

## Die Kristall- und Molekularstruktur von *endo*-6-Methoxy-1,3,6-triphenylbicyclo[3,1,0]hex-3-en-2-on, C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>

VON WERNER J. SEIFERT, TONY DEBAERDEMAEKER UND ULRICH MÜLLER

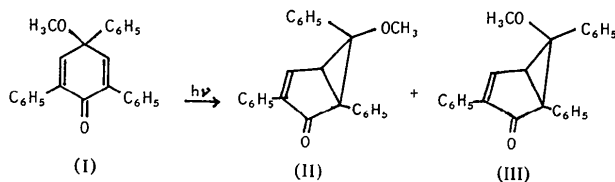
*Fachbereich Chemie und Fachbereich Geowissenschaften der Universität, 355 Marburg/Lahn, Lahnberge, Deutschland (BRD)*

(Eingegangen am 4. Juni 1974; angenommen am 3. Oktober 1974)

The title compound crystallizes in the space group  $P2_1/c$  with four molecules per unit cell; the lattice parameters are  $a = 10.488 \pm 0.004$ ,  $b = 10.089 \pm 0.004$ ,  $c = 18.231 \pm 0.005$  Å and  $\beta = 99.00 \pm 0.05^\circ$ . With the aid of X-ray diffraction data collected on a four-circle diffractometer the crystal structure was solved by direct determination of structure-factor signs and was refined by the method of least-squares to an agreement index of  $R = 6.0\%$  for the 1661 observed reflexions. In the molecule the three-membered ring of the bicyclic system is inclined by about  $109^\circ$  towards the not-quite-planar five-membered ring; the methoxy groups has *endo* configuration. Between the three-membered ring and the two phenyl groups attached to it the angles deviate from the ideal bisecting position by  $59$  and  $49^\circ$  respectively owing to steric hindrance of the rings; for the same reason the five-membered ring and the third phenyl group are not coplanar (deviation  $30^\circ$ ).

### Einleitung

Bei der Photolyse von 2,4,6-Triphenyl-*p*-chinolmethyläther (I) in benzolischer Lösung erhält man die *endo*- und *exo*-isomeren Bicyclohexenone (II) und (III) (Perst, 1970; Seifert, Perst & Dannenberg, 1973).



Eines davon wird als Hauptprodukt mit einer Ausbeute von 37%, das andere als Nebenprodukt mit 7% isoliert. Welches der beiden Produkte die Verbindung (II) oder (III) ist, konnte aufgrund spektroskopischer Untersuchungen nicht mit Sicherheit geklärt werden. Aus diesem Grunde haben wir die Kristallstruktur des Hauptprodukts bestimmt.

### Kristalldaten und Messmethodik

Vom Racemat des Hauptprodukts der oben angegebenen Reaktion wurden Einkristalle erhalten, indem zu einer Lösung des Präparats in Chloroform die fünf-fache Menge Methanol zugesetzt wurde. Von den innerhalb einiger Tage entstandenen, gut ausgebildeten Kristallnadeln wurde eine mit einer Länge von 0,43 mm und einem Durchmesser von 0,20 bis 0,21 mm für die Röntgenaufnahmen verwendet.

Die Interpretation einiger Präzessionsdiagramme führte auf eine monokline Elementarzelle. Mit den gemessenen Beugungswinkeln von 29 koinzidenzfreien Linien einer Guinier-Aufnahme (Cu  $K\alpha_1$ -Strahlung, Eichsubstanz Si) wurden dann die Gitterkonstanten

nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme verfeinert. Die erhaltenen Werte sind nachstehend mit einigen weiteren Angaben aufgeführt.

C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>,  $a = 10,488 \pm 0,004$ ;  $b = 10,089 \pm 0,004$ ;  $c = 18,231 \pm 0,005$  Å;  $\beta = 99,00 \pm 0,05^\circ$ . Ausgelöschte Reflexe:  $0k0$  wenn  $k = 2n + 1$ ;  $h0l$  wenn  $l = 2n + 1$ . Raumgruppe:  $P2_1/c$  (Nr. 14).  $Z = 4$ .  $D_{\text{ber}} = 1,23$ ;  $D_{\text{exp}}$  (pyknometrisch) =  $1,19 \text{ g cm}^{-3}$ . Anzahl der gemessenen kristallographisch unabhängigen Reflexe: 1941; davon mit registrierbarer Intensität [ $F_o > \sigma(F_o)$ ]: 1661.

Die Interferenzintensitäten wurden mit Hilfe eines automatischen Vierkreisdiffraktometers der Firma Enraf-Nonius mit monochromatischer Mo  $K\alpha$ -Strahlung nach der  $\omega$ -scan-Methode gemessen (Messbereich  $2\theta < 42^\circ$ ). Ausser bei den schwächeren Reflexen wurde die scan-Geschwindigkeit immer so gewählt, dass etwa 15000 Impulse pro Reflex registriert wurden, entsprechend einem statistischen Messfehler von rund 0,8%. Von symmetrieäquivalenten Reflexen wurde jeweils nur einer gemessen. Wegen des geringen linearen Absorptionskoeffizienten ( $\mu = 0,61 \text{ cm}^{-1}$ ) konnte auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden.

### Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Für 450 normalisierte Strukturaktoren mit  $E > 1,20$  wurden nach der 'direkten' Methode die Vorzeichen bestimmt. Dies geschah durch ein automatisiertes Verfahren mit Hilfe des Programms *MULTAN* von Germain, Main & Woolfson (1971). Dieses Programm, das eigentlich für nicht zentrosymmetrische Strukturen konzipiert ist, wurde mit Erfolg eingesetzt, nachdem mehrere Programme für zentrosymmetrische Strukturen versagt hatten. Mit dem erhaltenen Vorzeichen-satz, dem die höchste 'combined figure of merit' zukam, zeigte die *E*-Fourier-Synthese das vollständige Molekülskelett.

Das erhaltene Strukturmodell wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme durch Minimieren von  $\sum(|F_o| - |F_c|)^2$  so lange verfeinert, bis alle Parameterverschiebungen kleiner als die zugehörigen Standardabweichungen waren. Bei der Verfeinerung gingen alle Reflexe mit Einheitsgewichten ein, da bei der Messung der überwiegende Teil mit etwa übereinstimmender Genauigkeit gemessen worden war. Die nicht beobachteten Reflexe ( $F_o$  kleiner als der statistische Messfehler) wurden bei der Verfeinerung mit  $F_o=0$  mitberücksichtigt. Für die Berechnung der Strukturformfaktoren  $F_c$  wurden die Atomformfaktoren nach

Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) zugrunde gelegt. Zunächst wurde in mehreren Verfeinerungszyklen mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren gerechnet, was auf einen Zuverlässigkeitsindex  $R = (\sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o|)$  von 15,4% führte. Durch Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren verbesserte sich der  $R$ -Wert in weiteren 6 Verfeinerungszyklen auf 10,2%. Aus einer nun berechneten Differenz-Fourier-Synthese konnten die Lagen aller Wasserstoffatome entnommen werden. Nach deren Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren in drei abschließenden Zyklen wurde der endgültige Wert von  $R=6,0\%$

Tabelle 1. Atomkoordination und Temperaturparameter

Die Werte  $B_{ij}$  sind in  $\text{Å}^2$  angegeben und beziehen sich auf den Temperaturfaktor  $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$  bzw.  $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$  bei den H-Atomen. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte.

	x	y	z	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
O(1)	0,1721 (3)	0,0704 (3)	0,1840 (2)	6,1 (2)	4,6 (2)	5,3 (2)	0,7 (1)	1,6 (1)	-0,5 (1)
O(2)	0,0478 (3)	0,0486 (3)	0,3422 (2)	5,3 (1)	3,6 (1)	5,3 (1)	-0,2 (1)	1,3 (1)	-0,2 (1)
C(1)	0,1919 (4)	0,2064 (4)	0,2947 (2)	4,7 (2)	3,0 (2)	4,5 (2)	0,3 (2)	1,7 (1)	0,2 (1)
C(2)	0,1245 (4)	0,1518 (4)	0,2208 (3)	4,8 (2)	3,1 (2)	5,1 (2)	-0,1 (2)	1,5 (2)	0,5 (2)
C(3)	-0,0059 (4)	0,2123 (4)	0,2050 (2)	4,7 (2)	3,4 (2)	4,9 (2)	0,3 (2)	1,1 (2)	1,0 (2)
C(4)	-0,0223 (5)	0,2904 (4)	0,2621 (3)	5,9 (3)	3,3 (2)	5,8 (3)	1,0 (2)	1,8 (2)	0,6 (2)
C(5)	0,0894 (5)	0,2905 (5)	0,3219 (3)	5,4 (2)	3,4 (2)	5,2 (3)	0,3 (2)	1,1 (2)	-0,7 (2)
C(6)	0,1287 (4)	0,1585 (4)	0,3598 (2)	4,6 (2)	3,0 (2)	4,5 (2)	0,5 (2)	1,3 (2)	0,0 (2)
C(7)	0,2066 (4)	0,1537 (4)	0,4347 (2)	4,6 (2)	3,8 (2)	4,4 (2)	-0,4 (2)	1,8 (1)	-0,6 (2)
C(8)	0,2634 (5)	0,0355 (5)	0,4611 (3)	8,0 (3)	4,7 (3)	5,2 (3)	0,3 (2)	0,1 (2)	-0,5 (2)
C(9)	0,3383 (6)	0,0273 (6)	0,5294 (3)	8,0 (3)	6,4 (3)	6,7 (3)	1,5 (3)	0,1 (3)	-0,1 (3)
C(10)	0,3582 (6)	0,1342 (6)	0,5746 (3)	5,9 (3)	8,1 (4)	5,2 (3)	-1,1 (5)	0,5 (2)	-0,4 (3)
C(11)	0,3024 (5)	0,2531 (4)	0,5510 (3)	6,1 (3)	6,3 (3)	6,7 (3)	-0,8 (3)	0,9 (2)	-1,6 (3)
C(12)	0,2279 (5)	0,2620 (6)	0,4810 (3)	5,2 (3)	5,4 (3)	6,1 (3)	0,9 (2)	0,9 (2)	-0,5 (2)
C(13)	0,3304 (4)	0,2411 (4)	0,3032 (2)	5,1 (2)	3,7 (2)	4,1 (2)	-0,4 (2)	1,3 (1)	0,0 (1)
C(14)	0,4215 (4)	0,1427 (5)	0,2998 (3)	5,0 (2)	4,1 (2)	7,1 (3)	-0,2 (2)	1,6 (2)	-0,2 (2)
C(15)	0,5506 (5)	0,1736 (5)	0,3051 (3)	4,9 (3)	6,9 (3)	6,8 (3)	0,6 (2)	1,8 (2)	-0,2 (2)
C(16)	0,5919 (6)	0,3019 (7)	0,3163 (3)	5,7 (3)	8,5 (3)	5,2 (3)	-2,1 (3)	1,3 (2)	-0,4 (2)
C(17)	0,5023 (6)	0,3988 (7)	0,3214 (3)	7,5 (4)	5,5 (3)	6,7 (3)	-2,6 (3)	1,3 (3)	-0,6 (2)
C(18)	0,3725 (4)	0,3699 (5)	0,3144 (3)	5,8 (3)	3,9 (3)	6,2 (3)	-0,8 (2)	0,8 (2)	0,1 (2)
C(19)	-0,1000 (4)	0,1840 (4)	0,1381 (2)	5,0 (2)	2,8 (2)	5,7 (2)	0,3 (2)	0,6 (1)	1,4 (1)
C(20)	-0,0621 (5)	0,1531 (5)	0,0702 (3)	6,3 (3)	5,7 (3)	5,8 (3)	0,5 (2)	1,2 (2)	0,4 (2)
C(21)	-0,1535 (7)	0,1319 (6)	0,0078 (3)	9,3 (4)	6,2 (3)	5,8 (3)	-0,4 (3)	-0,2 (3)	0,6 (2)
C(22)	-0,2826 (6)	0,1417 (6)	0,0124 (5)	7,9 (4)	6,6 (4)	8,6 (4)	-0,9 (3)	-2,0 (4)	1,7 (3)
C(23)	-0,3220 (7)	0,1722 (7)	0,0784 (5)	6,0 (3)	6,9 (4)	9,3 (4)	-0,2 (3)	-0,1 (3)	2,2 (3)
C(24)	-0,2313 (5)	0,1930 (5)	0,1406 (3)	6,2 (3)	5,3 (3)	6,6 (3)	0,8 (2)	1,2 (3)	1,5 (2)
C(25)	-0,0603 (5)	0,0442 (5)	0,3816 (3)	5,6 (3)	6,9 (3)	7,4 (3)	-1,1 (2)	3,1 (2)	-0,3 (2)

Tabelle 1 (Fort.)

	x	y	z	B
H(4)	-0,106 (3)	0,341 (4)	0,269 (2)	5 (1)
H(5)	0,109 (3)	0,367 (4)	0,350 (2)	5 (1)
H(8)	0,246 (4)	-0,035 (4)	0,429 (2)	6 (1)
H(9)	0,380 (4)	-0,055 (4)	0,541 (2)	6 (1)
H(10)	0,414 (4)	0,130 (5)	0,624 (2)	7 (1)
H(11)	0,313 (5)	0,335 (6)	0,585 (3)	11 (2)
H(12)	0,182 (3)	0,336 (4)	0,465 (2)	5 (1)
H(14)	0,389 (3)	0,055 (4)	0,291 (2)	6 (1)
H(15)	0,616 (4)	0,104 (4)	0,301 (2)	7 (1)
H(16)	0,687 (4)	0,325 (5)	0,319 (3)	9 (1)
H(17)	0,527 (4)	0,483 (5)	0,334 (2)	8 (1)
H(18)	0,310 (4)	0,441 (5)	0,314 (2)	8 (1)
H(20)	0,033 (4)	0,142 (4)	0,057 (2)	6 (1)
H(21)	-0,119 (5)	0,106 (5)	-0,040 (3)	11 (2)
H(22)	-0,357 (5)	0,115 (6)	-0,029 (3)	11 (2)
H(23)	-0,413 (5)	0,178 (5)	0,084 (3)	9 (1)
H(24)	-0,261 (3)	0,212 (4)	0,187 (1)	4 (1)
H(25)	-0,112 (5)	0,117 (5)	0,373 (3)	9 (1)
H(26)	-0,032 (5)	0,050 (5)	0,436 (3)	8 (1)
H(27)	-0,113 (5)	-0,032 (6)	0,365 (3)	11 (2)

für die 1661 beobachteten Reflexe erreicht; eine Freigabe der übrigen Parameter brachte danach keine weitere Verbesserung des Strukturmodells, diente aber zur Abschätzung der Standardabweichungen.

Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Tabelle 2 gibt die beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren  $F_o$  bzw.  $F_c$  wieder.

### Diskussion

Die Auswertung der Ergebnisse zeigt, dass das Hauptprodukt der eingangs erwähnten Reaktion das Isomere (III) ist, bei welchem die Methoxygruppe endständig ist. Dies steht im Gegensatz zu dem allgemeinen Befund, dass photochemisch aus einem 2,5-Cyclohexadienon bevorzugt ein Bicyclohexenon entsteht, welches den sperrigen Substituenten in *endo*-Stellung trägt [Rodgers & Hart (1969); vgl. jedoch auch Schuster,

Prabhu, Adcock, van der Veen & Fujiwara (1971)]. Allerdings ist im vorliegenden Fall zu beachten, dass das *exo*-Methoxybicyclo[3,1,0]hexenon (II) photoche-

misch rascher in Folgeprodukte umgewandelt wird als (III).

Die Bindungsabstände und -winkel sind in Fig. 1 zu-

Tabelle 2. Berechnete Strukturfaktoren  $F_c$  und gemessene Werte  $F_o$  (zehnfache Werte)

Für un beobachtete Reflexe [ $F_o < \alpha(F_c)$ ] wurde  $F_o = 0$  gesetzt.

Table with multiple columns of numerical data representing structure factors and measured values for various reflections. The table is organized into several groups of columns, likely corresponding to different hkl reflections. The data includes calculated values (Fc) and observed values (Fo) for a wide range of Miller indices.

sammengestellt. Von diesen sind vor allem diejenigen des Grundkörpers, des Bicyclo[3,1,0]hexenons, zu betrachten. Im Dreiring unterscheiden sich die Abstände geringfügig, und zwar ist die Dreiecksbasis C(1)–C(5) etwas kürzer; der Unterschied liegt zwar noch im Bereich der Fehlergrenze, scheint aber reell zu sein, denn er wird auch bei dem am Atom C(10) bromierten Produkt gefunden (Seifert, Perst & Dannenberg, 1973). Wie in allen anderen Cyclopropanverbindungen (Fritchie, 1966; Meester, Schenk & MacGillavry, 1971; Boer, Neuman, Roth & Katz, 1971) haben alle exocyclischen Bindungen am Dreiring Längen, die es gerechtfertigt erscheinen lassen, die Ringatome wie  $sp^2$ -hybridisiert zu behandeln (Bent, 1961). In dieses Bild passt sich auch die Bindung C(4)–C(5), die mit 1,47 Å einer  $sp^2$ - $sp^2$ -Einfachbindung entspricht. Unerklärt bleibt dagegen, dass die formal gleichartige Bindung C(1)–C(2) mit 1,52 Å länger ist, ein Befund, der auch bei der bromierten Verbindung beobachtet wird (Seifert, Perst & Dannenberg, 1973). Der Cyclopentenonring ist nicht ganz planar (Tabelle 3): die 'beste' Ebene durch ihn ist um 109° gegen den Dreiring geneigt.

Tabelle 3. 'Beste' Ebenen durch verschiedene Atomgruppierungen

Die angegebenen Ebenengleichungen beziehen sich auf das kristallographische Achsensystem und sind in Å normiert. Für jedes Atom ist der Abstand zur betreffenden Ebene in Å angegeben.

Fünfring:

$$-4,575x - 7,814y + 9,489z - 0,333 = 0$$

C(1)	-0,026	C(2)	0,007	C(3)	-0,019
C(4)	-0,014	C(5)	0,043		

Abstand von O(1) zu dieser Ebene 0,076

Dreiring:

$$6,418x + 4,732y + 9,712z - 5,071 = 0$$

Phenylring am C(6):

$$-9,287x - 2,353y + 9,737z - 1,954 = 0$$

C(7)	0,001	C(8)	0,006	C(9)	-0,005
C(10)	-0,001	C(11)	0,006	C(12)	-0,005

Phenylring am C(1):

$$-5,688x - 1,340y + 17,98z - 4,946 = 0$$

C(13)	-0,007	C(14)	0,012	C(15)	-0,008
C(16)	-0,002	C(17)	0,007	C(18)	-0,002

Phenylring am C(3):

$$0,5790x + 9,819y - 4,172z - 1,174 = 0$$

C(19)	-0,001	C(20)	0,001	C(21)	0,000
C(22)	-0,001	C(23)	0,001	C(24)	0,000

Für die Phenylgruppen an C(1) und C(6) sollte theoretisch die 'bisektische' Konformation begünstigt sein, d.h. Phenylring und Dreiring sollten senkrecht zueinander stehen (Günther, 1970; Hoffmann, 1970; Hoffmann & Davidson, 1971). Dies ist aus sterischen Gründen jedoch nicht möglich weil die Atome H(12) und H(18) dann nur 0,5 Å voneinander entfernt wären; tatsächlich sind die beiden Phenylringe um 59° bzw. 49° gegen die Idealposition verdreht und der Abstand H(12)···H(18) beträgt 3,4 Å.

Die Phenylgruppe am Atom C(3) ist um 30° gegen die 'beste' Ebene durch den Cyclopentenonring verdreht: ohne diese Verdrehung kämen sich die Atome O(1) und H(20) mit 1,8 Å ebenfalls zu nahe.

Die C–O-Bindung der Methoxygruppe ist 39° gegen die 'beste' Ebene des Fünfrings geneigt, wobei das Sauerstoffatom nicht genau über der Mittellinie des Fünfrings liegt, sondern dem Atom C(1) um 0,1 Å näher ist als dem Atom C(5). Möglicherweise spielen hier Dipol–Dipol–Wechselwirkungen zur Carbonylgruppe am C(2) eine Rolle.

### Verzeichnis der verwendeten Rechenprogramme

An der Telefunken TR4 des Rechenzentrums der Universität Marburg dienten uns folgende Algol-Programme: K. Krogmann, *GIVER*, ein Programm zur Gitterkonstantenverfeinerung; U. Müller, *CADLP*, Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von

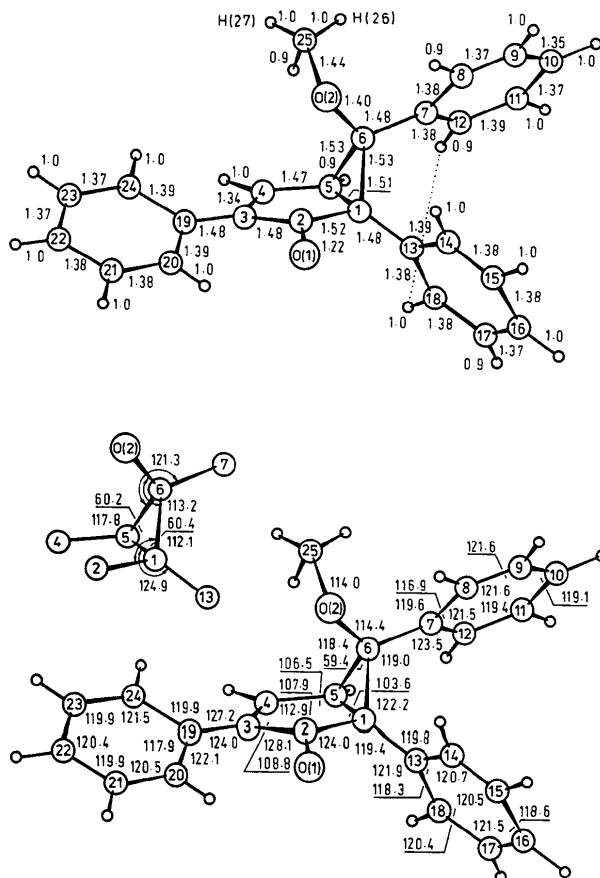


Fig. 1. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°). Die Standardabweichungen liegen für C–C- und C–O-Bindungen bei 0,01 Å, für C–H-Bindungen bei 0,05 Å, für die Winkel bei 0,4°. Atome, die nur mit einer Zahl bezeichnet sind, sind C-Atome; ausser bei H(26) und H(27) ist die Numerierung der H-Atome dieselbe wie die der C-Atome, an die sie gebunden sind.

Diffractionmeterdaten. An der IBM 370/145 des Fachbereichs Geowissenschaften der Universität Marburg dienten uns folgende Fortran-Programme: D. F. High, Program zur Fourier-Synthese; W. R. Busing, K. O. Martin & H. A. Levy, *ORFLS*.

### Literatur

BENT, H. A. (1961). *Chem. Rev.* **61**, 275–311.  
 BOER, F. P., NEUMAN, M. A., ROTH, R. J. & KATZ, T. J. (1971). *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 4436–4442.  
 FRITCHIE, C. J. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 27–36.  
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.

GÜNTHER, H. (1970). *Tetrahedron Lett.* S. 5173–5176.  
 HANSON, H. P., HERMAN, F. D., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.  
 HOFFMANN, R. (1970). *Tetrahedron Lett.* S. 2907–2909.  
 HOFFMANN, R. & DAVIDSON, R. B. (1971). *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 5699–5705.  
 MEESTER, M. A., SCHENK, H. & MACGILLAVRY, C. H. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 630–634.  
 PERST, H. (1970). *Tetrahedron Lett.* S. 4189–4192.  
 RODGERS, T. R. & HART, H. (1969). *Tetrahedron Lett.* S. 4845–4848.  
 SCHUSTER, D. I., PRABHU, K. V., ADCOCK, S., VAN DER VEEN, J. & FUJIWARA, H. (1971). *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1557–1558.  
 SEIFERT, W. J., PERST, H. & DANNENBERG, W. (1973). *Tetrahedron Lett.* S. 4999–5002.

*Acta Cryst.* (1975). **B31**, 541

## Étude Structurale de la Phase 'Mn<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>C'

PAR P. SPINAT, C. BROUTY, A. WHULER ET P. HERPIN

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au CNRS,  
 Université de Paris VI, Tour 16, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 5 juillet 1974, accepté le 1 octobre 1974)

The crystal structure of the 'Mn<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>C' phase has been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. The lattice constants are  $a=6.4492$  (5),  $b=6.5187$  (7),  $c=9.944$  (2) Å,  $\alpha=84.709$  (8),  $\beta=99.588$  (8),  $\gamma=119.979$  (8)° and the space group is *P1* with 32 atoms in the unit cell. The structure has been determined by direct methods and refined by full-matrix least-squares analysis to a final *R* of 0.12, based on 2027 reflexions observed with the diffractometer. The 'Mn<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>C' phase is related to intermetallic complex phases such as Laves phases of the type MgZn<sub>2</sub> and belongs to the family of cementite carbides. There are close similarities between the structural arrangement in the Mn<sub>5</sub>SiC phase and 'Mn<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>C' phase but in the latter the presence of a square 'tile' signifies a mixed Mn–Si site. This structure allowed us to interpret the (Mn<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>)<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>C and (Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>C solid solutions and their limits.

### Introduction

L'étude du diagramme ternaire Mn–Si–C par Sénateur, Spinat & Fruchart (1965) a permis de mettre en évidence deux nouveaux composés magnétiques de formules Mn<sub>5</sub>SiC et 'Mn<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>C'.

La structure de la phase Mn<sub>5</sub>SiC a été établie à l'aide des rayons X par Spinat, Fruchart, Kabbani & Herpin (1970), et précisée par diffraction de neutrons (Spinat, 1971). Le composé 'Mn<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>C', qui présente une solution solide totale avec le fer, est non stoechiométrique. La maille, de symétrie triclinique, a été déterminée par Spinat, Sénateur, Fruchart & Herpin (1972).

La présente étude a pour but de définir la structure de la phase 'Mn<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>C' et de la comparer aux arrangements atomiques des phases intermétalliques complexes décrits par Frank & Kasper (1958, 1959), plus particulièrement à ceux des composés Mn<sub>5</sub>SiC et 'Mn<sub>5</sub>Si' – phase  $\gamma$  – (Sénateur *et al.*, 1965; Shoemaker & Shoemaker, 1971).

### Méthodes expérimentales

Le cristal utilisé a été obtenu lors d'une préparation correspondant à la composition Mn<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>C. Les synthèses sont effectuées à 950°C par diffusion thermique dans l'état solide en ampoule de silice vide d'air, à partir d'éléments de haute pureté pris à l'état pulvérulent. Les données concernant le cristal sont les suivantes: \*  $a=6,4492$  (5);  $b=6,5187$  (7);  $c=9,944$  (2) Å;  $\alpha=84,709$  (8)°;  $\beta=99,588$  (8)°;  $\gamma=119,979$  (8)°;  $V=357,05$  Å<sup>3</sup>;  $D_{\text{mes}}=6,71 \pm 0,02$ ;  $\mu=206$  cm<sup>-1</sup> ( $K\alpha$  Mo). Groupe spatial *P1*.

Le contenu atomique par maille correspondant à 3(Mn<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>C), soit Mn<sub>24</sub>Si<sub>6</sub>C<sub>3</sub>, conduirait à une valeur de  $D_{\text{cal}}=7,08$ . Ceci dépasse de beaucoup la précision admise sur le résultat. Aussi une formule du type

\* La maille pseudohexagonale a été retenue afin de tenir compte des essais antérieurs de caractérisation de cette phase (Spinat *et al.*, 1972).