

**Structure Cristalline du Benzosulfonyluréthane
du Diméthyl-8,12 Tricyclo[6,4,0,0^{2,7}]dodécatriène-2,4,6 Ol-1.
Révision d'une Stéréochimie Précédemment Annoncée**

PAR ALAIN COURTOIS ET JEAN PROTAS

*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 162,
Université de Nancy I, Case officielle n° 140, 54037 Nancy Cedex, France*

ET MOUHAMED SOUBEÏ MOURAD ET PAUL CAUBÈRE

*Laboratoire de Chimie Organique I, Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 476,
Université de Nancy I, Case officielle n° 140, 54037 Nancy Cedex, France*

(Reçu le 30 janvier 1975, accepté le 14 février 1975)

The crystal structure of the benzosulphonylurethane derivative of 8,12-dimethyltricyclo[6,4,0,0^{2,7}]-dodeca-2,4,6-trien-1-ol has been determined by the symbolic addition procedure. The crystals are monoclinic, space group $P2_1/c$ with four molecules in a cell of dimensions $a=12.84$, $b=11.25$, $c=15.25$ Å and $\beta=113^\circ 40'$. Least-squares refinement with anisotropic temperature factors yielded a final R value of 0.080. The molecules form dimers linked by two symmetrical hydrogen bonds.

Introduction

La condensation du benzyne en milieu aprotique, sur les énoles de cyclanones conduit notamment à des benzocyclobuténols (Caubère, Mourad & Guillaumet, 1973, et références citées). Lorsqu'on traite ces alcools par l'acide *p*-toluènesulfonique (APTS) dans le benzène à reflux, on obtient en règle générale des carbures éthyléniques (Caubère & Mourad, 1974a). Cependant, l'étude des cyclanones substituées en α , β et γ du carbonyle nous a conduit à observer certaines anomalies. Ainsi, dans le cas de la diméthyl-2,6 cyclohexanone, l'alcool obtenu par condensation arynique conduit, par traitement avec l'APTS, à un tosylate au lieu du carbure éthylénique attendu. Une étude précédente a montré que le composé obtenu est le tosylate du diméthyl-1,8 benzo-2,7 bicyclo[3,2,1]octène-2 ol-12 (Courtois, Protas, Mourad & Caubère, 1972). Etant certains, par contre, que l'alcool de départ est bien le cyclobuténol attendu, nous avons dû envisager l'existence d'un réarrangement du squelette carboné (Fig. 1).

La recherche des causes de cette transposition nous a amené à étudier la conformation exacte de l'alcool, en particulier, l'influence du méthyle angulaire sur la tension existant dans la molécule et la position des méthyles par rapport à celle de la fonction alcool. Cette dernière donnée devait nous fournir des éclaircissements en ce qui concerne la stéréochimie de l'attaque du benzyne sur les énoles de cétones substituées.

N'ayant à notre disposition qu'un seul isomère, les méthodes spectroscopiques habituelles donnent des résultats sujets à caution, ce qui nous a conduit à déterminer la structure cristalline, par diffraction X, du benzosulfonyluréthane de l'alcool cité.

Détermination de la structure

Les paramètres cristallins et le groupe spatial ont été étudiés à l'aide d'une chambre de Weissenberg (rayonnement $\text{Cu } K\alpha$) et d'une chambre de précession (rayonnement $\text{Mo } K\alpha$). Le benzosulfonyluréthane étudié cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial $P2_1/c$ (n° 14 des *International Tables for X-ray Crystallography*) avec les paramètres $a=12,84$ (2), $b=11,25$ (2), $c=15,25$ (2) Å et $\beta=113^\circ 40' (10)'$.

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique Nonius CAD 3 avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. Sur 1413 réflexions enregistrées dans le quart de la sphère de diffraction, 924 réflexions satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I < 0,15$ ont été retenues pour déterminer et affiner la structure. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation: l'absorption a été négligée. Les facteurs de structure normalisés ont alors été calculés et la valeur de $\langle |E(H)|^2 \rangle$ normalisée à l'unité dans chaque groupe de parité.

La structure a été résolue par une méthode d'addition symbolique automatisée (*LSAM: Logical Symbolic Addition Method*, Germain, Main & Woolfson, 1971). Les sections de la densité électronique, effectuées avec les facteurs de structure normalisés comme coefficients des séries de Fourier, ont fait apparaître, sans ambiguïté, parmi une quarantaine de pics, les atomes de la molécule à l'exception des carbones correspondant aux deux méthyles. Le calcul des facteurs de structure à ce niveau de l'étude donne un bon accord ($R=0,24$). Des sections de la densité électronique calculées avec les facteurs de structure observés et les phases calculées à l'aide des atomes déjà placés ont permis de localiser les atomes de carbone manquants.

L'affinement par une méthode de moindres carrés, avec approximation diagonale, des coordonnées atomiques a d'abord été mené avec coefficient d'agitation thermique individuel isotrope. Les positions des atomes d'hydrogène portés par les carbones n'appartenant pas aux méthyles ont été calculées. Celles des atomes d'hydrogène des groupements méthyles et de l'atome d'azote ont été déterminées par des sections de densité électronique. Chaque atome d'hydrogène a été affecté d'un facteur d'agitation thermique individuel et isotrope calculé par la relation $B_H = 1,6B_C - 2$ où B_C est le facteur d'agitation thermique individuel et isotrope du carbone protecteur (Goldstein, Seff & Trueblood, 1968). L'affinement final, en tenant compte de l'anisotropie d'agitation thermique des atomes autres que les hydrogènes conduit au facteur $R = 0,080$.*

Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées fractionnaires des atomes autres que les hydrogènes ainsi que les écarts types correspondants. Le Tableau 2 indique les valeurs des coefficients du tenseur d'agitation thermique de ces atomes selon la relation $T_j = \exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)]$ et celles des coefficients d'agitation thermique équivalents. Le Tableau 3 rassemble les coordonnées fractionnaires des atomes d'hydrogène et du coefficient d'agitation thermique individuel et isotrope qui leur a été attribué.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30943: 10 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires et écarts types ($\times 10^4$)

	x	y	z
C(1)	2106 (9)	2327 (7)	4561 (9)
C(2)	3126 (9)	1980 (11)	4337 (8)
C(3)	4314 (11)	1932 (11)	4692 (9)
C(4)	4744 (11)	1353 (12)	4107 (12)
C(5)	4026 (13)	755 (13)	3285 (12)
C(6)	2813 (14)	760 (14)	2906 (9)
C(7)	2383 (11)	1414 (13)	3488 (11)
C(8)	1253 (14)	1887 (12)	3518 (11)
C(9)	406 (12)	975 (12)	3528 (14)
C(10)	959 (15)	-43 (16)	4208 (15)
C(11)	1916 (12)	299 (11)	5172 (10)
C(12)	2069 (11)	1623 (10)	5454 (9)
C(13)	720 (17)	2912 (12)	2789 (12)
C(14)	3172 (22)	1891 (16)	6414 (12)
O(1)	2170 (6)	3618 (6)	4762 (6)
S	2650 (3)	6079 (2)	5336 (2)
N	1439 (9)	5324 (7)	5018 (8)
O(2)	373 (7)	3645 (6)	4695 (7)
O(3)	3556 (10)	5409 (8)	6048 (7)
O(4)	2358 (7)	7258 (7)	5550 (5)
C(15)	1259 (9)	4135 (10)	4838 (9)
C(16)	2908 (7)	6160 (10)	4277 (7)
C(17)	3625 (11)	5375 (11)	4126 (10)
C(18)	3869 (13)	5501 (16)	3336 (9)
C(19)	3385 (11)	6414 (14)	2715 (9)
C(20)	2677 (15)	7224 (15)	2860 (10)
C(21)	2453 (9)	7131 (11)	3668 (9)

Description de la structure

La Fig. 2 représente la conformation de la molécule projetée sur le plan défini par les atomes C(3), C(6) et

Tableau 2. Coefficients du tenseur d'agitation thermique ($\times 10^5$) et coefficients atomiques d'agitation thermique isotrope B_{eq}

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
C(1)	1678	663	1600	988	2041	213	6,80
C(2)	2034	1428	1189	1748	2127	476	7,61
C(3)	1609	1501	1539	1098	1560	-239	8,79
C(4)	1218	1283	1493	-637	1489	52	7,58
C(5)	1462	1408	1897	-881	1858	-778	9,04
C(6)	2722	2115	867	811	1525	-469	10,10
C(7)	2856	2419	1257	2889	2046	541	11,14
C(8)	1169	966	1409	-688	1127	-2	7,02
C(9)	668	415	2126	-1626	602	-232	5,47
C(10)	1502	1078	1793	-727	1130	-325	9,00
C(11)	1585	608	1478	-1338	2025	-215	5,68
C(12)	3129	1079	1404	1920	2366	474	9,50
C(13)	1326	1057	1370	-988	-278	-442	8,26
C(14)	2683	1633	972	-58	446	-34	10,72
O(1)	1604	1280	1556	1097	1699	-153	8,22
S	1603	1057	1018	242	1059	-370	7,20
N	1605	610	1642	80	1898	-95	7,07
O(2)	1344	779	2637	-212	2788	143	8,03
O(3)	1701	1260	813	-975	483	-545	7,53
O(4)	2593	1262	1592	1053	2134	-403	9,90
C(15)	1478	1626	1696	1403	2143	378	8,28
C(16)	1113	1307	830	635	1341	156	5,55
C(17)	1253	1489	968	383	1195	-10	6,94
C(18)	1627	2824	588	722	176	-376	9,36
C(19)	1364	2146	1003	-11	1647	461	7,60
C(20)	2269	1789	980	235	1526	272	9,28
C(21)	1767	1483	929	1077	499	-413	8,34

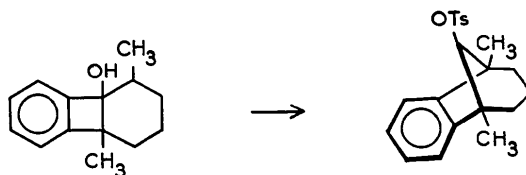


Fig. 1. Réarrangement du squelette carboné.

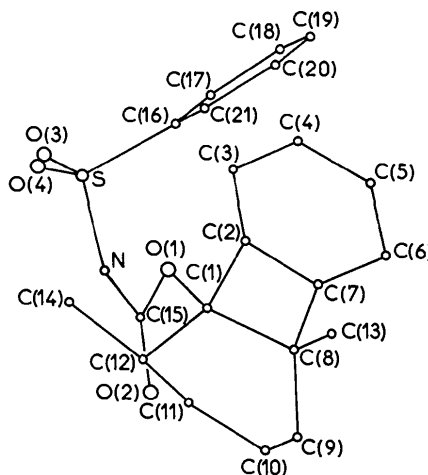


Fig. 2. Projection de la molécule sur le plan défini par C(3), C(6), C(10).

C(10). Les Tableaux 5 et 6 donnent les distances interatomiques, les angles valentiels et leurs écarts types.

L'atome d'oxygène O(1) et l'atome de carbone C(13) du méthyle angulaire sont *cis* par rapport à la jonction cycle à quatre-cycle à six atomes de carbone.

Tableau 3. Coordonnées fractionnaires ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique individuels et isotropes des atomes d'hydrogène

	x	y	z	B
H(C3)	4851	2314	5366	9,87
H(C4)	5640	1366	4288	11,80
H(C5)	4419	249	2906	12,31
H(C6)	2285	321	2257	12,46
H(C9)	-200	1395	3744	13,96
H'(C9)	-20	624	2820	13,96
H(C10)	310	-486	4356	11,34
H'(C10)	1308	-643	3853	11,34
H(C11)	1761	-165	5720	10,90
H'(C11)	2699	-3	5157	10,90
H(C12)	1371	1927	5608	9,64
H(C13)	500	2500	2200	13,83
H'(C13)	1200	3300	3100	13,83
H''(C13)	-200	3100	3200	13,83
H(C14)	3800	2100	6000	16,23
H'(C14)	2600	2900	6200	16,23
H''(C14)	2600	1000	6400	16,23
H(N)	750	5810	4950	8,27
H(C17)	3996	4666	4621	7,63
H(C18)	4431	4891	3207	10,30
H(C19)	3567	6497	2092	11,73
H(C20)	2302	7921	2354	14,30
H(C21)	1946	7782	3826	9,87

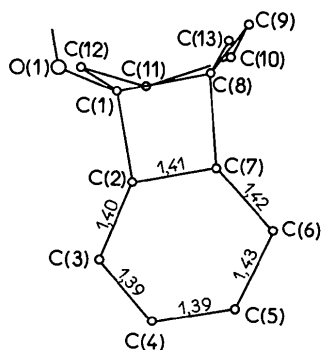


Fig. 3. Projection de l'enchaînement tricyclique sur le plan moyen du cycle aromatique C(2) à C(7).

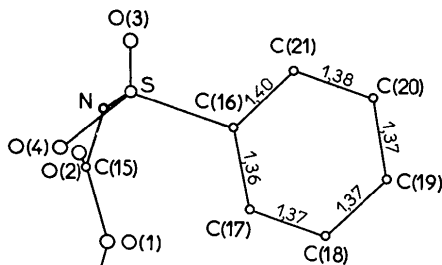


Fig. 4. Projection du groupement benzosulfonyleuréthane sur le plan moyen du cycle aromatique C(16) à C(21).

Tableau 4. Equation des plans $Ax + By + Cz = D$ où x, y, z sont les coordonnées (en Å) par rapport à un repère orthonormé défini par $x||\mathbf{a}$, $y||\mathbf{b}$ et $z||\mathbf{c}^*$ et D la distance du plan à l'origine

Plan I

$$-0,350x - 1,458y + 0,910z = 1,807$$

C(2)	-0,008
C(3)	0,032
C(4)	-0,031
C(5)	0,015
C(6)	0,000
C(7)	-0,008

Plan II

$$-3,575x + 1,526y + 0,963z = 10,203$$

C(1)	0,064
C(8)	-0,067
C(10)	0,050
C(11)	-0,047

Plan III

$$1,024x + 0,926y + 0,847z = 12,655$$

C(16)	-0,021
C(17)	0,003
C(18)	0,010
C(19)	-0,007
C(20)	-0,010
C(21)	0,024

Tableau 5. Distances interatomiques (Å) et écarts types

C(1)—C(2)	1,530 (19)	C(15)—O(1)	1,352 (16)
C(1)—C(8)	1,604 (17)	C(15)—O(2)	1,203 (15)
C(1)—C(12)	1,592 (20)	C(15)—N	1,366 (14)
C(1)—O(1)	1,480 (11)	S—N	1,666 (11)
C(2)—C(3)	1,400 (17)	S—O(3)	1,443 (9)
C(2)—C(7)	1,414 (17)	S—O(4)	1,451 (9)
C(3)—C(4)	1,386 (25)	S—C(16)	1,776 (13)
C(4)—C(5)	1,395 (20)	C(16)—C(17)	1,360 (19)
C(5)—C(6)	1,427 (23)	C(16)—C(21)	1,400 (16)
C(6)—C(7)	1,423 (25)	C(17)—C(18)	1,368 (24)
C(7)—C(8)	1,564 (24)	C(18)—C(19)	1,366 (21)
C(8)—C(9)	1,499 (23)	C(19)—C(20)	1,367 (25)
C(8)—C(13)	1,556 (20)	C(20)—C(21)	1,377 (24)
C(9)—C(10)	1,517 (23)	Distance moyenne dans le cycle	
C(10)—C(11)	1,538 (21)	C(2)—C(7) = 1,407	
C(11)—C(12)	1,542 (17)	Distance moyenne dans le cycle	
C(12)—C(14)	1,603 (21)	C(16)—C(21) = 1,373	

Les atomes C(2), C(3), C(4), C(5), C(6) et C(7) du cycle aromatique définissent un plan (Tableau 4, I) à 0,03 Å près. Les atomes C(1) et C(8) sont situés à 0,12 Å de part et d'autre du plan moyen, l'atome C(8) se trouvant du même côté du plan que les atomes O(1) et C(13). La non planéité du cycle à quatre atomes de carbone peut être mise en évidence par la distance de l'atome C(1) porteur de la fonction oxygénée au plan défini par les atomes C(2), C(7) et C(8): 0,25 Å.

Le cycle non aromatique à six atomes de carbone composé de C(1), C(8), C(9), C(10), C(11) et C(12) possède une conformation bateau comme le montre la Fig. 3. Le plan moyen II (Tableau 4) déterminé par les atomes C(1), C(8), C(10) et C(11), constituant le 'fond

du bateau', fait un angle de 90,5° avec le plan du cycle aromatique C(2) à C(7). Dans le composé analogue dépourvu des groupements méthyles C(13) et C(14), il existe une conformation bateau de même type et l'angle correspondant est de 95° (Courtois, Protas, Guillaumet & Caubère, 1973).

Les résultats concernant le groupement benzosulfonuréthane sont illustrés par la Fig. 4. Les atomes appartenant au cycle aromatique C(16) à C(21) définissent un plan à 0,02 Å près (Tableau 4, III). Ce plan moyen fait un angle de 69,5° avec le plan moyen du cycle aromatique C(2) à C(7) (angle entre les plans de projection des Figs. 2 et 4). Un examen des distances interatomiques et des angles valentiels (Tableaux 5 et 6) montre une analogie frappante avec les résultats trouvés dans des tosylates (James & MacConnell, 1971), notamment en ce qui concerne le cycle aromatique. La distance moyenne C—C, égale à 1,373 Å, est légèrement inférieure à celle trouvée dans le benzène (Cox, Cruickshank & Smith, 1958; Langseth & Stoicheff, 1956) ainsi que la valeur moyenne trouvée dans le cycle C(2) à C(7) de notre étude.

La Fig. 5 compare les distances interatomiques et angles du cycle à quatre carbones de la molécule étudiée dans le présent travail et dans le cas de la molécule non méthylée. Les modifications affectent naturellement les liaisons proches des carbones porteurs des groupements méthyles: les liaisons C(7)—C(8) et C(1)—C(2) s'allongent de 0,08 et 0,07 Å dans le composé diméthylé. Dans le composé non méthylé, le critère de non planéité du cycle à quatre atomes de carbone cité plus haut, donnait une distance de 0,05 Å.

Liaisons intermoléculaires et empilement cristallin

Les molécules sont dimérisées au moyen de deux liaisons hydrogènes symétriques. Leurs caractéristiques

sont indiquées sur la Fig. 6, projection sur le plan défini par les atomes N, O(2) et leurs équivalents par le centre de symétrie. On voit que les liaisons hydrogènes permettent de constituer un cycle à huit atomes. Les atomes N et O'(2) liés par l'intermédiaire d'un atome d'hydrogène sont distants de 2,79 Å.

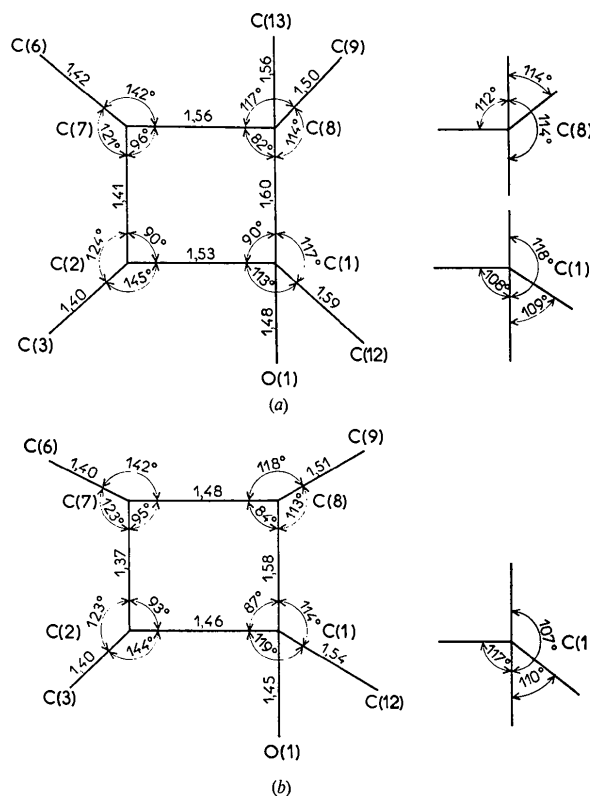


Fig. 5. Caractères comparatifs entre deux tricyclo[6,4,0,0^{2,7}]dodécatriène-2,4,6 ols-1. (a) Composé méthylé. (b) Composé non méthylé.

Tableau 6. Angles valentiels (°)

C(2)—C(1)—C(8)	90,3 (0,9)	C(10)—C(11)—C(12)	118,1 (1,3)
C(2)—C(1)—C(12)	112,7 (0,9)	C(11)—C(12)—C(1)	106,6 (1,0)
C(2)—C(1)—O(1)	108,4 (0,9)	C(11)—C(12)—C(14)	113,8 (1,2)
C(8)—C(1)—C(12)	116,8 (1,0)	C(1)—C(12)—C(14)	111,6 (1,2)
C(8)—C(1)—O(1)	117,8 (0,9)	C(1)—O(1)—C(15)	117,6 (0,9)
C(12)—C(1)—O(1)	109,2 (0,9)	O(1)—C(15)—O(2)	125,1 (1,1)
C(1)—C(2)—C(3)	145,1 (1,1)	O(1)—C(15)—N	110,9 (1,0)
C(1)—C(2)—C(7)	89,8 (1,0)	O(2)—C(15)—N	123,8 (1,2)
C(3)—C(2)—C(7)	124,4 (1,2)	C(15)—N—S	128,3 (0,9)
C(2)—C(3)—C(4)	115,0 (1,2)	N—S—O(3)	109,1 (0,6)
C(3)—C(4)—C(5)	121,1 (1,4)	N—S—O(4)	103,6 (0,5)
C(4)—C(5)—C(6)	125,4 (1,5)	N—S—C(16)	104,7 (0,5)
C(5)—C(6)—C(7)	112,6 (1,4)	C(16)—S—O(3)	109,0 (0,6)
C(6)—C(7)—C(8)	142,3 (1,4)	C(16)—S—O(4)	108,6 (0,5)
C(2)—C(7)—C(6)	121,1 (1,3)	O(3)—S—O(4)	120,7 (0,6)
C(2)—C(7)—C(8)	96,4 (1,1)	S—C(16)—C(17)	120,4 (0,9)
C(7)—C(8)—C(1)	82,1 (1,0)	S—C(16)—C(21)	117,6 (0,9)
C(7)—C(8)—C(9)	116,9 (1,3)	C(17)—C(16)—C(21)	121,6 (1,1)
C(7)—C(8)—C(13)	112,2 (1,3)	C(16)—C(17)—C(18)	119,4 (1,3)
C(1)—C(8)—C(9)	114,2 (1,2)	C(17)—C(18)—C(19)	119,2 (1,5)
C(1)—C(8)—C(13)	114,1 (1,2)	C(18)—C(19)—C(20)	122,3 (1,5)
C(9)—C(8)—C(13)	113,7 (1,3)	C(19)—C(20)—C(21)	119,1 (1,5)
C(8)—C(9)—C(10)	112,4 (1,4)	C(20)—C(21)—C(16)	118,1 (1,2)
C(9)—C(10)—C(11)	116,1 (1,5)		

Toutes les autres distances intermoléculaires entre atomes de carbone, azote, oxygène et soufre sont supérieures à la somme des rayons de van der Waals de ces atomes, si bien que les molécules dimérisées sont assemblées à l'état cristallin uniquement par des forces de type van der Waals.

Discussion et conclusion

Compte tenu de la position relative du groupement alcool et du méthyle angulaire déterminée dans cette étude et de nos résultats antérieurs (Caubère *et al.*, 1973), il apparaît maintenant clairement que la condensation du benzyne sur les énolates de cétones est une addition *syn*.

La position *trans* du méthyle non angulaire par rapport au groupement hydroxyle nous amène à effectuer les observations importantes suivantes:

(1) La stéréochimie annoncée antérieurement (Caubère & Mourad, 1974a) est erronée, cependant les conclusions de ce précédent travail ne sont pas modifiées. D'autre part, la stéréochimie avancée pour l'alcool obtenu par condensation du naphtyne-1 sur

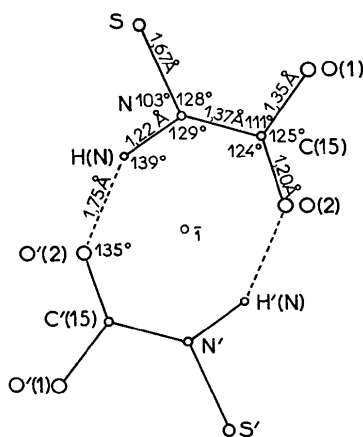


Fig. 6. Liaisons intermoléculaires.

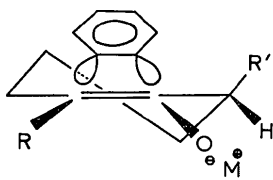


Fig. 7. Schéma d'approche lors de la condensation du benzyne sur les énolates de cyclanones.

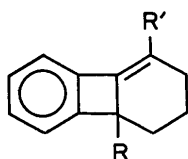


Fig. 8. Carbure éthylénique obtenu en milieu acide à partir d'un benzocyclobuténol.

l'énolate de la diméthyl-2,6 cyclohexanone (Caubère & Mourad, 1974b) est peut-être également inexacte. En effet, dans la conformation trouvée par notre étude, la distance entre le groupement hydroxyle et le méthyle non angulaire est pratiquement la même que ce méthyle occupe une position *cis* ou *trans*. De ce fait, la méthode utilisant la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire et les phénomènes de complexation par $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ne permet pas de trancher entre les deux conformations.

(2) En ce qui concerne la régiospécificité de condensation du benzyne sur les énolates de cétones, les résultats cristallographiques décrits ici semblent montrer que le benzyne attaque l'énolate uniquement par la face la plus encombrée (Fig. 7); cette hypothèse ne nous paraît pas raisonnable. Une autre hypothèse consiste en une attaque du benzyne indifféremment par l'une ou l'autre face, mais on s'attend alors à obtenir deux alcools: l'un ayant la stéréochimie décrite ici, l'autre possédant les deux méthyles et le groupement hydroxyle en position *cis*. Or, lors de nos études, nous n'avons jamais eu aucune manifestation de l'existence de deux isomères. Il se peut que pour des raisons qui restent à déterminer le deuxième isomère soit moins stable que le premier. On peut alors supposer que, dans le milieu réactionnel, l'alcoolate correspondant s'ouvre très rapidement pour conduire aux cétones qui accompagnent toujours les benzocyclobuténols obtenus de cette manière. Ainsi, seul l'alcool possédant le méthyle non angulaire en position *trans* subsisterait en fin de réaction. Des études vont être entreprises afin de résoudre le problème posé.

Par ailleurs, les résultats structuraux obtenus dans ce travail apportent des arguments favorables à nos hypothèses antérieures concernant la réactivité des alcools benzocyclobuténiques vis-à-vis des acides. En effet, l'examen des distances interatomiques et de la planéité du cycle à quatre atomes de carbone des composés méthylés et non méthylés montre que l'introduction de groupements méthyles, notamment en position angulaire provoque un affaiblissement des liaisons $\text{C}(1)\text{--}\text{C}(2)$ et $\text{C}(7)\text{--}\text{C}(8)$ et un gauchissement du cycle à quatre carbones qui traduisent l'existence d'une tension supplémentaire dans la molécule méthylée. Il est raisonnable d'admettre que cette tension existe également dans les carbures éthyléniques schématisés sur la Fig. 8. Ainsi, le remplacement de $\text{R}=\text{H}$ par $\text{R}=\text{CH}_3$, en provoquant une augmentation de contrainte de la molécule accroît la fragilité de l'insaturation. On peut alors admettre qu'elle soit capable de fixer un proton et ainsi conduire à un cation responsable de la transposition du squelette carboné suivant le mécanisme proposé (Caubère & Mourad, 1974a).

Références

- CAUBÈRE, P. & MOURAD, M. S. (1974a). *Tetrahedron*, **30**, 3439-3445.
 CAUBÈRE, P. & MOURAD, M. S. (1974b). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **7-8**, 1415-1420.

- CAUBÈRE, P., MOURAD, M. S. & GUILLAUMET, G. (1973). *Tetrahedron*, **29**, 1843–1849.
- COURTOIS, A., PROTAS, J., GUILLAUMET, G. & CAUBÈRE, P. (1973). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **276**, 407–409.
- COURTOIS, A., PROTAS, J., MOURAD, M. S. & CAUBÈRE, P. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **275**, 1017–1020.
- COX, E. G., CRUICKSHANK, D. W. J. & SMITH, J. A. S. (1958). *Proc. Roy. Soc. A* **247**, 1–21.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778–791.
- JAMES, V. J. & MCCONNELL, J. F. (1971). *Tetrahedron*, **27**, 5475–5480.
- LANGSETH, A. & STOICHEFF, B. P. (1956). *Canad. J. Phys.* **34**, 350.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 1912

The Crystal Structure of Sr₂Nb₂O₇, a Compound with Perovskite-Type Slabs

BY N. ISHIZAWA AND F. MARUMO

Tokyo Institute of Technology, Oh-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

AND T. KAWAMURA AND M. KIMURA

Central Research Laboratories, Nippon Electric Co. Ltd, Shimonumabe 1753, Nakahara-ku, Kawasaki 211, Japan

(Received 26 December 1974; accepted 15 February 1975)

Crystals of Sr₂Nb₂O₇ are orthorhombic, *Cmc*2₁, with $a = 3.933$ (1), $b = 26.726$ (7), $c = 5.683$ (4) Å, $Z = 4$. The structure has been determined from three-dimensional X-ray diffraction data, and refined to the final R value of 0.081 for 676 observed reflexions. The structure consists of slabs parallel to (010) which have a distorted perovskite-type structure composed of NbO₆ octahedra and Sr atoms. The Nb(1)–O and Nb(2)–O distances range from 1.84 to 2.31 Å and 1.84 to 2.25 Å respectively. The Sr(2) atom is surrounded by 12 oxygen atoms with distances ranging from 2.51 to 3.08 Å, while the Sr(1) atom near the boundary of the slab is surrounded by five oxygen atoms in the same slab and two oxygen atoms in the neighbouring slab with distances ranging from 2.43 to 2.85 Å.

Introduction

Several compounds are known whose structures are composed of slabs with distorted perovskite-type atomic configurations. They are classified into two groups according to the geometrical relations of the slabs to the perovskite structure. The slabs in the first group are obtained by cutting the perovskite structure parallel to (110), those in the second group by cutting parallel to (100). Ca₂Nb₂O₇ (Brandon & Megaw, 1970; Scheunemann & Müller-Buschbaum, 1974), BaZnF₄ (von Schnering & Bleckmann, 1968) and NaNbO₂F₂ (Andersson & Galy, 1969) belong to the first, and Sr₃Ti₂O₇ and Sr₄Ti₃O₁₀ (Ruddlesden & Popper, 1958) to the second group. Brandon & Megaw (1970) also suspected that Sr₂Nb₂O₇ and La₂Ti₂O₇ were essentially isostructural with Ca₂Nb₂O₇.

Only a few structures of these compounds have been determined with reasonable accuracy by single-crystal X-ray diffraction, since it is difficult to prepare a suitable crystal for X-ray work because of their micaceous cleavages. Recently, good single crystals of Sr₂Nb₂O₇ (Nanamatsu, Kimura, Doi & Takahashi, 1971) and Sr₂Ta₂O₇ (Nanamatsu, Kimura & Kawamura, 1975) were synthesized, and it was found that the former crystal is piezoelectric and ferroelectric, while the latter shows no piezoelectricity at room temperature. The structure determination of Sr₂Nb₂O₇ was,

therefore, undertaken to obtain a better knowledge of the crystal chemistry of this family of compounds and to elucidate the structural differences between Sr₂Nb₂O₇ and Sr₂Ta₂O₇.

Experimental

Pale yellow transparent crystals of Sr₂Nb₂O₇ were synthesized from a 2:1 mixture of SrCO₃ and Nb₂O₅ with a floating-zone technique (Nanamatsu, Kimura, Doi & Takahashi, 1971). From Weissenberg photographs, the crystal was found to have orthorhombic symmetry, and systematic absences of hkl for $h+k$ odd and $h0l$ for l odd restricted the space group to *C2cm* (No. 40), *Cmc*2₁ (non-centrosymmetric) and *Cmcm* (centrosymmetric). Since the crystal was piezoelectric, the centrosymmetric space group *Cmcm* was rejected. The space group *C2cm* is also incompatible with the facts that the crystal is ferroelectric and the spontaneous polarization axis is parallel to c . The cell dimensions were determined from eight 2θ values in the range between 12 and 44°, measured on a four-circle diffractometer, by the least-squares procedure. The crystallographic data are given in Table 1. Intensities were collected on a four-circle diffractometer (Philips PW1100) with Mo $K\alpha$ radiation reflected from a graphite monochromator, using a crystal with dimensions of about 0.12 × 0.15 × 0.07 mm. The ω - 2θ scan