

located on the line connecting O(1) and O(2) since the angle C(8)O(1)···O(2) is $106.7 \pm 0.8^\circ$. The arrangement of the molecules along the *b* axis can be seen in Fig. 4 and the suggested hydrogen bond is marked with a dotted line. There are no other unusually short intermolecular distances [Table 5(b)].

We wish to thank Dr K. H. Overton for suggesting the problem and for helpful discussions, and Professor J. Monteath Robertson, C. B. E., F. R. S., for his encouragement. The computing was carried out on the Glasgow University KDF9 computer with programs devised by Professor D. W. J. Cruickshank, Drs K. W. Muir and J. G. Sime, and D. McGregor, R. Pollard and J. G. F. Smith. Financial support from NATO and Hoffmann La-Roche (to K. B.) and from the Science Research Council (to R. D. M.) is gratefully acknowledged.

References

- BAKER, A. J., EGLINTON, G., GONZALEZ, A. G., HAMILTON, R. J. & RAPHAEL, R. A. (1962). *J. Chem. Soc.* p. 4705.
 BHUIYA, A. K. & STANLEY, E. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 981.
 BIGLEY, D. B., ROGERS, N. A. & BARLTROP, J. A. (1960). *J. Chem. Soc.* p. 4613.
 BJÄMER, K., FERGUSON, G. & ROBERTSON, J. M. (1967). *J. Chem. Soc.* In the press.
 BORY, S. & LEDERER, E. (1957). *Croat. Chem. Acta*, **29**, 157.
 CAHN, R. S., INGOLD, C. K. & PRELOG, V. (1956). *Experientia*, **12**, 81.
 COCKER, J. D. & HALSALL, T. G. (1956). *J. Chem. Soc.* p. 4262.
 COCKER, J. D., HALSALL, T. G. & BOWERS, A. (1956). *J. Chem. Soc.* p. 4259.
 CRUICKSHANK, D. W. J. & McDONALD, W. S. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 9.
 GRAHAM, E. M. & OVERTON, K. H. (1964). *J. Chem. Soc.* p. 126.
 HAHN, T. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 438.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, pp. 214, 202. Birmingham: Kynoch Press.
 MATHIESON, A. McL. (1965). *Tetrahedron Letters*, No. 46, 4137.
 MILLS, H. H. & SPEAKMAN, J. C. (1963). *J. Chem. Soc.* p. 4355.
 MUIR, K. W. (1967). Ph. D. Thesis, Univ. of Glasgow.
 OVERTON, K. H. & RENFREW, A. J. (1967). *J. Chem. Soc. (C)*. p. 931.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Oxford Univ. Press.
 PEERDEMAN, A. F. & BIJVOET, J. M. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 1012.
 SAKORE, T. D. & PANT, L. M. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 715.
 SUTTON, L. E. (1965). Special Publication No. 18. London: The Chemical Society.
 UEKI, T., ZALKIN, A. & TEMPLETON, D. H. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 836.

Acta Cryst. (1968). **B24**, 865

Die Röntgenstrukturanalyse des Bullvalens

VON A. AMIT, R. HUBER UND W. HOPPE

Abteilung für Röntgenstrukturforschung am Max-Planck-Institut für Eiweiss- und Lederforschung, München und Physikalisch-Chemisches und Elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule München, Abteilung für Strukturforschung, 8 München 15, Schillerstrasse 44-46, Deutschland

(Eingegangen am 28. August 1967)

Tricyclo[3·3·2-0^{4,6}]deca-2,7,9-triene (C₁₀H₁₀), bullvalene, crystallizes in the monoclinic group *P*₂₁/*c*. The unit cell contains four molecules. The X-ray structure analysis was performed by the convolution molecule method. The atomic parameters were refined by three-dimensional Fourier and difference-Fourier syntheses and by least-squares calculations. In contrast to its behaviour in solution, bullvalene shows no valence-isomerization in the crystalline state.

Einleitung

Die Valenzisomerisierung von Bullvalen wurde von Doering & Roth (1963) vorausgesagt. Die Synthese des Bullvalens gelang Schröder (1964) und die NMR-Spektren (Merényi, Oth & Schröder, 1964) bestätigen diese Voraussage.

Bullvalen ist ein extremes Beispiel für Valenzisomerisierung. Jede Cope-Umlagerung (z. B. Ringschluss zwischen den Atomen C(9) und C(3) und Aufheben der Bindung zwischen C(1) und C(7) (Fig. 1) ergibt wieder Bullvalen. Insgesamt sind 1209600 strukturgleiche Isomere möglich. Bei einer Temperatur von 15° in Lösung vollziehen sich die Umlagerungen schon so rasch, dass die NMR-Signale der chemisch ver-

schiedenen Protonen zu einem breiten Signal verschmieren (Merényi, Oth & Schröder, 1964). Das Ziel unserer Arbeit war, durch die Röntgenstrukturanalyse etwas über das Verhalten des Bullvalens im kristallinen Zustand zu erfahren.*

Die Röntgenstrukturanalyse eines Silber-Borfluorid-Bullvalenkomplexes (Newton & Paul, 1966) bei 4° zeigt keine Valenzisomerisierung. Allerdings könnte hierfür die Komplexbindung verantwortlich sein (Allerhand & Gutowsky, 1965).

* Das Ergebnis dieser Strukturanalyse wurde auf der 9. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Bonn (24. 4. 1967) vorgetragen (Amit, A., Brandt, F., Brodkerr, N., Gieren, A., Hädicke, E., Hoppe, W., Huber, R. & Röhr, M., Referate, S. 53).

Experimenteller Teil

Kristallines Bullvalen wurde uns von Dr Schröder, Karlsruhe, freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Durch Sublimation erhält man daraus zur Röntgenstrukturanalyse brauchbare Kristalle.* (Kristallisation aus Petroläther ergibt Kristalle der gleichen Modifikation.) Die Kristalle wurden in Lindemann-Kapillaren eingeschmolzen. Präzessions- und Weissenbergaufnahmen dienten zur Bestimmung der Raumgruppe und Gitterkonstanten:

Raumgruppe $P2_1/c$

$$a = 6,207, b = 20,785, c = 10,518$$

$$\beta = 148,34^\circ$$

Wir beobachteten die systematischen Auslöschungen $k = 2n + 1$ für $0k0$ und $l = 2n + 1$ für $h0l$. Die beobachtete (Schwebemethode) und berechnete Dichte für vier Moleküle in der Elementarzelle beträgt 1,19 bzw. 1,22 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Die Intensitätsmessungen wurden mit einem Siemens-AED-Diffraktometer mit $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung durchgeführt.† Der verwendete Kristall hatte eine Grösse von $0,6 \times 0,5 \times 0,4$ mm. Der lineare Absorptionskoeffizient beträgt 6 (cm^{-1}). Innerhalb eines θ -Bereichs von 30° wurden 2094 unabhängige Reflexe vermessen.

Strukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung diente die Faltmolekülmethode (Hoppe, 1957; Hoppe & Paulus, 1967; Huber, 1965). Das Prinzip der Methode ist, die Faltprodukte von bekannten Molekülen oder Molekülteilen in die Patterson-synthese einzupassen und so Orientierung und Translation zu bestimmen. Mit Hilfe des Faltprodukts des bekannten Moleküls mit seinem zentrosymmetrischen Spiegelbild (das gleichindizierte Faltmolekül oder der Vektorsatz innerhalb eines Moleküls) wird die Orientierung bestimmt. Die Faltprodukte zwischen dem Molekül in der richtigen Orientierung und den symmetrischen, äquivalenten Molekülen der Raumgruppe dienen anschliessend der Translationsbestimmung. Das verwendete Molekülmodell ist in Fig. 1 dargestellt. Es wurde als Dreiding-Modell aufgebaut und daraus die Atomkoordinaten bestimmt.

Fig. 2 zeigt die Orientierungsrechnung. Aufgetragen ist der Wert der Übereinstimmungsfunktion (Huber, 1965) zwischen Faltmolekül und Patterson-Synthese für die drei Eulerschen Winkel ψ, θ, ϕ . Eine Schicht über der Schicht mit dem tiefsten Minimum ($\phi = 162^\circ$) ist mit abgebildet. Wegen der Modellsymmetrie ($3m$) zeigt die Orientierungsrechnung bestimmte Symmetrien, so dass nur ein Teil des 'Euler'schen Raumes'

abgetastet werden muss (Tollin, Main & Rossmann, 1967). Zur Translationsbestimmung verwendeten wir die Faltprodukte zwischen den Molekülen mit den Koordinaten der allgemeinen Punktlage von $P2_1/c$:

$$1: (xyz) \text{ und } 3: (\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z) \text{ bzw.}$$

$$4: (x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$$

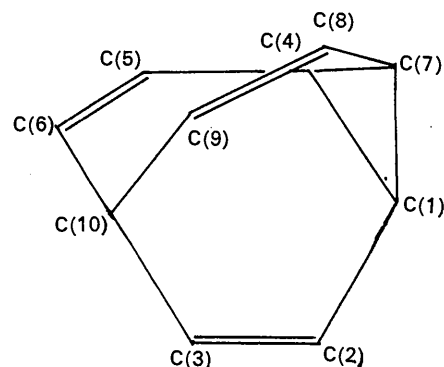


Fig. 1. Modell von Bullvalen.

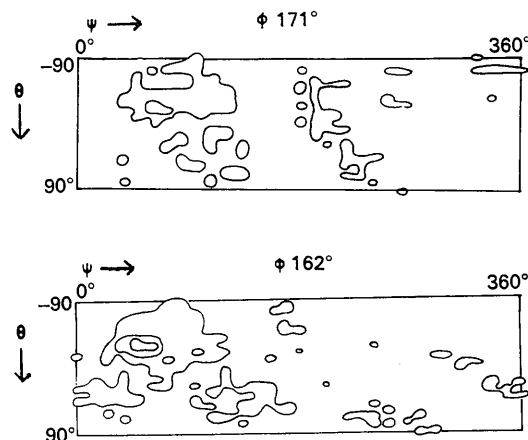


Fig. 2. Orientierungsrechnung. Aufgetragen wurde die Übereinstimmungsfunktion R für die Schicht mit dem tiefsten Minimum ($\phi = 162^\circ$) und die Schicht bei $\phi = 171^\circ$. Die erste Linie verläuft bei 700, die folgenden jeweils mit einem Abstand von 100 abwärts.

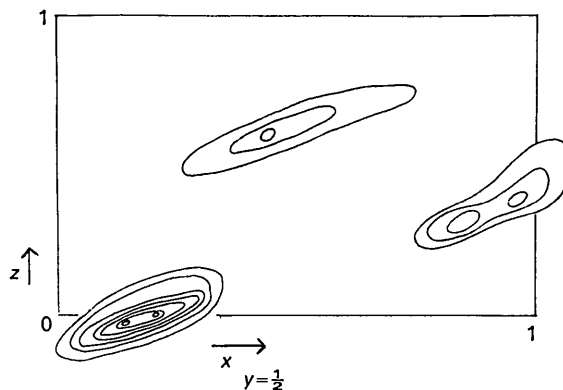


Fig. 3. Translationsrechnung $\hat{13}^*$. Aufgetragen wurden die Übereinstimmungsfunktion R gegen x und z , erste Schichtlinie bei 1000, die folgenden jeweils mit einem Abstand von 100 abwärts.

* Die Kristallisationsversuche wurden von Frau Dr I. Strell an unserem Institut durchgeführt, der wir herzlich danken möchten.

† Für die Unterstützung bei diesen Messungen danken wir Herrn Dipl.-Chem. E. Hädicke und Herrn Dpl. Phys. H. Engelmeier.

Das Faltprodukt $\widehat{1}3^*$ (* bedeutet Inversion) liegt in der Patterson-Synthese auf $2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + 2z$; das Faltprodukt $\widehat{1}4^*$ auf $0, \frac{1}{2} + 2y, \frac{1}{2}$. Diese beiden Rechnungen gestatten also die Ableitung der Translationsparameter.

Die Fig. 3 und 4 zeigen die Übereinstimmungsfunktion, aufgetragen gegen x und z , bzw. y . Wie aus den Figuren ersehen werden kann, verliefen sowohl Orientierungs-, als auch Translationsbestimmung eindeutig.

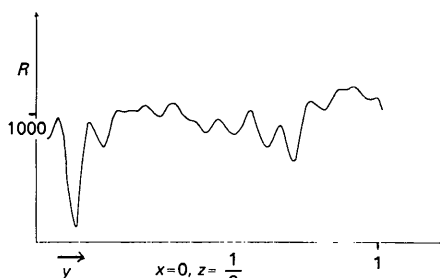


Fig. 4. Translationsrechnung $\widehat{1}4^*$. Aufgetragen wurde die Übereinstimmungsfunktion R gegen y .

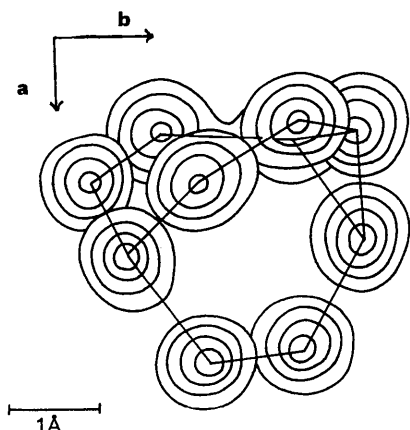


Fig. 5. Fouriersynthese. Erste Schichtlinie bei $1,9 \text{ e.}\text{Å}^{-3}$, alle folgenden im Abstand $1,9 \text{ e.}\text{Å}^{-3}$.

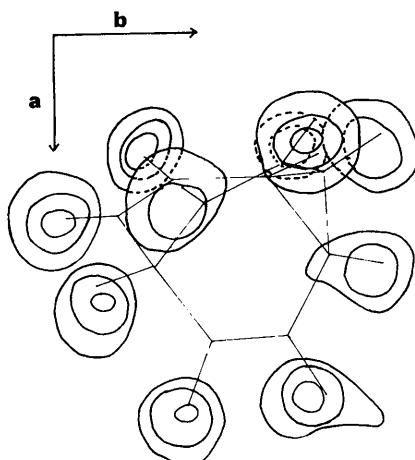


Fig. 6. Differenzfouriersynthese (C subtrahiert). Erste Schichtlinie 0, alle folgenden im Abstand $0,19 \text{ e.}\text{Å}^{-3}$.

Strukturverfeinerung

Eine Kleinste-Quadrate-Verfeinerung der so erhaltenen Atomlagen ergab einen R -Wert von 19,2%. Die Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren erbrachte eine Reduzierung des R -Wertes auf 13,6%. Eine Differenzfouriersynthese zeigte klar die Wasserstoffatome, die nun ebenfalls in die Kleinste-Quadrate-Rechnung eingegeben und deren Lageparameter mit verfeinert wurden. Der End- R -Faktor (Variierung der Lageparameter von Kohlenstoff und Wasserstoff und der anisotropen Temperaturparameter von Kohlenstoff) war 9,8%.

Die Fig. 5 und 6 zeigen die Fourier- und Differenzfouriersynthese. Tabelle 1 enthält die Endparameter. Die mittleren Fehler der Kohlenstofflageparameter sind nahezu gleich gross: $0,005 \text{ Å}$, die der Wasserstoffatome: $0,06 \text{ Å}$. Es lassen sich daraus die mittleren Fehler der C-C-Bindungslängen und Bindungswinkel zu $0,007 \text{ Å}$ bzw. $0,5^\circ$ errechnen. Für die C-H-Bindungen ist der mittlere Bindungslängenfehler $0,06 \text{ Å}$.

Diskussion

Bei 20°C war eine Valenzisomerisierung im kristallisierten Bullvalen nicht vorhanden. Wir konnten auch unter dem Polarisationsmikroskop an Einkristallen keine Modifikationsänderung bis 90° finden. Graham & Santee (1966) haben aus NMR-Spektren von kristallinem Bullvalen geschlossen, dass bei Bullvalen auch im Kristall eine Valenzisomerisierung vorliegt. Diese Interpretation steht im Widerspruch zu unseren Ergebnissen. Fig. 7 zeigt die Abstände und Winkel der direkt gebundenen Kohlenstoffatome.

Ausser im Cyclopropanring ist die zu erwartende Dreizähligkeit der Bindungslängen gut erfüllt. Die Abweichung im Cyclopropanring vom gemeinsamen Mittelwert $1,539 \text{ Å}$ beträgt für die C(1)-C(4)-Bindung 3σ , ist also wahrscheinlich signifikant. Einen zweiten bedeutsameren Hinweis für ein Abweichen von der dreizähligen Symmetrie des Bullvalens in kristallinem Zustand (Packungseffekt) geben die Winkel zwischen den besten Ebenen durch die Atome C(1), C(2), C(3), C(10) bzw. C(4), C(5), C(6), C(10) bzw. C(7), C(8), C(9), C(10). In allen drei Fällen sind die jeweiligen vier Atome koplanar mit einer maximalen Abweichung aus den Ebenen von $0,003 \text{ Å}$ und einer mittleren von $0,0008 \text{ Å}$. Die Winkel zwischen den drei Ebenen sind 118° , 122° , 120° . Als Bindungslänge im Cyclopropanring wird $1,52 \text{ Å}$ (Dunitz, Feldmann & Shoemaker, 1952) oder $1,51 \text{ Å}$ (Jeffrey & Sax, 1963) angegeben, ein Wert, der signifikant niedriger als im Bullvalen ist. Der Mittelwert der drei Doppelbindungen ist $1,319 \text{ Å}$ und damit kürzer als der normale Doppelbindungsabstand von $1,337 \text{ Å}$.

Der gemittelte Abstand zum Scheitelatom C(10) ist $1,508 \text{ Å}$, also ebenfalls kürzer als der Normalwert für Einfachbindungen; er entspricht etwa dem Wert, der für C(sp^2)-C(sp^3)-Bindungen angegeben wird. Die Bin-

dungen, die vom Cyclopropanring ausgehen, sind extrem kurz mit 1,452 Å. Sie haben damit eine Länge, wie man sie im Butadien für die 'Einfachbindung' zwischen den beiden Doppelbindungen findet. Es scheint also ein Cyclopropylrest zu ähnlichen Konjugationseffekten befähigt zu sein wie eine Doppelbindung. Ein solches Verhalten wurde schon aus UV-Messungen gefolgert (Rogers, 1947).

Im 'fluktuierenden' Bullvalen sollen sich nach Doering & Roth (1963) die Kohlenstoffatome statistisch auf einer Kugelschale bewegen. Im 'fixierten', kristallisierten Bullvalen befinden sich aber die Atome nur angenähert auf einer Kugelschale, d.h., die Isomerisierung des Bullvalens ist auch mit einer Abstandsänderung der Atome zum Molekülschwerpunkt verbunden.

Die Abstände der einzelnen Atome vom Molekülschwerpunkt betragen:

C(1)	1,627 Å	C(4)	1,621 Å	C(7)	1,624 Å
C(2)	1,791	C(5)	1,788	C(8)	1,797
C(3)	1,778	C(6)	1,776	C(9)	1,779
C(10)	1,543				

Der gemittelte C-H-Bindungsabstand beträgt 1,08 Å. Die Wasserstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen schwanken zwischen 1,21 und 0,96 Å; die Fehler sind zu gross, um aus den Einzelwerten irgendwelche Schlüsse ziehen zu können. Tabellen der berechneten und gemessenen Strukturamplituden werden dem interessierten Leser auf Wunsch gern zur Verfügung gestellt.

Tabelle 1. Atomparameter

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	0,06706	-0,19594	-0,26454	4,2	0,10655	0,00220	0,03270	0,00105	0,04921	0,00100
C(2)	-0,24200	-0,16480	-0,34292	4,0	0,10198	0,00268	0,03350	-0,00385	0,05240	-0,00157
C(3)	-0,43539	-0,11043	-0,46564	4,2	0,08900	0,00313	0,03857	-0,00197	0,05194	-0,00206
C(4)	0,39565	-0,15569	-0,17300	4,5	0,07307	0,00326	0,02987	0,00352	0,03660	0,00139
C(5)	0,39979	-0,08575	-0,16519	4,0	0,07391	0,00318	0,02790	-0,00546	0,03684	-0,00285
C(6)	0,07612	-0,04732	-0,32448	4,4	0,11041	0,00201	0,03788	-0,00354	0,05400	-0,00199
C(7)	0,06860	-0,19383	-0,40894	4,3	0,10930	0,00219	0,04526	0,00040	0,06221	-0,00064
C(8)	-0,25250	-0,16175	-0,64286	4,1	0,11284	0,00277	0,03497	-0,00569	0,05650	-0,00337
C(9)	-0,44280	-0,10839	-0,70730	4,1	0,08357	0,00310	0,02373	-0,00362	0,03538	-0,00038
C(10)	-0,36342	-0,07085	-0,54707	4,1	0,07785	0,00194	0,03217	0,00072	0,03965	0,00030
H(1)	0,18480	-0,23855	-0,16225	4,2						
H(2)	-0,31437	-0,19101	-0,29465	4,2						
H(3)	-0,64297	-0,09108	-0,49778	4,2						
H(4)	0,63299	-0,18295	-0,04943	4,2						
H(5)	0,66463	-0,06182	-0,02756	4,2						
H(6)	0,14830	0,00402	-0,27990	4,2						
H(7)	0,16351	-0,23603	-0,40930	4,2						
H(8)	-0,30651	-0,18712	-0,75652	4,2						
H(9)	-0,66262	-0,08367	-0,89652	4,2						
H(10)	-0,56074	-0,02573	-0,64330	4,2						

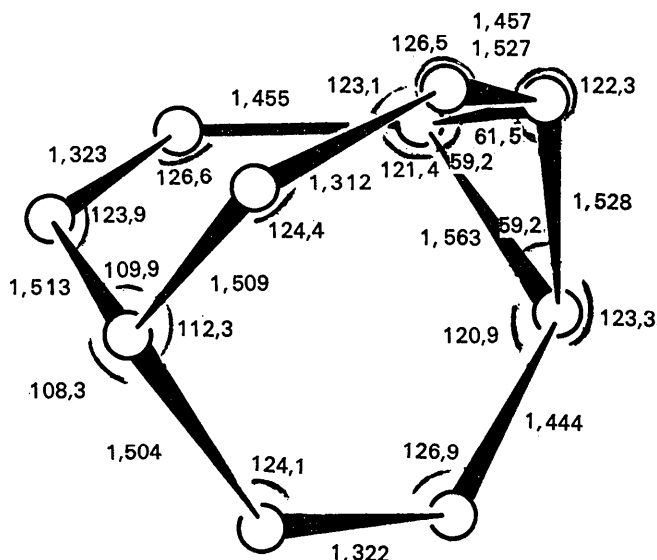


Fig. 7. Bullvalenmodell, Abstände und Winkel.

Die Moleküle ordnen sich in Schichten parallel zur *ac*-Ebene an. Innerhalb dieser Schichten besteht eine dichteste Kugelpackung der Molekülschwerpunkte.*

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Sodafabrik unterstützt. Für diese hochherzige Förderung sprechen wir unseren besten Dank aus.

Literatur

ALLERHAND, A. & GUTOWSKY, H. S. (1965). *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 4092.

* Inzwischen wurde die Bullvalenstruktur auch von anderer Seite unabhängig gelöst. Soweit aus der Kurzmitteilung (Johnson, McKechnie, Lin & Paul, 1967) zu ersehen ist, sind beide Ergebnisse identisch.

DOERING, W. VON E. & ROTH, W. R. (1963). *Angew. Chem.* **75**, 27. International Edition **2**, 115.
 DUNITZ, J. D., FELDMANN, H. G. & SCHOMAKER, V. (1952). *J. chem. Phys.* **20**, 1078.
 GRAHAM, J. D. & SANTEE, E. R. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3453.
 HOPPE, W. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 750.
 HOPPE, W. & PAULUS, E. F. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 339.
 HUBER, R. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 353.
 JEFFREY, G. A. & SAX, M. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1196.
 JOHNSON, S. M., KCKECHNIE, J. S., LIN, B.T.-S. & PAUL, I. C. (1967). *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 7123.
 MERENYI, R., OTH, J. F. & SCHRÖDER, G. (1964). *Chem. Ber.* **97**, 3150.
 NEWTON, M. G. & PAUL, I. C. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3161.
 ROGERS, M. T. (1947). *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 2544.
 SCHRÖDER, G. (1964). *Chem. Ber.* **97**, 3140.
 TOLLIN, P., MAIN, P. & ROSSMANN, M. G. (1967). *Acta Cryst.* **20**, 404.

Acta Cryst. (1968). B**24**, 869

Crystal Structure of a High-Pressure Form of B₂O₃

BY C. T. PREWITT AND R. D. SHANNON

Central Research Department*, E.I. du Pont de Nemours and Company, Experimental Station, Wilmington, Delaware 19898, U.S.A.

(Received 11 July 1967)

B₂O₃ II is a high-pressure phase of boron oxide first reported by Dachille & Roy. Crystals for this work were grown in a tetrahedral anvil at 65 kbar and 1100°C and quenched to room temperature. The crystals are orthorhombic with $a=4.613 \pm 0.001$, $b=7.803 \pm 0.002$, $c=4.129 \pm 0.001$ Å, $Z=4$, $D_o=3.14$, $D_c=3.11$ g.cm⁻³, space group *Ccm*2₁, and are weakly piezoelectric. The structure, which has been refined by least squares, consists of a network of corner-linked (BO₄)⁵⁻ tetrahedra. Within each tetrahedron there are three long B-O distances of 1.507, 1.506, and 1.512 Å, and one short distance of 1.373 Å. The oxygen associated with the short distance is coordinated by only two boron atoms, whereas the other is coordinated by three boron atoms. Unlike the low-pressure hexagonal form, B₂O₃ I, B₂O₃ II is relatively unaffected by hot water or hot concentrated hydrochloric acid. It can be heated in air to just below its melting point without reverting to the ambient pressure structure. In addition, the density of B₂O₃ II is greater by 27% (3.11 vs. 2.44). Another phase reported by Dachille & Roy was also present in the product from the high-pressure runs. This fine-grained material is cubic with $a=8.914$ and is probably cubic metaboric acid (γ -HBO₂).

Introduction

The high-pressure form of B₂O₃ was reported by Dachille & Roy (1959) who first synthesized this material in a Bridgman uniaxial device at 35 kbar and 525°C. Dachille & Roy and, subsequently, Mackenzie & Clausen (1961) prepared phase diagrams which show the lower pressure limits for synthesis to be about 20 kbar. Although the compounds produced in both investigations appeared to be identical, there were certain inconsistencies and no attempt was made to solve the crystal structure of the new form.

Because of the uncertainty surrounding the nature of high-pressure B₂O₃ and, indeed, of the whole B₂O₃ system, we grew crystals of the high-pressure phase and

solved the crystal structure with X-ray diffraction methods. This paper is a report of this investigation.

Previous work

Without making an exhaustive survey of previous investigations of B₂O₃, it is interesting to trace the history of attempts to synthesize and characterize the crystalline material. Apparently Cole & Taylor (1935) were the first to report diffraction data on a crystalline phase of B₂O₃ which they made by heating H₃BO₃ under vacuum at 200°C and then sintering at higher temperatures up to 290°C. The product was cubic with $a=10.03$ Å, $D_o=1.805$ g.cm⁻³, and $D_c=1.818$ g.cm⁻³. The density of B₂O₃ glass as reported by Cole & Taylor is 1.844 g.cm⁻³, which is higher than the density of this cubic phase. Later authors have discounted the

* Contribution No. 1356.