)
CB11	0,4265 (1)	0,5326 (5)	0,0379 (2)	2,37 (10)
CB12	0,4199 (1)	0,6568 (5)	0,1171 (2)	2,62 (10)
CB13	0,3738 (1)	0,5994 (6)	0,1581 (2)	3,16 (12)
HB13	0,3694 (1)	0,7013 (6)	0,2182 (2)	2,16 (44)
CB14	0,3342 (1)	0,4085 (6)	0,1192 (2)	3,19 (12)
CB15	0,3375 (1)	0,2785 (6)	0,0418 (2)	3,20 (11)
HB15	0,3063 (1)	0,1279 (6)	0,0133 (2)	2,16 (44)
CB16	0,3823 (1)	0,3484 (5)	0,0017 (2)	2,55 (10)
CE17	0,4771 (1)	0,5794 (5)	-0,0045 (2)	2,50 (10)
HE17	0,4765 (1)	0,7449 (5)	-0,0431 (2)	2,16 (44)
NA12	0,4611 (1)	0,8604 (5)	0,1612 (2)	3,20 (10)
NG14	0,2855 (1)	0,3403 (8)	0,1612 (2)	4,93 (15)
NE16	0,3794 (1)	0,2215 (5)	-0,0875 (2)	3,15 (10)
OA12	0,4979 (1)	0,9330 (4)	0,1229 (2)	4,65 (11)
OA13	0,4557 (1)	0,9502 (5)	0,2331 (2)	5,91 (13)
OG14	0,2724 (1)	0,4860 (6)	0,2131 (2)	6,83 (16)
OG15	0,2628 (2)	0,1388 (8)	0,1427 (2)	8,52 (19)
OE16	0,3761 (1)	0,0028 (4)	-0,0870 (2)	4,69 (11)
OE17	0,3788 (1)	0,3430 (5)	-0,1569 (1)	4,29 (10)
CB21	0,0761 (1)	0,5016 (5)	0,1107 (2)	2,39 (10)
CB22	0,1166 (1)	0,6935 (5)	0,1120 (2)	2,45 (10)
CB23	0,1604 (1)	0,7894 (6)	0,1951 (2)	2,79 (10)
NB23	0,1891 (1)	0,9434 (6)	0,1923 (2)	1,89 (43)
CB24	0,1660 (1)	0,6795 (6)	0,2812 (2)	2,71 (10)
CB25	0,1301 (1)	0,4831 (5)	0,2878 (2)	2,69 (11)
HB25	0,1367 (1)	0,3971 (5)	0,3565 (2)	1,89 (43)
CB26	0,0851 (1)	0,4002 (5)	0,2022 (2)	2,42 (10)
CE27	0,0249 (1)	0,4305 (5)	0,0190 (2)	2,55 (10)
HE27	0,0287 (1)	0,2641 (5)	-0,0164 (2)	1,89 (43)
NA22	0,1168 (1)	0,7962 (5)	0,0201 (2)	3,14 (11)
NG24	0,2143 (1)	0,7735 (6)	0,3695 (2)	3,79 (11)
NE26	0,0459 (1)	0,1951 (5)	0,2110 (2)	2,98 (9)
OA22	0,1149 (1)	0,6560 (5)	-0,0450 (2)	4,74 (11)
OA23	0,1204 (1)	1,0139 (4)	0,0151 (2)	4,20 (11)
OG24	0,2332 (1)	0,6417 (5)	0,4402 (2)	5,03 (11)
OG25	0,2314 (1)	0,9809 (6)	0,3668 (2)	6,77 (15)
OE26	0,0469 (1)	0,1416 (5)	0,2913 (2)	5,21 (12)
OE27	0,0160 (1)	0,0865 (5)	0,1378 (2)	5,09 (11)

mais conformément au cas du hexanitro-2,2',4,4',6,6' azobenzène (HNAB) (Graeber & Morosin, 1974).

Discussion. Structure moléculaire. Les coordonnées des atomes sont données dans le Tableau 1, réparties en molécule (I) et molécule (II), la Fig. 1 représente ces deux molécules différentes, explique la nomenclature adoptée et donne les angles et distances intramoléculaires.

Le résultat le plus marquant est que chaque molécule (I) et (II) n'est pas plane, mais constituée de deux demi-molécules, situées dans deux plans parallèles et reliées par la liaison éthylénique. Cette forme est analogue à celle du HNAB-I (Graeber & Morosin, 1974), les angles de torsion sont pour la molécule (I) CB11-CE17: $67,11^\circ$, CB12-NA12: $5,51^\circ$, CB14-NG14: $18,38^\circ$, CB16-NE16: $48,64^\circ$ et pour la molécule (II) CB21-CE27: $72,00^\circ$, CB22-NA22: $43,78^\circ$, CB24-NG24: $21,69^\circ$, CB26-NE26: $13,55^\circ$; les distances entre les plans sont de $1,298$ et $1,400 \text{ \AA}$ respectivement. Pour le HNAB-I l'angle de torsion de la liaison cycle-azote est de $43,2^\circ$. Ces valeurs sont à

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44855: 8 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

comparer à celles de l'azobenzène 17,06 et 5,57° (Brown, 1966) et du stilbène 4,98 et 3,30° seulement (Finder, Newton & Allinger, 1974): la molécule de stilbène est quasiment plane. Comme pour le HNAB-I, nous constatons une forte flexion de la liaison cycle-carbone éthylénique: le carbone éthylénique est situé hors du plan benzénique 0,106 et 0,147 Å respectivement pour les molécules (I) et (II). A part cette flexion et la torsion des groupes nitrés, les demi-molécules sont quasiment planes (écart au plan moyen < 0,02 Å) et la distorsion des cycles benzéniques traduit juste l'effet attracteur groupes nitro comme décrit par Holden & Dickinson (1977).

Un des deux groupes nitro en *ortho* est très tourné hors du plan, l'autre très peu. Cette disposition, ainsi

que l'écart des deux plans benzéniques, permet de placer deux groupes nitrés, très encombrants, sur les positions 2 et 6' ou 6 et 2' d'une même molécule. Les plus proches contacts dans cette structure sont effectivement entre les oxygènes: $OA12 \cdots OE17' = 3,041$, $OA12 \cdots OE16' = 3,055$ Å pour la molécule (I) et $OE27' \cdots OA22 = 3,118$, $OE27' \cdots OA23 = 3,1512$ Å pour la molécule (II).

Empilement des molécules. Dans un premier temps, les demi-molécules (I) et (II) semblent très dissemblables, mais si nous supposons qu'il existe un centre de symétrie entre les carbones éthyléniques, la ressemblance devient très forte. Par exemple la longueur $CB11-CB12$ est beaucoup plus proche de $CB26-CB21$ que de $CB21-CB22$, etc.; de même l'angle de

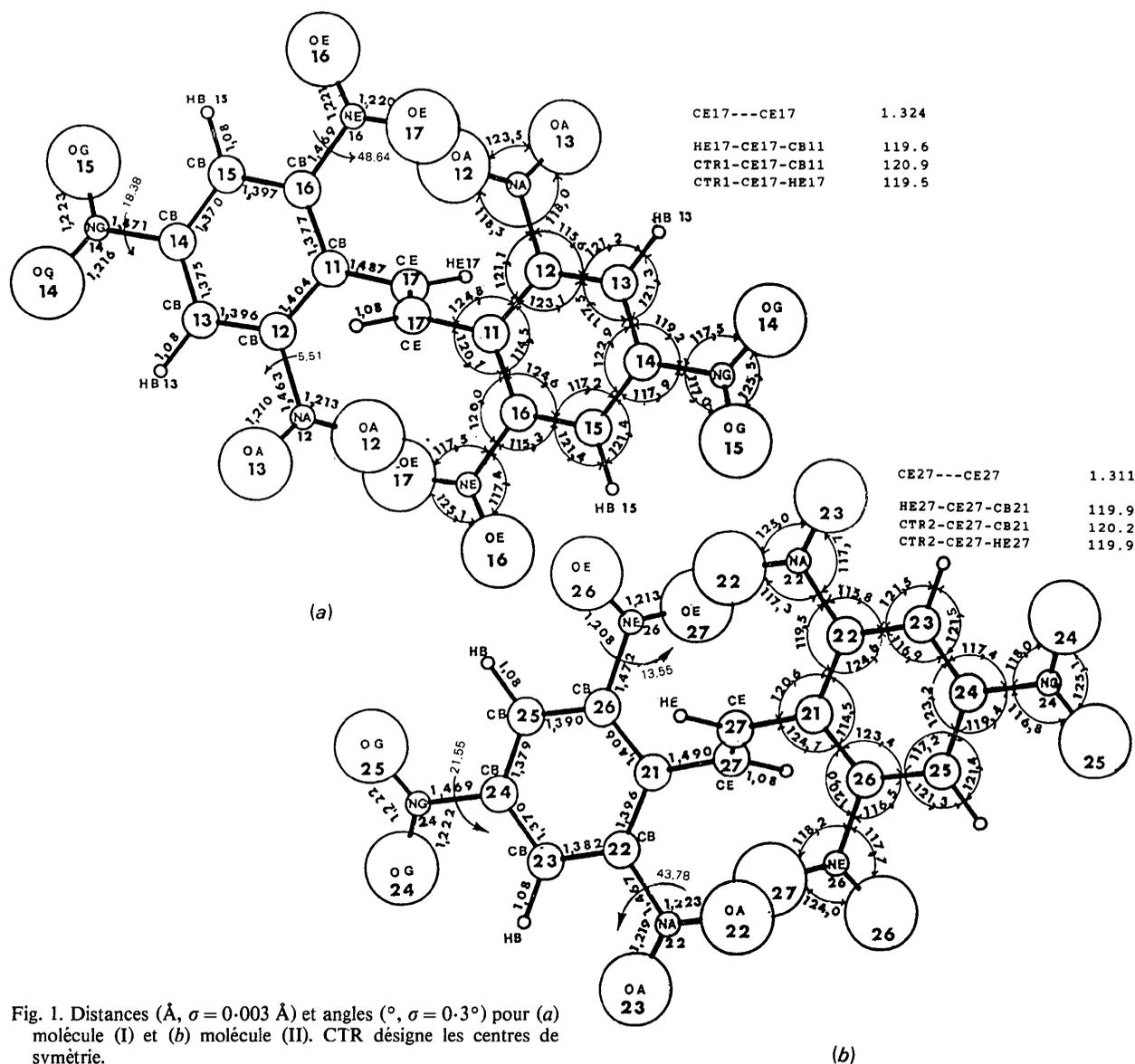


Fig. 1. Distances (Å, $\sigma = 0.003$ Å) et angles ($^\circ$, $\sigma = 0.3^\circ$) pour (a) molécule (I) et (b) molécule (II). CTR désigne les centres de symétrie.

torsion autour de $CB12-NA12$ ($5,51^\circ$) est plus proche de $CB26-NE26$ ($13,55^\circ$) que de $CB22-NA22$ ($43,78^\circ$).

Sur la Fig. 2(a), on voit qu'il est possible de passer de la demi-molécule (II) à la demi-molécule (II') en appliquant son centre situé en $2(d)$ de la notation de Wyckoff ($0, \frac{1}{2}, 0$). De (II') on passe à (I) en imaginant un pseudo axe hélicoïdal parallèle à a^* et coupant la face ac en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0)$; la structure de l'HNS est donc pseudoorthorhombique. Shipp (1964) qui a découvert ce composé l'a décrit comme orthorhombique, $a = 20,93$, $b = 5,57$, $c = 16,67$ Å. Cette méprise est due à la maille très particulière de l'HNS et du TNT monoclinique où l'extrémité de a se projette orthogonalement au milieu de c , ce qui fait qu'on peut presque adopter une maille orthorhombique de volume double où $a_o = 2a + c$; $c_o = c$; $b_o = b$; on note aussi que les molécules (I) et (II) font avec le plan a^*b des angles de

$64,10$ et $68,65^\circ$ respectivement (dans le TNT monoclinique, ces angles valent $\approx 90^\circ$). Les liaisons éthyléniques sont quasiment parallèles à a^*b . L'axe de plus grand allongement des molécules est quasiment perpendiculaire à b d'où la petite valeur de b , qui est la direction d'allongement des monocristaux et probablement la direction de croissance la plus rapide. Cette période de $5,57$ Å et l'inclinaison à $50,88$ et $51,62^\circ$ des molécules par rapport au plan ac conduit à une distance de $3,94$ Å entre les plans des cycles benzéniques. Cet empilement le long de b de molécules de même type et parallèles est encore plus compact que celui du TNT (densités calculées $1,745$ et $1,653$ g cm $^{-3}$ respectivement). Enfin l'empilement selon a de type $ABAB$ fait succéder des molécules faisant entre elles des angles de $47,32^\circ$ [les molécules (I) et (II) du TNT font entre elles un angle de $18,09^\circ$].

Comparaison structurale HNS-TNT. Deux variétés du TNT existent, orthorhombique et monoclinique, mais elles sont en fait très voisines. Nous ferons donc une comparaison avec la variété monoclinique seulement car elle a même groupe spatial, $P2_1/c$, que l'HNS.

La molécule de TNT monoclinique (Sauvestre, Delachaume, Gérard & Hardy, 1982) est plane pour les atomes de carbone et d'azote. Deux molécules déduites par le centre de symétrie le plus proche sont quasi coplanaires. Ce groupement de deux molécules de TNT correspond à une molécule d'HNS, cycle pour cycle, en dimension et orientation (Fig. 2). Toutefois la distance entre cycles est réduite pour l'HNS et il existe un écart entre les plans des cycles, bien que parallèles. En conséquence, malgré cette grande similitude au niveau des molécules, une épitaxie du TNT sur l'HNS selon le plan (010) semble très improbable.

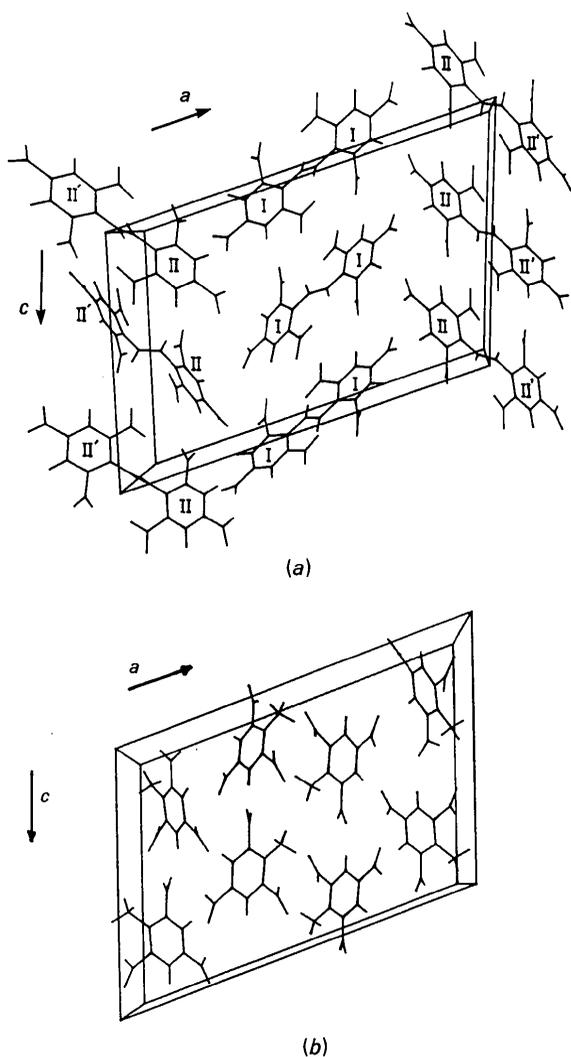


Fig. 2. (a) HNS et (b) TNT selon b .

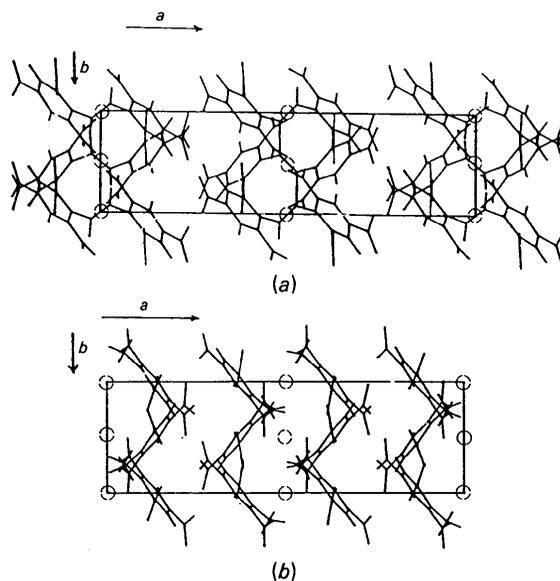


Fig. 3. (a) HNS et (b) TNT selon c .

La similitude de la molécule d'HNS et du groupement de deux molécules dans le TNT cristallisé se complète par celle des paramètres de la maille cristalline, outre l'identité des groupes spatiaux. En effet pour le TNT monoclinique nous avons déterminé: $a = 21,268$ (9), $b = 6,089$ (1), $c = 15,020$ (7) Å et $\beta = 110,10$ (3)° (Gérard & Hardy, 1988).

Par contre spatialement il y a des différences: une caractéristique de la structure du TNT est le parallélisme des molécules selon l'axe c , ce qui nous a fait décrire cette structure comme une succession de toits d'arête parallèle à c dont une tuile sur deux serait absente (Sauvestre *et al.*, 1982) (Fig. 3*b*). Bien que selon c les molécules d'HNS ne soient pas vues de profil, les projections selon cette direction sont parfaitement superposables avec une pente à 45° des tuiles (Fig. 3*a*). Cette ressemblance des deux projections selon c peut faire supposer que, s'il y a croissance épitaxiale du TNT sur l'HNS ce serait selon les faces (101).

En conclusion de ces considérations sur l'épitéxie, il y a une explication de l'amélioration de l'isotropie au cours de la cristallisation du TNT en présence d'HNS (selon b les cristaux sont moins longs et plus larges). En effet la non épitéxie dans cette direction limite la longueur des cristaux, alors que l'épitéxie possible suivant une direction orthogonale à b tend à développer ces cristaux dans leur épaisseur.

Nous remercions la Direction des Recherches, Etudes et Techniques de la Délégation Générale de l'Armement ainsi que l'Établissement de Fabrication

d'Armement de Bourges pour l'aide financière et les centres de calcul CIRCE du CNRS et CICUP de l'Université de Poitiers pour la réalisation des calculs et graphes nécessaires.

Références

- BACK, J. S., SÖDERBERG, J. L. & HAKANSON, C. L. (1970). Brevet français 2 007 049 du 2 janvier 1970 par la société Aktiebolaget BOFORS.
- BOUWSTRA, J. A., SCHOUTEN, A. & KROON, J. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 1121–1123.
- BOUWSTRA, J. A., SCHOUTEN, A. & KROON, J. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 428–431.
- BROWN, C. J. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 146–152.
- CARPER, W. R., DAVIS, L. P. & EXTINE, M. W. (1982). *J. Phys. Chem.* **86**, 459–462.
- FINDER, C. J., NEWTON, M. G. & ALLINGER, N. L. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 411–415.
- GÉRARD, F. & HARDY, A. (1988). En préparation.
- GÉRARD, F., HARDY, A., DELACHAUME, J. P. & SAUVESTRE, G. (1985). Rapport DRET-EFAB, NT N° 44/EST/EX.1.
- GRAEBER, E. J. & MOROSIN, B. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 310–317.
- HARDY, A. (1986). Journée Science et Défense de POITIERS, 19 septembre 1986.
- HOLDEN, J. R. & DICKINSON, C. (1977). *J. Phys. Chem.* **81**, 1505–1514.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 71, 149. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- PARRY, M. A. & THORPE, B. W. (1979). *J. Cryst. Growth*, **46**, 541–550.
- SAUVESTRE, G., DELACHAUME, J. P., GÉRARD, F. & HARDY, A. (1982). Rapport DRET-/EFAB, NT N° 39/EST/EX.1.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- SHIPP, K. G. (1964). *J. Org. Chem.* **29**, 2620–2623.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 1287–1290

Structure of (–)-Quinic Acid

BY CHRISTOPHER ABELL, FRANK H. ALLEN,* TIMOTHY D. H. BUGG, MICHAEL J. DOYLE AND PAUL R. RAITHBY
University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England

(Received 28 January 1988; accepted 10 March 1988)

Abstract. (–)-1 α ,3 α ,4 α ,5 β -Tetrahydroxy-1-cyclohexanecarboxylic acid, C₇H₁₂O₆, $M_r = 192.2$, monoclinic, $P2_1$, $a = 5.667$ (1), $b = 11.463$ (2), $c = 6.884$ (2) Å, $\beta = 113.94$ (2)°, $V = 408.7$ (2) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.561$ Mg m⁻³, Cu K α , $\lambda = 1.54178$ Å, $\mu = 1.153$ mm⁻¹, $F(000) = 204$, $T = 293$ K, $R = 0.029$ for 1054 observed reflections [$I > 3\sigma(I)$] and 162 parameters. A positive indication of absolute configuration

[$\eta = 1.31$ (37)] is in accord with the chemical assignment. The cyclohexane ring adopts a chair conformation with intra-annular torsion angles in the range 49.1 (2)–61.0 (2)° (mean 54.9°). Puckering is enhanced on one side of the ring [C(4)–C(5)–C(6)] and diminished on the other [C(1)–C(2)–C(3)] in order to minimize intramolecular non-bonded O...O interactions. The crystal structure is stabilized by a network of six intermolecular hydrogen bonds with O...O in the range 2.603 (3)–3.022 (3) Å.

* Author for correspondence.