

## Structure Cristalline et Moléculaire de la Benzoditropone (Dihydro-3,9 Benzo[1,2:4,5]dicycloheptène Dione-3,9)

PAR PAUL L'HARIDON ET MARCEL MAUNAYE

Laboratoire de Chimie Minérale C, U.E.R. 'Structure et Propriétés de la Matière', 35031 Rennes Cedex, France

ET NOËL SOYER

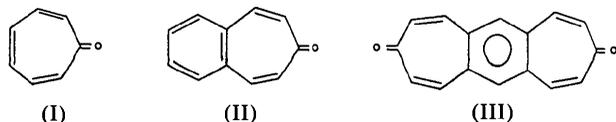
Service des Recherches de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, 35031 Rennes Cedex, France

(Reçu le 12 février 1975, accepté le 22 mai 1975)

Benzoditropone crystallizes in the monoclinic system, space group  $P2_1/c$ , with  $a = 3.803$ ,  $b = 11.310$ ,  $c = 12.840$  Å,  $\beta = 90.5^\circ$ ,  $Z = 2$ . The peak-height data were collected with an automated diffractometer. The structure was solved by the symbolic addition procedure using *MULTAN* and refined by the least-squares method to give a final  $R$  value of 0.075 for the 788 observed reflexions. The benzoditropone molecule is practically planar. The intermolecular distances are in agreement with normal van der Waals contacts. The intramolecular distances exhibit a significant bond alternation in the seven-membered rings consistent with a slight electronic delocalization.

### Introduction

Si la tropone (I) a été considérée primitivement comme une substance aromatique, sur la base de certaines propriétés chimiques (Lloyd, 1966; Badger, 1969) il a été établi récemment et selon différents critères qu'elle n'est pas aromatique. Ainsi la valeur de son énergie de résonance expérimentale (Jackson, Hung & Hopkins, 1971), l'analyse de son moment dipolaire (Bertelli & Andrews, 1969) et de son spectre RMN (Bertelli, Andrews & Crews, 1969) en association avec des calculs utilisant la méthode CNDO/2, et l'étude de son anisotropie de susceptibilité magnétique (Norris, Benson, Peak & Flygare, 1973), conduisent à définir la tropone comme une cétone cyclique polyéthylénique. De même, des études de structure, par diffraction électronique (Ogasawara, Iijima & Kimura, 1972) par RMN en solvant nématique (Emsley & Lindon, 1973) et par radiocristallographie (Barrow, Mills & Filippini, 1973) ainsi que des calculs utilisant la méthode SCF-MO (Dewar & Trinajstić, 1970) indiquent qu'il existe une alternance dans les longueurs des liaisons de la tropone, mais que la molécule est pratiquement plane.



D'autre part, il a été montré que si l'annellation de la tropone avec deux cycles benzéniques entraîne une déformation importante du cycle heptagonal (Shimanouchi, Hata & Sasada, 1968), par contre, l'annellation avec un seul cycle benzénique ne déforme que très peu le cycle troponique dans le cas de la benzo-4,5 tropone (II) (Hata, Shimanouchi & Sasada, 1969; Iyata, Shimanouchi & Sasada, 1973).

Dans ces conditions, il paraît donc intéressant d'étudier la structure de la benzoditropone (III) afin de déterminer l'évolution de la planéité et de la délocalisation électronique dans les cycles troponiques de cette molécule.

### Partie expérimentale

#### Préparation

Les monocristaux de benzoditropone (Föhlich & Widmann, 1969; Soyer & Kerfanto, 1972) sont obtenus par sublimation à  $300^\circ\text{C}$  sous un vide de 13 torrs.

Ils se présentent sous forme de plaquettes transparentes, légèrement colorées en jaune. Ils sont stables à l'air et peu solubles dans les solvants usuels. Le cristal utilisé pour l'étude structurale a la forme d'un parallélépipède rectangle ( $1,36 \times 0,16 \times 0,02$  mm).

#### Etude cristallographique

L'examen des diagrammes obtenus selon les méthodes du cristal tournant, de Weissenberg et de précession de Buerger fait apparaître une maille monoclinique dont les paramètres sont:  $a = 3,803$  (8),  $b = 11,310$  (40);  $c = 12,840$  (40) Å;  $\beta = 90,5^\circ$ ;  $V = 552,3$  Å<sup>3</sup>. L'écart-type figure entre parenthèses.

La densité a été mesurée par la méthode de flottaison dans un mélange de tétrachlorométhane et de Nujol. La valeur trouvée:  $d_{\text{obs}} = 1,406$ , est en bon accord avec celle calculée:  $d_{\text{calc}} = 1,408$ , pour un contenu de maille de deux molécules  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2$ .

L'observation des conditions d'extinction systématique:  $h0l$ ,  $l = 2n + 1$  et  $0k0$ ,  $k = 2n + 1$  ainsi que celle de la symétrie sur les clichés de Laue conduisent au groupe spatial  $P2_1/c$ .

L'enregistrement des pics de diffraction a été effectué jusqu'à un angle  $\theta = 30^\circ$  sur un diffractomètre automatique Nonius CAD 4 en utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène et un monochromateur de graphite.

L'amplitude du balayage ( $\omega-2\theta$ ), exprimée en degrés, est définie par:  $s = a + b \operatorname{tg} \theta$  avec  $a = 1,50$  et  $b = 0,60^\circ$ .

Le fond continu est mesuré de part et d'autre du pic de diffraction durant un temps égal à la moitié du temps de mesure de la réflexion. Après avoir effectué la moyenne des intensités des plans équivalents, on obtient 788 réflexions indépendantes pour lesquelles  $I$  est supérieur à  $0,5\sigma(I)$ . Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Il n'a pas été tenu compte de l'absorption.

La valeur du coefficient moyen d'agitation thermique isotrope pour l'ensemble de la maille est:  $B_m = 2,55 \text{ \AA}^2$ .

La centrosymétrie du groupe spatial est confirmée par les résultats des calculs effectués sur les modules des facteurs de structure normalisés (Tableau 1).

Tableau 1. Moyennes statistiques et distribution de  $E$

	Exp.	Th. centro.	Th. non centro.
$\langle  E  \rangle$	0,714	0,7980	0,8860
$\langle  E ^2  \rangle$	1,000	1,000	1,000
$\langle  E^2-1  \rangle$	1,1671	0,9680	0,7360

Tous les calculs de détermination, de résolution et d'affinement de la structure ont été menés sur ordinateur C II 10070.

### Détermination et affinement de la structure

La structure a été déterminée par une méthode d'addition symbolique (Karle & Hauptman, 1956) en appliquant le programme *MULTAN* élaboré par Germain, Main & Woolfson (1971). La résolution de la structure a été effectuée par l'interprétation automatique de la carte des  $E$  (Declercq, Germain, Main & Woolfson, 1973) (nombre de  $E$  utilisés: 194, nombre de solutions: 8). La série de Fourier obtenue a permis de placer l'atome d'oxygène et les huit atomes de carbone indépendants. Un premier calcul mené avec ces coordonnées conduit à un facteur  $R = \sum |\Delta F| / \sum |F_o| = 0,38$ . L'affinement des coordonnées puis des facteurs d'agitation thermique isotrope abaisse la valeur de  $R$  à 0,16. L'introduction

des facteurs de température anisotropes mène à  $R = 0,11$ . On a utilisé le programme *SFLS 5* (Prewitt, 1962). Le schéma de pondération est celui qu'ont décrit Stout & Jensen (1968) puis Grant, Killean & Lawrence (1969). Les facteurs de diffusion atomique sont calculés selon la méthode de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) modifiée par Forsyth & Wells (1959); les valeurs utilisées sont celles de Moore (1963).

L'affinement des coordonnées des atomes d'hydrogène calculées en admettant une hybridation  $sp^2$  des atomes de carbone correspondants et une longueur de liaison C-H = 1 Å conduit à  $R = 0,10$ . A ce stade, on a exclu les cinq réflexions les plus intenses qui présentaient une valeur  $|F_o - F_c|$  anormalement élevée. L'affinement portant sur toutes les coordonnées atomiques, les facteurs de température anisotropes pour les atomes d'oxygène et de carbone et isotropes pour les atomes d'hydrogène donne  $R = 0,074$ .

Les valeurs finales:  $R = 0,075$  et  $R_p = 0,044$  ( $R_p = [\sum \omega(\Delta F)^2 / \sum \omega(F_o)^2]^{1/2}$ ) sont obtenus en réintroduisant les cinq réflexions les plus fortes et en corrigeant l'ensemble des  $F_c$  de l'extinction secondaire.\*

Les coordonnées réduites et les facteurs de température des atomes sont rassemblés dans le Tableau 2.

### Description et discussion

La Fig.1 est une vue en perspective qui représente l'empilement des molécules de benzoditropone. Leurs centres de symétrie sont situés à l'origine et en  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ . L'arrangement de ces molécules selon  $[100]$  est montré par la Fig. 2.

Les Figs. 3 (a, b), obtenues grâce au programme *ORTEP* (Johnson, 1965) représentent les ellipsoïdes d'agitation thermique au seuil de probabilité de 50%.

La Fig. 4 montre les écarts au plan moyen défini

\* La liste des facteurs de structure observés et calculés a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31147: 4 pp.). 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 2. Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique anisotrope ( $\times 10^4$ ) des atomes de carbone et oxygène et isotrope pour les atomes d'hydrogène

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

	$x$	$y$	$z$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
O	-0,4014 (10)	0,4472 (2)	0,1506 (2)	2673 (53)	83 (3)	91 (2)	172 (8)	31 (8)	-22 (2)
C(1)	-0,3240 (10)	0,3492 (3)	0,1172 (3)	1158 (43)	80 (3)	67 (3)	59 (10)	-32 (8)	-17 (3)
C(2)	-0,1804 (10)	0,3416 (3)	0,0106 (3)	1062 (39)	66 (3)	75 (3)	10 (9)	-9 (8)	2 (2)
C(3)	-0,0672 (10)	0,2479 (3)	-0,0416 (3)	889 (34)	69 (3)	54 (2)	-10 (9)	4 (7)	6 (2)
C(4)	-0,0380 (8)	0,1229 (2)	-0,0156 (2)	525 (25)	72 (3)	46 (2)	-8 (7)	5 (5)	2 (2)
C(5)	-0,1371 (8)	0,0715 (3)	0,0805 (2)	494 (25)	76 (3)	43 (2)	-20 (7)	8 (5)	-3 (2)
C(6)	-0,2900 (9)	0,1339 (3)	0,1685 (3)	690 (30)	98 (4)	51 (2)	4 (9)	45 (6)	-7 (3)
C(7)	-0,3596 (10)	0,2481 (3)	0,1827 (3)	839 (33)	96 (4)	58 (2)	27 (9)	8 (7)	-20 (2)
C(8)	-0,0953 (8)	-0,0491 (3)	0,0917 (2)	633 (28)	71 (3)	43 (2)	-26 (7)	22 (6)	0 (2)

	$x$	$y$	$z$	$B (\text{Å}^2)$		$x$	$y$	$z$	$B (\text{Å}^2)$
H(2)	-0,127 (9)	0,417 (3)	-0,022 (2)	2,6 (8)	H(7)	-0,473 (12)	0,269 (3)	0,248 (3)	4,6 (9)
H(3)	0,048 (10)	0,262 (3)	-0,107 (3)	3,1 (8)	H(8)	-0,226 (10)	-0,084 (3)	0,157 (2)	3,3 (8)
H(6)	-0,319 (10)	0,081 (3)	0,217 (3)	3,6 (10)					

par les 16 atomes de carbone. La planéité de la molécule de benzoditropone est presque parfaite: les atomes C(5) et C(6) sont respectivement distants de 0,011 et 0,013 Å, valeurs qui correspondent à un écart de confiance de  $3\sigma$ .

Le Tableau 3 donne les valeurs des distances intermoléculaires inférieures à 3,7 Å pour les contacts C-C ou C-O et à 3,0 Å pour ceux faisant intervenir un atome d'hydrogène. Elles correspondent toutes à des contacts de van der Waals normaux. Ces derniers sont nombreux du fait de la centrosymétrie de la molécule et expliquent que la benzoditropone se sublime à une température relativement élevée et soit peu soluble dans les solvants usuels.

Tableau 3. Distances intermoléculaires (Å)

Les valeurs des distances sont limitées à 3,7 Å pour les contacts C-C et C-O et à 3,0 Å pour ceux faisant intervenir un atome d'hydrogène.

Table de symétrie

(A)	$x$	$y$	$z$	(E)	$x$	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$
(B)	$x-1$	$y$	$z$	(F)	$-x$	$1-y$	$-z$
(C)	$-(x+1)$	$1-y$	$-z$	(G)	$x+1$	$y$	$z$
(D)	$-(x+1)$	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$	(H)	$x-1$	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$

O—C(1) (B)	3,698	C(4)—C(6) (G)	3,683
O—C(2) (B)	3,651	C(4)—C(8) (C)	3,527
O—C(2) (C)	3,529	C(5)—C(8) (C)	3,653
O—C(6) (D)	3,359	H(7)—H(3) (E)	2,726
O—H(2) (C)	2,868	H(7)—H(3) (H)	2,639
O—H(6) (D)	2,525	H(7)—H(8) (D)	2,371
O—H(8) (D)	2,883	H(2)—H(2) (F)	2,177
C(7)—C(3) (E)	3,701		
C(2)—C(3) (B)	3,590		
C(2)—H(2) (F)	2,969		

Les valeurs des distances et des angles intramoléculaires sont indiquées sur la Fig. 5 (a, b). L'écart-type est entre parenthèses.

La longueur de la liaison carbonyle (1,224 Å) est très proche de celles qui ont été déterminées pour les benzo-4,5 tropones (Ibata *et al.*, 1973).

Si l'on se réfère à la liaison cétonique standard (1,215 Å) (Sutton, 1965), on note une certaine polarisation

de la liaison C-O de la benzoditropone, beaucoup moins importante toutefois que celle qu'on observe dans le troponolate de sodium (C-O=1,284 Å) (Sasada & Nitta, 1956; Shiono, 1961).

Les longueurs de liaison du cycle central (1,381, 1,384 et 1,418 Å) sont en accord avec la valeur typique aromatique: 1,394 Å (Sutton, 1965).

On observe une alternance nette des longueurs de liaison dans le cycle troponique. Les doubles liaisons formelles C(2)—C(3) (1,327 Å) et C(6)—C(7) (1,331 Å) ont des longueurs proches de celle de l'éthylène (1,337 Å) (Bartell, Roth, Hollowell, Kuchitsu & Young, 1965). Les liaisons simples formelles sont de trois sortes. La première liaison, C(1)—C(2), à une longueur (1,480 Å) proche de celle de la simple liaison dans le cyclo-octatétrène (1,476 Å) (Trøttestad, 1966). La seconde, C(1)—C(7), est beaucoup plus courte (1,427 Å) et doit participer à une conjugaison. Enfin, les liaisons C(3)—C(4) et C(5)—C(6) (1,457 Å) sont comparables à

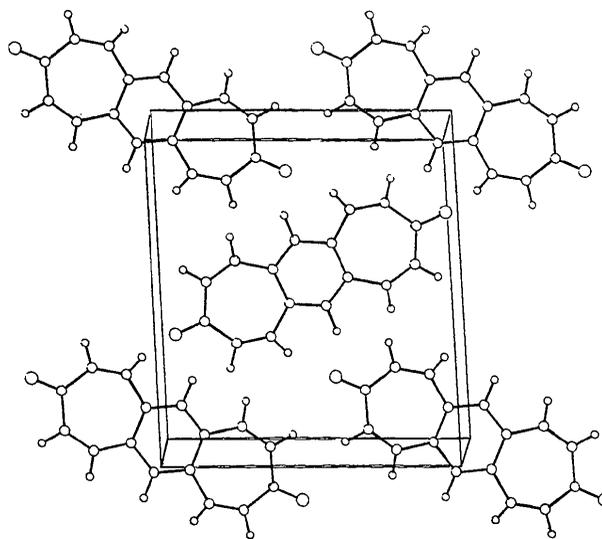


Fig. 2. Empilement des molécules dans le plan (100).

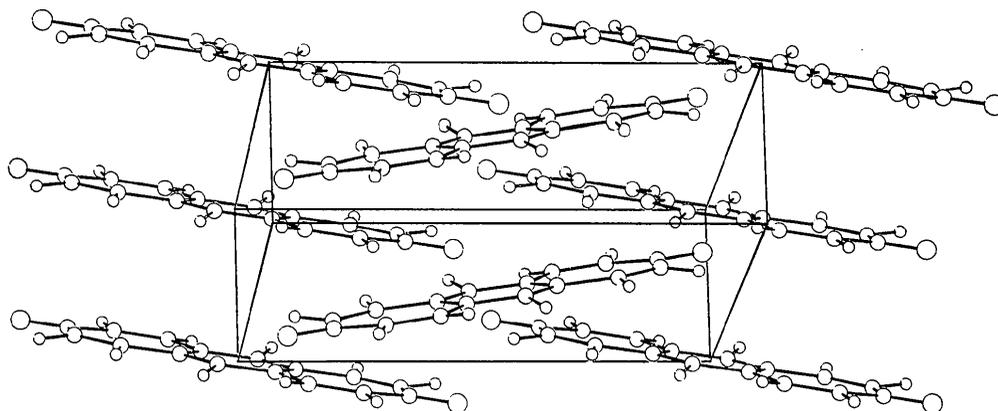


Fig. 1. Vue en perspective de la maille de la benzoditropone.

celles de la simple liaison dans le butadiène: 1,463 Å (Kuchitsu, Fukuyama & Morino, 1968).

Malgré l'alternance des longueurs des liaisons C-C, le cycle troponique possède une bonne planéité. La

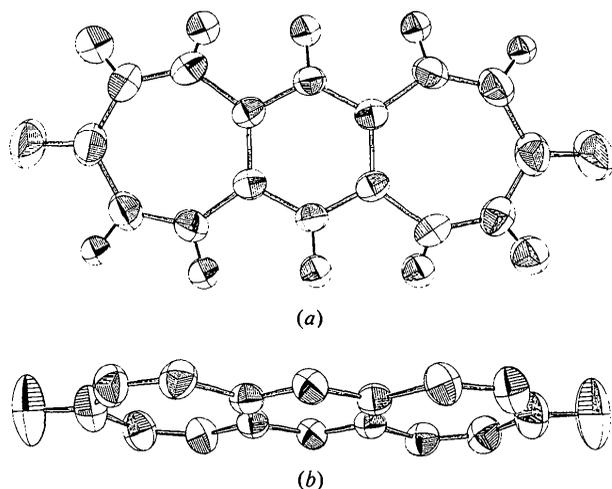


Fig. 3. Ellipsoïdes d'agitation thermique au seuil de probabilité de 50% (a) vues dans le plan de la molécule, (b) vues selon une direction proche du plan de la molécule, les atomes d'hydrogène étant omis pour clarifier la figure.

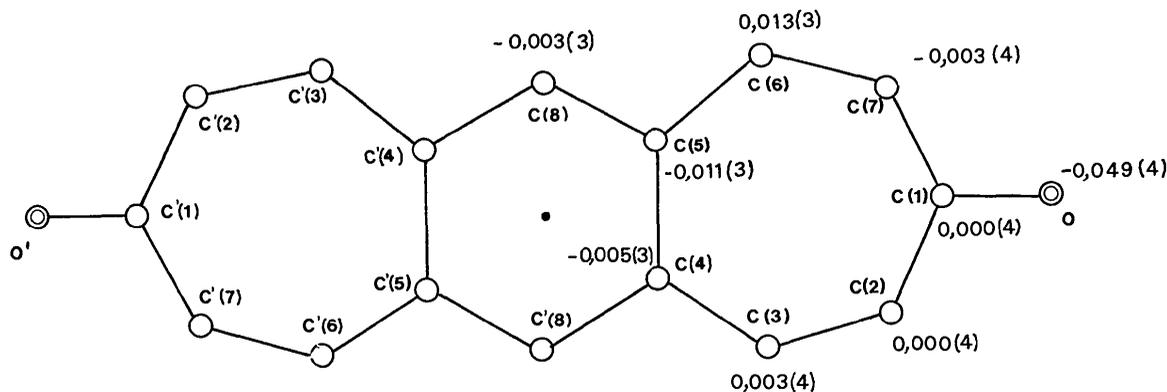


Fig. 4. Écarts au plan moyen de la molécule. Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

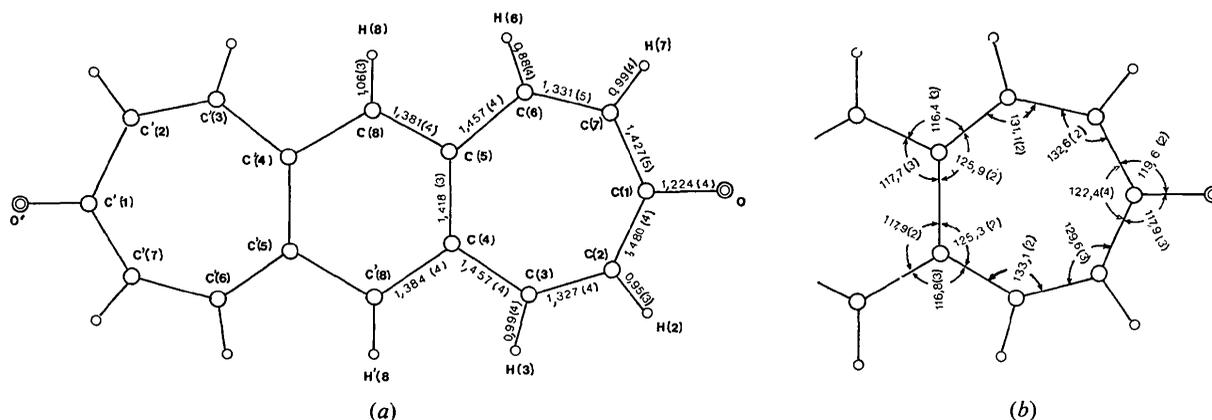


Fig. 5. (a) Distances interatomiques intramoléculaires (Å). (b) Angles entre les liaisons (°). Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

Fig. 6 donne les écarts au plan défini par les atomes C(2)-C(3)-C(6)-C(7) ainsi que les angles  $\alpha$  et  $\beta$  définis respectivement par les plans des atomes C(1)-C(2)-C(7) et C(3)-C(4)-C(5)-C(6). Pour un intervalle de confiance de  $3\sigma$ , les valeurs des écarts des atomes C(4) et C(5) sont significatives. Il en est donc de même pour la valeur de l'angle  $\beta$ . Par contre, la valeur de l'angle  $\alpha$  est trop faible pour justifier la forme chaise du cycle troponique.

Le Tableau 4 rassemble les valeurs des angles  $\alpha$  et  $\beta$  caractérisant la planéité du cycle troponique pour la tropolone, la benzo-4,5 tropone et la benzoditropone. Cette dernière est, avec la tropolone, celle qui présente la déformation la plus faible.

Tableau 4. Comparaison de la planéité de cycles troponiques

Composé	Angles (°)		Référence
	$\alpha$	$\beta$	
Tropolone	2,4	1,2	(1)
Benzo-4,5 tropone (II)	3,6	3,7	(2) (3)
Dibenzo[ <i>b, f</i> ]tropone	36,9	20,0	(4)
Benzoditropone (III)	0,6	-1,2	(5)

Références: (1) Shimanouchi & Sasada (1973). (2) Hata, Shimanouchi & Sasada (1969). (3) Iyata, Shimanouchi & Sasada (1973). (4) Shimanouchi, Hata & Sasada (1968). (5) Le présent travail.

Les distances interatomiques dans les cycles tropo- niques des composés précédents sont données dans le Tableau 5. La tropolone possède la liaison C-O la plus longue et une alternance des liaisons C-C moins marquée. Au contraire, la benzoditropone semble pos- séder une délocalisation électronique moins étendue que ses homologues les plus proches, l'alternance des longueurs des liaisons C-C y étant plus prononcée.

Les résultats des études spectrométriques permet- tent de recouper les conclusions de l'étude structurale. Ainsi en infrarouge la benzoditropone (III) étudiée en suspension dans le Nujol indique des fréquences  $\nu\text{C}=\text{O}$  ( $1586\text{ cm}^{-1}$ ) et  $\nu\text{C}=\text{C}$  ( $1633\text{ cm}^{-1}$ ) très proches de celles obtenues pour la benzo-4,5 tropone:  $1590$  et  $1624\text{ cm}^{-1}$ . Ces valeurs indiquent à la fois un carbonyle for- tement polarisé et une délocalisation électronique res- treinte dans le cycle heptagonal si l'on se réfère aux valeurs des fréquences  $\nu\text{C}=\text{C}$  ( $1600$  et  $1580\text{ cm}^{-1}$ ) de l'ion benzotropylium (Srivastava & Dev, 1972). En RMN il a été établi (Bertelli *et al.*, 1969) que la conver- gence des valeurs des constantes de couplage des pro- tons vicinaux était l'indice d'une délocalisation élec- tronique importante dans le cycle troponique. Or pour la benzoditropone (III), on mesure une constante de couplage de  $12\text{ Hz}$ . C'est aussi la valeur de la constante de couplage des protons analogues dans la tropone et la benzo-4,5 tropone.

De tous ces composés, la tropolone possède le ca- ractère aromatique le plus marqué. La délocalisation électronique dans les cycles troponiques de la benzodi- tropone (III) doit être au moins aussi restreinte que dans le tropone (I) et la benzo-4,5 tropone (II).

### Références

### Références

- BADGER, G. M. (1969). *Aromatic Character and Aromaticity*. Cambridge Univ. Press.  
 BARROW, M. J., MILLS, O. S. & FILIPPINI, G. (1973). *Chem. Commun.* pp. 66-67.  
 BARTELL, L. S., ROTH, E. A., HOLLOWELL, C. D., KUCHIT- SU, K. & YOUNG, J. E. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 2683-2686.

- BERTELLI, D. J. & ANDREWS, T. G. (1969). *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5280-5286.  
 BERTELLI, D. J., ANDREWS, T. G. & CREWS, P. O. (1969). *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5286-5296.  
 DECLERCO, J. P., GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1973). *Acta Cryst. A* **29**, 231-234.  
 DEWAR, M. J. S. & TRINAJSTIC, N. (1970). *Croat. Chem. Acta*, **42**, 1-12.  
 EMSLEY, J. W. & LINDON, J. C. (1973). *Mol. Phys.* **25**, 641-647.  
 FÖHLISCH, B. & WIDMANN, E. (1969). *Z. Naturforsch.* **24**, 464-465.  
 FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412-415.  
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst. A* **27**, 368-376.  
 GRANT, D. F., KILLEAN, R. C. G. & LAWRENCE, J. L. (1969). *Acta Cryst. B* **25**, 374-376.  
 HATA, T., SHIMANOUCI, H. & SASADA, Y. (1969). *Tetra- hedron Lett.* **9**, 753-754.  
 IBATA, K., SHIMANOUCI, H. & SASADA, Y. (1973). *Chem. Lett.* pp. 269-272.  
 JACKSON, W., HUNG, T. S. & HOPKINS, H. P. (1971). *J. Chem. Thermodyn.* **3**, 347-353.

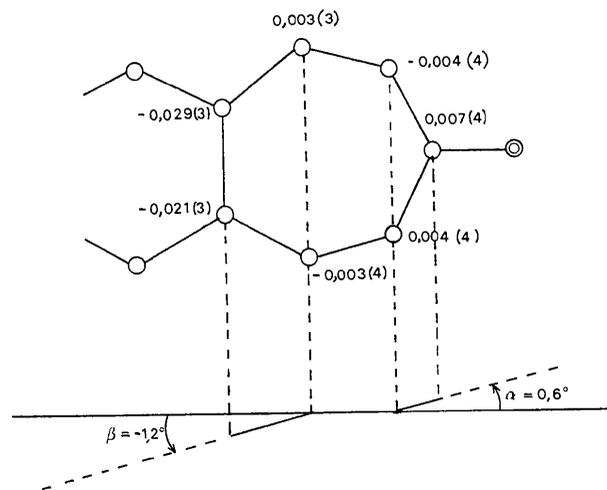


Fig. 6. Forme du cycle troponique. Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

Tableau 5. Comparaison des distances interatomiques dans différents cycles troponiques

	Tropolone	Tropone(I)*	Benzo-4,5 tropone(II)		Benzoditropone(III)
C(1)-C(2)	1,454	1,459; 1,450	1,484	1,446†	1,480
C(2)-C(3)	1,379	1,358; 1,362	1,381	1,35†	1,327
C(3)-C(4)	1,393	1,430; 1,432	1,480	1,45†	1,457
C(4)-C(5)	1,341	1,347; 1,327	1,389		1,418
C(5)-C(6)	1,410	1,415; 1,435	1,495	1,45†	1,457
C(6)-C(7)	1,373	1,365; 1,348	1,375	1,35†	1,331
C(1)-C(7)	1,410	1,449; 1,434	1,438	1,446†	1,427
C(1)-O(1)	1,261	1,259; 1,257	1,244	1,228	1,224
Référence	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)

Références: (1) Shimanouchi & Sasada (1973). (2) Barrow, Mills & Filippini (1973). (3) Hata, Shimanouchi & Sasada (1969). (4) Ibata, Shimanouchi & Sasada (1973). (5) Le présent travail.

\* Valeurs concernant deux molécules indépendantes du points de vue cristallographique.

† Valeurs moyennes des liaisons analogues dans le cycle.

- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635–651.
- KUCHITSU, K., FUKUYAMA, T. & MORINO, Y. (1968). *J. Mol. Struct.* **1**, 463–479.
- LLOYD, D. (1966). *Carbocyclic Non-Benzenoid Aromatic Compounds*, p. 117. Amsterdam: Elsevier.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
- NORRIS, C. L., BENSON, R. C., PEAK, P. & FLYGARE, W. H. (1973). *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 2766–2772.
- OGASAWARA, M., IJIMA, T. & KIMURA, M. (1972). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 3277–3282.
- PREWITT, C. T. (1962). *SFLS-5, A Fortran Crystallographic Least-squares Program*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- SASADA, Y. & NITTA, I. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 205–214.
- SHIMANOUCI, H., HATA, T. & SASADA, Y. (1968). *Tetrahedron Lett.* **32**, 3573–3574.
- SHIMANOUCI, H. & SASADA, Y. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 81–90.
- SHONO, R. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 42–47.
- SOYER, N. & KERFANTO, M. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **275**, 901–904.
- SRIVASTAVA, K. C. & DEV, S. (1972). *Tetrahedron*, **28**, 1083–1091.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*. New York: Macmillan.
- SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Spec. Publ. No. 18, pp. 514s–523s. London: The Chemical Society.
- TRÆTTEBERG, M. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 1724–1726.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 175

## $\text{Cr}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ : une Structure à Anions Complexes $(\text{Cr}_2\text{O}_{10})^{14-}$

PAR GEORGES MEUNIER

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France*

BERNAND FRIT

*Laboratoire de Chimie Structurale, U.E.R. des Sciences, 123, rue Albert Thomas, 87100 Limoges, France*

ET JEAN GALY

*Laboratoire de Chimie de Coordination, B.P. 4142, 31030 Toulouse Cedex, France*

(Reçu le 12 mai 1975, accepté le 30 mai 1975)

The crystal structure of  $\text{Cr}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  has been determined from three-dimensional single-crystal X-ray data. Two  $\text{Cr}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  units crystallize in a monoclinic unit cell of space group  $P2_1/c$  and dimensions  $a = 7.016$ ,  $b = 7.545$ ,  $c = 9.728$  Å, and  $\beta = 99.69^\circ$ . The structure is characterized by  $(\text{Cr}_2\text{O}_{10})^{14-}$  anions, formed by two octahedra sharing an edge and such units are connected to tellurium (+IV) atoms and  $(\text{Te}_2\text{O})^{6+}$  groups. Tellurium (+IV) atoms with their stereochemically active lone pairs have oxygen coordination [3] [Te(1)] and [3 + 1] [Te(2)].  $\text{Al}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  is isostructural with  $\text{Cr}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ . These results correct the compositions previously given for two phases reported in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{TeO}_2$  systems.

Dans un mémoire antérieur Frit & Hagenmuller (1970) étudiant les systèmes binaires  $\text{M}_2\text{O}_3$ - $\text{TeO}_2$  (M = Al, Cr, In) ont signalé l'existence de trois tellurites inédits de formule  $\text{M}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ . Les solides obtenus après fusion des composés  $\text{Al}_2\text{Te}_3\text{O}_9$  et  $\text{Cr}_2\text{Te}_3\text{O}_9$  étant vitreux, aucun cristal permettant une étude structurale fine n'avait pu être isolé; la similitude du spectre X de poudre de ces deux phases et leur miscibilité en phase solide à 600°C indiquaient cependant un isomorphisme très probable. Le composé  $\text{In}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ , de structure différente, cristallise dans le système orthorhombique. Ce dernier résultat devait être confirmé ultérieurement par Redman, Binnie & Mallio (1971).

Dans le cadre de nos études sur les composés oxygénés du tellure(+IV) (Meunier, 1974; Meunier & Galy, 1971, 1973; Galy & Meunier, 1971; Meunier,

Darriet & Galy, 1972, 1973; Galy, Meunier, Anderson & Åström, 1975) la détermination de la structure cristalline d'un composé tel que  $\text{Cr}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ , comportant un élément de transition au degré d'oxydation +III, s'avérait importante, notamment pour l'établissement d'une classification structurale.

### Obtention de monocristaux – étude radiocristallographique

Des monocristaux bien formés de la phase contenant le chrome ont été obtenus par une méthode de transport. L'agent de transport est le tétrachlorure de tellure  $\text{TeCl}_4$ .

Un tube en vycor contenant 500 mg environ d'un mélange intime de sesquioxyde de chrome et de bi-