

We thank Mr. Paul Hansen for assistance with the computing and Drs M. F. Mackay, L. C. Andrews and H. M. Berman for helpful discussions. This research was supported by grants CA-10925, CA-06927, and RR-05539 from the National Institutes of Health, U.S. Public Health Service, AG-370 from the National Science Foundation, and by an appropriation from the Commonwealth of Pennsylvania.

References

- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 13–32.
- BERNSTEIN, H. J., ANDREWS, L. C., BERMAN, H. M., BERNSTEIN, F. C., CAMPBELL, G. H., CARRELL, H. L., CHIANG, H. B., HAMILTON, W. C., JONES, D. D., KLUNK, D., KOETZLE, T. F., MEYER, E. F., MORIMOTO, C. N., SEVIAN, S. S., STODOLA, R. K., STRONGSON, M. M. & WILLOUGHBY, T. V. (1974). *Second Annual AEC Scientific Computer Information Exchange Meeting, Proceedings of the Technical Program*, pp. 148–158. Report BNL 18803, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York.
- CARRELL, H. L., GALLEN, B. & GLUSKER, J. P. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2580–2585.
- CARRELL, H. L. & STODOLA, R. K. (1974). *ELLIPS*. Program for the PDP-11/40 and Vector General Display Systems.
- CROMER, D. T. & MANN, J. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- GANTZEL, P. K., SPARKS, R. A., LONG, R. E. & TRUEBLOOD, K. N. (1969). *UCLALS4* program in Fortran IV.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GLUSKER, J. P., ZACHARIAS, D. E. & CARRELL, H. L. (1975). *J. Chem. Soc. Perkin II*, pp. 68–74.
- NAKON, R. & ANGELICI, R. J. (1974). *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 4178–4182.
- STEPHANI, R. A., ROWE, W. B., GAŠS, J. D. & MEISTER, A. (1972). *Biochemistry*, **11**, 4094–4100.
- STEWART, J. M. (1972). The X-RAY System, version of 1972. Technical Report TR-192 of the Computer Science Center, University of Maryland, June, 1972.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 2060

Die Kristallstruktur von H.T.-GeS₂

VON G. DITTMAR UND HERBERT SCHÄFER

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt, 61 Darmstadt, Hochschulstr. 4, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 8. November 1974; angenommen am 23. Januar 1975)

The high-temperature modification of GeS₂ crystallizes in the monoclinic space group *P2₁/c* with $a = 6.720$ (5), $b = 16.101$ (5), $c = 11.436$ (5) Å, $\beta = 90.88$ (5)°, $Z = 16$. The structure was solved by a combination of superposition and direct methods and refined by least-squares techniques. The final *R* is 9.0%. The structure is characterized by 'zweier-einfach' chains of GeS₄ tetrahedra running parallel to *a*. They are connected over vertices to layers perpendicular to *c* by double tetrahedra with a common edge.

Einführung

Vom GeS₂ sind bisher drei Modifikationen in der Literatur beschrieben. Von diesen ist die tetragonale Hochdruck/Hochtemperaturmodifikation (Prewitt & Young, 1965) mit einem *R*-Wert von 5,9 am besten gesichert. Für die nadelförmige, säurelösliche Modifikation liegen zwei Vorschläge vor – eine Raumnetzstruktur (Zachariasen, 1936) und eine deformierte CdJ₂-Struktur (Ch'ün-Hua, Pashinkin & Novoselova, 1963). Nach Arbeiten von Viaene & Moh (1970) existiert eine Hochtemperatur- und eine Tieftemperaturmodifikation von GeS₂. Von Rubenstein & Roland (1971) wurde die Hochtemperaturmodifikation, die offenbar schon früher von Pugh (1930) erhalten worden war, in Form von Einkristallen dargestellt, an denen Gitterkonstanten, Raumgruppe, Zellinhalt und Dichte bestimmt wurden. Auch für diese Modifikation diskutieren die

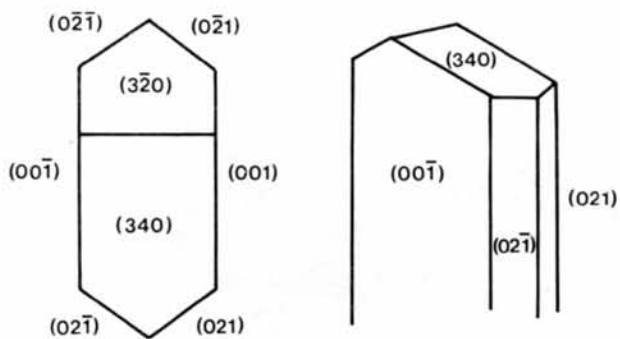
Autoren auf Grund der Zelldimensionen eine deformierte CdJ₂-Struktur. Da die vorgeschlagene Schichtstruktur mit oktaedrisch koordinierten Germaniumatomen aus kristallchemischen Gründen nicht wahrscheinlich erschien, wurde eine vollständige röntgenographische Strukturbestimmung durchgeführt.

Experimentelles

Es wurden Einkristalle von GeS₂ nach der von Rubenstein & Roland (1971) beschriebenen Methode aus den Elementen Ge und S in Quarzbomben bei 900°C dargestellt [Fig. 1(a)]. Die Dichte wurde nach der Pyknometermethode unter Xylol zu 2,89 g cm⁻³ bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in Form von langgestreckten Plättchen, die sich bei mechanischer Beanspruchung sehr leicht plastisch verbiegen. Die Plättchenflächen sind (001) und (00 $\bar{1}$). Als weitere Begren-



(a)



(b)

Fig. 1. (a) Kristalle des α -GeS₂. (b) Kopfbild und Seitenansicht eines α -GeS₂-Kristalls.

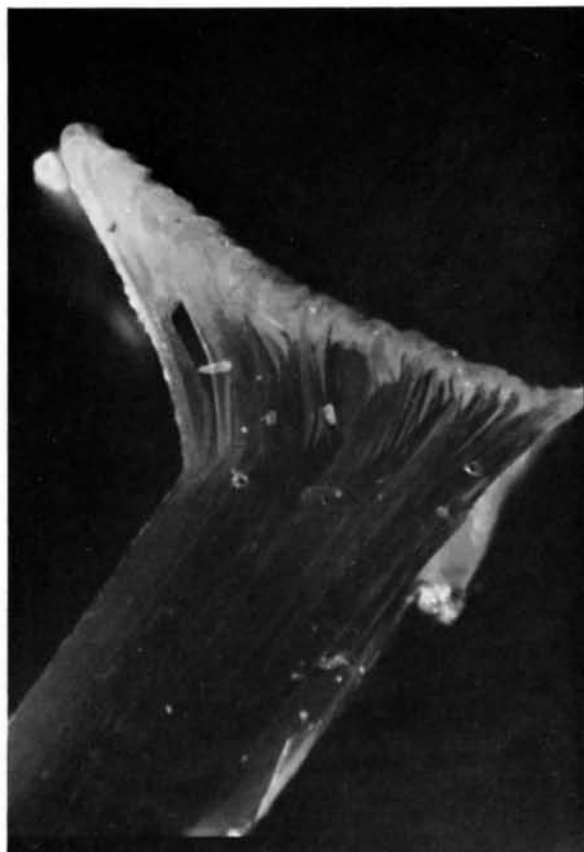


Fig. 4. Spaltbarkeit des α -GeS₂.

zungsflächen wurden (021), ($\bar{3}20$) und (340) beobachtet. Die beiden Gegenflächen ($\bar{3}20$) und ($\bar{3}40$) waren nicht ausgebildet [Fig. 1(b)]. Bei den röntgenographischen Untersuchungen wurde ein leistenförmiger Kristall um die *a*-Achse (=Leistenachse) gedreht. In

Weissenberg- (Cu *K* α , Ni-Filter) und Präzession-Aufnahmen (Mo *K* α , Zr-Filter) wurden die folgenden systematischen Auslöschungen des reziproken Gitters beobachtet: Reflexe *0k0* nur vorhanden für *k*=2*n*, Reflexe *h0l* nur vorhanden für *l*=2*n*. Die Raumgruppe war damit als *P*2₁/*c* festgelegt. Die kristallographischen Daten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Kristallographische Daten von α -GeS₂

Raumgruppe: <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Zellvolumen	
<i>V</i> = 1237,2 Å ³	<i>Z</i> = 16
<i>a</i> = 6,720 (3) Å	<i>M</i> = 136,732 g mol ⁻¹
<i>b</i> = 16,101 (3)	<i>D_x</i> = 2,935 g cm ⁻³
<i>c</i> = 11,436 (3)	<i>D_m</i> = 2,89 g cm ⁻³
β = 90,88 (5)°	μ (Mo <i>K</i> α) = 112,59 cm ⁻¹
Beobachtete Flächen: {001}, {021}, (340), ($\bar{3}20$)	

Strukturbestimmung

Die zur Bestimmung der Atomlagen notwendigen Intensitäten wurden an einem automatischen Stoe-Stadi-Zweikreis-Diffraktometer (Mo *K* α -Strahlung, Graphitmonochromator) gemessen. Diese wurden in der üblichen Weise für Weissenberggeometrie korrigiert.

Tabelle 2. Atomparameter und Temperaturfaktoren von α -GeS₂

Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als

$$\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + hka^*b^*U_{12} + hla^*c^*U_{13} + klb^*c^*U_{23}) \times 10^4].$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
Ge(1)	0,3430 (2)	0,1531 (1)	0,2213 (1)	167 (5)	16 (5)	283 (6)	3 (4)	16 (4)	-27 (4)
Ge(2)	0,1714 (1)	0,1514 (1)	0,7798 (1)	82 (5)	57 (5)	296 (7)	11 (4)	13 (4)	-9 (4)
Ge(3)	0,8396 (2)	0,0026 (1)	0,7057 (1)	177 (5)	22 (5)	278 (6)	-3 (4)	26 (4)	-31 (4)
Ge(4)	0,6734 (1)	0,3073 (1)	0,2777 (1)	88 (5)	53 (5)	289 (6)	-4 (4)	9 (4)	-6 (4)
S(1)	0,6687 (4)	0,1773 (2)	0,2141 (3)	160 (13)	48 (11)	605 (22)	-64 (12)	41 (13)	4 (10)
S(2)	0,2790 (4)	0,0370 (2)	0,1226 (2)	320 (14)	60 (11)	266 (15)	-31 (9)	61 (11)	-62 (10)
S(3)	0,2292 (5)	0,1126 (2)	0,3933 (2)	372 (16)	82 (11)	266 (15)	-45 (10)	51 (12)	-66 (11)
S(4)	0,1726 (4)	0,2564 (2)	0,1369 (2)	285 (14)	81 (11)	301 (15)	-19 (10)	-26 (11)	49 (10)
S(5)	0,4272 (4)	0,3319 (2)	0,4000 (2)	98 (12)	238 (14)	282 (16)	-24 (11)	17 (10)	19 (10)
S(6)	0,9211 (4)	0,3316 (2)	0,4020 (2)	121 (12)	205 (13)	267 (15)	17 (10)	8 (10)	2 (10)
S(7)	0,6767 (4)	0,3909 (2)	0,1236 (2)	290 (14)	94 (11)	253 (14)	-8 (10)	-38 (11)	-51 (10)
S(8)	0,1661 (4)	0,4745 (2)	0,2011 (3)	170 (12)	54 (11)	532 (19)	39 (11)	69 (12)	1 (10)

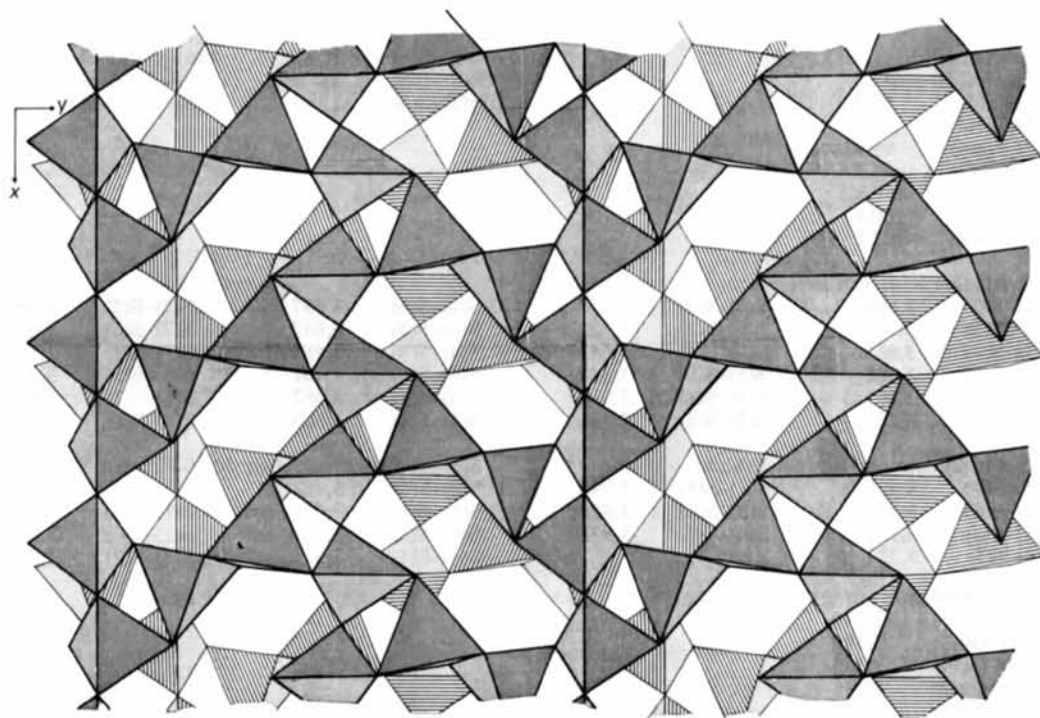


Fig. 2. Projektion der Tetraederschicht auf (001).

Reflexe, deren Intensitäten sich nach Abzug des Untergrunds zu ≤ 0 ergaben, wurden eliminiert. Es verblieben innerhalb eines Winkelbereichs von $2\theta \leq 60^\circ$ 2772 unabhängige Reflexe. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet, weil ein Program für eine Polyskalerkorrektur nicht zur Verfügung stand, ein Schleifen oder auch nur Schneiden des Kristalle wegen der extrem plastischen Eigenschaften aber unmöglich war. Eine Extinctionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Die Lösung der Ge-Teilstruktur gelang durch Kombination von direkten Methoden und Superpositionsmethoden in einer dreidimensionalen Pattersonsynthese ($R=46,6\%$). Mit den Parametern dieser Ge-Lagen wurde eine dreidimensionale Fourier-Synthese berechnet und diese mit den Ergebnissen der Superposition und der direkten Methoden verglichen. Mit den hieraus abgeleiteten Parametern der S-Atome ergab sich ein R -Wert von 21,5%, der nach zwei least-squares-Zyklen mit isotropen Temperaturfaktoren auf 16,6% fiel. Die weitere Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren liess den R -Wert auf 9,0% absinken und hatte nach dem Significance-Test von Ha-

milton (1965) einen Wahrscheinlichkeitswert von 99,5%. Alle Atome besetzen die allgemeine Punktlage in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die endgültigen Atomparameter sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die sich daraus ergebende Atomanordnung ist in Fig. 2 und 3 dargestellt.

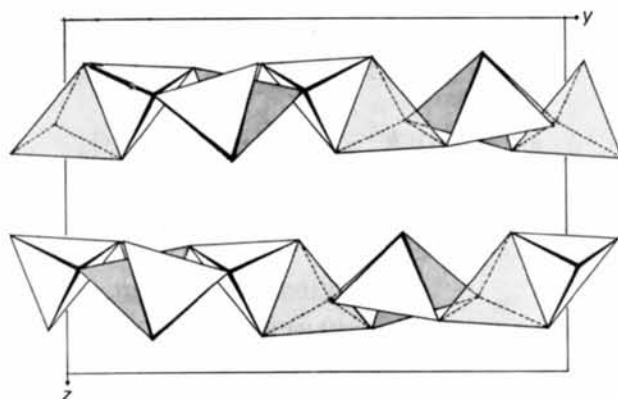


Fig. 3. Projektion der Tetraederschicht auf (100).

Tabelle 3. Abstände ($\pm 0,005 \text{ \AA}$) und Winkel ($\pm 0,1^\circ$) im α -GeS₂

Bindungsabstände		Bindungswinkel am Ge					
Ge(1)-S(1)	2,227	Ge(3)-S(7)	2,221	S(1)-Ge(1)-S(2)	108,1	S(7)-Ge(3)-S(3)	109,9
Ge(1)-S(2)	2,221	Ge(3)-S(3)	2,218	S(1)-Ge(1)-S(3)	115,9	S(7)-Ge(3)-S(2)	113,6
Ge(1)-S(3)	2,219	Ge(3)-S(2)	2,226	S(1)-Ge(1)-S(4)	110,7	S(7)-Ge(3)-S(8)	110,0
Ge(1)-S(4)	2,232	Ge(3)-S(8)	2,224	S(2)-Ge(1)-S(3)	97,9	S(3)-Ge(3)-S(2)	97,8
Ge(2)-S(4)	2,207	Ge(4)-S(7)	2,189	S(2)-Ge(1)-S(4)	108,3	S(3)-Ge(3)-S(8)	108,9
Ge(2)-S(5)	2,200	Ge(4)-S(6)	2,207	S(3)-Ge(1)-S(4)	114,9	S(2)-Ge(3)-S(8)	115,9
Ge(2)-S(6)	2,221	Ge(4)-S(5)	2,221	S(4)-Ge(2)-S(5)	111,7	S(7)-Ge(4)-S(6)	112,7
Ge(2)-S(8)	2,218	Ge(4)-S(1)	2,217	S(4)-Ge(2)-S(6)	113,2	S(7)-Ge(4)-S(5)	113,8
Bindungswinkel am S				S(4)-Ge(2)-S(8)	108,3	S(7)-Ge(4)-S(1)	108,8
Ge(1)-S(2)-Ge(3)	82,1			S(5)-Ge(2)-S(6)	100,6	S(6)-Ge(4)-S(5)	97,1
Ge(1)-S(3)-Ge(3)	82,3			S(5)-Ge(2)-S(8)	111,9	S(6)-Ge(4)-S(7)	112,6
Ge(1)-S(1)-Ge(4)	99,3			S(6)-Ge(2)-S(8)	111,2	S(5)-Ge(4)-S(1)	113,8
Ge(3)-S(7)-Ge(4)	99,4						
Ge(3)-S(8)-Ge(2)	98,7						
Ge(1)-S(4)-Ge(2)	100,9						
Ge(2)-S(6)-Ge(4)	100,8						
Ge(2)-S(5)-Ge(4)	102,2						
S-S-Abstände im Tetraeder							
S(1)-S(2)	3,600	S(7)-S(3)	3,634	S(4)-S(6)	3,697	S(7)-S(5)	3,694
S(1)-S(3)	3,768	S(7)-S(2)	3,721	S(4)-S(5)	3,647	S(7)-S(6)	3,656
S(1)-S(4)	3,667	S(7)-S(8)	3,642	S(4)-S(8)	3,586	S(7)-S(1)	3,582
S(2)-S(3)	3,348	S(3)-S(2)	3,348	S(6)-S(5)	3,401	S(5)-S(6)	3,319
S(2)-S(4)	3,609	S(3)-S(8)	3,616	S(6)-S(8)	3,662	S(5)-S(7)	3,694
S(3)-S(4)	3,752	S(2)-S(8)	3,771	S(5)-S(8)	3,660	S(6)-S(1)	3,680
S-S-Abstände innerhalb der Schicht				S-S-Abstände zwischen den Schichten			
S(1)-S(8)	3,578	S(7)-S(8)	3,796	S(2)-S(5)	3,462	S(3)-S(8)	3,818
S(2)-S(6)	3,582	S(2)-S(5)	3,858	S(4)-S(6)	3,456	S(1)-S(5)	3,923
S(1)-S(4)	3,736	S(4)-S(7)	3,973	S(4)-S(3)	3,519	S(1)-S(6)	3,977
S(3)-S(5)	3,774			S(4)-S(5)	3,527	S(3)-S(7)	3,989
Ge-Ge-Abstände							
Ge(1)-Ge(3)	2,919						
Ge(1)-Ge(4)	3,386						
Ge(3)-Ge(4)	3,365						
Ge(3)-Ge(2)	3,371						
Ge(1)-Ge(2)	3,422						
Ge(2)-Ge(4)	3,411						
Ge(2)-Ge(4)	3,439						

Eine abschliessende Differenzfouriersynthese war kon-
turlös. Zur Berechnung der Patterson-Synthese und
den folgenden Superpositionen wurde ein selbstent-
wickeltes Programm benutzt (G. Dittmar, unveröffent-
licht). Die anderen Rechnungen wurden mit Hilfe der
TR-440-Darmstadt-Version des Sheldrick-Programm-
Systems durchgeführt (Sheldrick, G. unveröffentlicht).*

Diskussion

Wie bereits früher auf Grund des Habitus und der
Spaltbarkeit vermutet, besitzt das α -GeS₂ eine ausge-
prägte Schichtstruktur. Der bisher vermutete CdJ₂-
Typ konnte jedoch nicht bestätigt werden. Die Germa-
niumatome sind nicht oktaedrisch, sondern tetra-
edrisch von Schwefelatomen umgeben. Die GeS₄-Tetra-
eder sind in charakteristischer, bisher nicht beobach-
teter Weise zu Schichten verknüpft. In Richtung der
 a -Achse ziehen leicht verdrehte Zweiereinfachketten
(Liebau, 1962) aus eckenverknüpften GeS₄-Tetraedern.
Die Verknüpfung dieser Ketten zu Schichten geschieht
in der Weise (Fig. 2), dass je zwei durch die 2₁-Achse
ineinander überführbare Ketten durch kantenver-
knüpfte Doppeltetraeder verbrückt werden. Dabei sind
jeweils zwei der vier freien Ecken dieser Doppeltetraeder
mit zwei benachbarten Tetraedern einer Kette ver-
bunden. Diese Brücken wiederholen sich in der a -Richtung
nach jedem zweiten Tetraeder. Dabei sind die
Brücken zu den beiden Nachbarketten ebenfalls durch
die 2₁-Achse ineinander überführbar. Innerhalb der
Identitätsperiode in c -Richtung folgen zwei solcher
Schichten $\perp c$ aufeinander (Fig. 3). Die auffallende
plastische Biegsamkeit der Kristallplättchen ist in Ein-
klang mit dieser besonderen Schichtstruktur (Fig. 4).

Die GeS₄-Tetraeder in der Struktur sind nicht regu-
lär. Die beobachteten Atomabstände sind in der Ta-
belle 3 zusammengestellt. Der Mittelwert der Ge-S-
Bindungsabstände beträgt 2,217 (5) Å; er befindet sich
damit in guter Übereinstimmung mit der Summe der
Paulingschen Tetraeder-Radien (2,22 Å). Alle weiteren
Ge-S-Abstände liegen über 3,5 Å. Innerhalb der Tetraeder
werden zwei deutlich unterschiedliche S-S-Abstände
beobachtet: Die gemeinsame Kante der Doppeltetraeder
hat eine Länge von nur 3,348 (5) Å. Ebenso ist die in
Kettenrichtung verlaufende Kante der 'Kettentetraeder'
auf 3,319 (5) Å bzw. 3,401 (5) Å verkürzt. Solche
Abstände sind auch in anderen Verbindungen
mit kovalent gebundenem Schwefel beobachtet worden
(Schäfer, Schäfer & Weiss, 1965; Caron & Donohue,
1965; Cooper, 1962). Der S-Ge-S-Tetraederwinkel
über den verkürzten Kanten wird zu 97,9 (2)°, 97,8 (2)°,
97,1 (2)° und 100,6 (2)° gefunden. Die anderen S-S-
Abstände in den Tetraedern schwanken zwischen
3,582 (5) Å und 3,771 (5) Å um den Mittelwert von

3,667 Å. Die über diesen Kanten liegenden Tetraeder-
winkel schwanken zwischen 108,3 (2)° und 115,7 (2)°
(Tabelle 3).

Die Ge-Atome in den Tetraedern mit gemeinsamer
Kante sind 2,919 (5) Å voneinander entfernt, während
alle anderen Ge-Ge-Abstände im Mittel 3,399 Å lang
sind, so dass ein direkte Metall-Metallwechselwirkung
ausgeschlossen erscheint. Die S-S-Abstände zwischen
verschiedenen Tetraedern innerhalb der Schichten lie-
gen im Bereich von 3,578 Å bis 3,973 Å. Zwischen den
Schichten werden S-S-Abstände von 3,456 Å bis 3,989
Å beobachtet (Tabelle 3). Bei einem Vergleich dieser
Struktur mit anderen Ge-S-Verbindungen fällt auf,
dass die hier gefundenen Strukturelemente, GeS₄-Tetraederketten
und Ge₂S₆-Doppeltetraeder mit gemeinsamer Kante,
auch in anderen Verbindungen, auftreten. Im Na₄Ge₂S₆·14H₂O
fanden Krebs, Pohl & Schiwy (1970) für das Ge₂S₆⁴⁻-Anion ein Doppeltetraeder
mit gemeinsamer Kante als Bauprinzip. In dieser
Baugruppe treten kurze Ge-S-Abstände zu den
endständigen S-Atomen (2,163 Å und 2,176 Å) auf,
die auf π -Bindungsanteile zurückgeführt wurden. Die
Ge-S-Abstände zu den Brückenatomen betragen 2,282
Å und 2,262 Å und entsprechen Einfachbindungsab-
ständen (Summe der Kovalenzradien: 2,26 Å). Diese
Unterteilung der Ge-S-Abstände wird, wie gezeigt, im
Doppeltetraeder des α -GeS₂ infolge der weiteren Ver-
netzung nicht beobachtet. Die in den Schichten des
 α -GeS₂ ausgebildeten Zweiereinfachketten finden sich
auch im SnGeS₃ (Fenner & Mootz, 1974) und PbGeS₃
(Fenner & Mootz, 1974; Ribes, Olivier-Fourcade, Phi-
lippot & Maurin, 1974). Die Verknüpfung der Ketten
zu Schichten erfolgt in diesen Verbindungen durch
SnS₂- bzw. PbS₂-Polyeder, die als verzerrte quadrati-
sche Pyramiden beschrieben werden können.

Insgesamt bildet das α -GeS₂ somit eine Struktur aus,
die zwar noch Strukturelemente des faserförmig kristal-
lisierenden SiS₂ (kantenverknüpfte Tetraeder) enthält
(Zintl & Loosen, 1935), die aber durch ihre Verknüpfung
mit Zweiereinfachketten Schichten ausbilden, die
längs der c -Achse übereinander gestapelt sind. Diese
Schichten unterscheiden sich durch ihre tetraedrischen
GeS₄-Baelemente deutlich von den Schichten im
SnS₂, das im CdJ₂-Strukturtyp mit oktaedrisch umge-
benen Sn-Atomen kristallisiert (Oftedal, 1928).

Literatur

- CARON, A. & DONOHUE, J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 562-565.
CH'ÜN-HUA, L., PASHINKIN, A. S. & NOVOSELOVA, A. V. (1963). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **151**, 1335-1338.
COOPER, A. S. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 578-582.
FENNER, J. & MOOTZ, D. (1974). *Naturwissenschaften*, **61**, 127 (1974).
HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502-510.
KREBS, B., POHL, S. & SCHIWY, W. (1970). *Angew. Chem.* **82**, 884.
LIEBAU, F. (1962). *Naturwissenschaften*, **49**, 481-491.

* Die Liste der Strukturdaten ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30980: 15 pp., 1 microfiche) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

- OFTEDAL, I. (1928). *Z. Phys. Chem.* **134**, 301–310.
 PREWITT, C. T. & YOUNG, H. S. (1965). *Science*, **149**, 535–537.
 PUGH, W. (1930). *J. Chem. Soc.* 2369–2373.
 RIBES, P. M., OLIVIER-FOURCADE, J., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1391–1395.
 RUBENSTEIN, M. & ROLAND, G. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 505–506.
 SCHÄFER, H., SCHÄFER, G. & WEISS, A. (1965). *Z. Naturforsch.* **20b**, 811.
 VIAENE, W. & MOH, G. H. (1970). *Neues Jb. Miner. Mh.* **S.** 283–285.
 ZACHARIASEN, W. H. (1936). *J. Chem. Phys.* **4**, 618–619.
 ZINTL, E. & LOOSEN, K. (1935). *Z. Phys. Chem.* **174A**, 301–311.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 2064

Structure Cristalline du (1RS, 2SR, 9SR) Tricyclo[7,5,0,0^{2,8}]tétradécène-7 Ol-1

PAR ALAIN COURTOIS ET JEAN PROTAS

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

ET BERNARD FIXARI ET JEAN JACQUES BRUNET

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 14 février 1975, accepté le 3 mars 1975)

The crystal structure of (1RS, 2SR, 9SR)-tricyclo[7,5,0,0^{2,8}]tetradeca-7-en-1-ol has been determined by the symbolic addition procedure. The crystals are monoclinic, space group *C2/c*, with eight molecules in a cell of dimensions $a=16.88$, $b=12.36$, $c=25.92$ Å and $\beta=111^\circ 50'$. Least-squares refinement with anisotropic temperature factors yielded the final *R* value of 0.076. The molecules form tetramers through hydrogen bonds in which each oxygen atom is linked to two other oxygens.

Introduction

La condensation, en présence de bases, d'énolates de cétones alicycliques sur le chloro-1 cycloheptène conduit, dans certaines conditions, à des tricyclo[7,*n*,0,0^{2,8}]alcène-7 ols-1 (Brunet, Fixari & Caubère, 1974a). En milieu peu polaire (tétrahydrofurane ou diméthoxy-1,2 éthane), l'énolate de la cycloheptanone conduit, en présence d'amidure de sodium, à un mélange de deux alcools A1 et A2.

Les spectres infrarouge, de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone ¹³C de ces alcools présentent les caractéristiques habituelles du motif méthylène cyclobutanique (Skattebol & Solomon, 1965; Gotthardt, Steinmetz & Hammond, 1968; Matsumoto *et al.*, 1971). Ces données et nos résultats antérieurs sur ce type de condensation (Caubère & Brunet, 1972) nous permettent de définir le squelette carboné général de deux tricyclo[7,5,0,0^{2,8}]tétradécène-7 ols-1 (Fig. 1).

L'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire du proton en présence de complexes paramagnétiques de l'euporium, selon une technique mise au point antérieurement (Caubère & Brunet, 1972), conduit à proposer pour A1 la stéréochimie indiquée sur la Fig. 2(a), par contre il y a ambiguïté en ce qui concerne celle de A2: Figs. 2(b) ou 2(c).

Un second problème reste à résoudre: la condensation citée plus haut conduit d'une manière majoritaire à l'alcool A2 or des expériences ultérieures (Brunet, Fixari & Caubère, 1974b) ont montré que l'alcoolate de A2 est moins stable que celui de A1 et s'isomérise lentement en ce dernier. Une explication plausible à l'obtention prépondérante de l'alcoolate le moins stable lors de la condensation ne peut être trouvée que dans le mécanisme intime de la réaction. Pour déterminer ce mécanisme il est indispensable de connaître la stéréochimie exacte de A2. Comme indiqué plus haut, elle ne peut pas être atteinte par les méthodes spectroscopiques habituelles et nous avons été conduits à déterminer la structure cristalline de l'alcool A2 par diffraction X.

Détermination de la structure

Les paramètres cristallins et le groupe spatial ont été étudiés à l'aide d'une chambre de Weissenberg (rayonnement Cu *K*α) et d'une chambre de précession (rayonnement Mo *K*α). L'alcool A2 cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial *C2/c* (n°. 15 des *International Tables for X-ray Crystallography*) avec les paramètres $a=16,88$ (2), $b=12,36$ (2), $c=25,92$ (3) Å et $\beta=111^\circ 50'$ (10)'. La masse volumique calculée est de 1,09 g cm⁻³ pour huit molécules d'alcool A2 par maille soit deux molécules par unité asymétrique.