

- BROWN, I. D. & SHANNON, R. D. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 266–282.
- CHING, J. C. & SCHLEMPER, E. O. (1975). *Inorg. Chem.* **14**, 2470–2474.
- DICKENS, B., PRINCE, E., SCHROEDER, L. W. & JORDAN, T. H. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1470–1473.
- ELLISON, R. D. & LEVY, H. A. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 260–268.
- FAIR, C. K. & SCHLEMPER, E. O. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1337–1341.
- GAVEL, D. & SCHLEMPER, E. O. (1977). Unpublished work.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- KOSTANSEK, E. C. & BUSING, W. R. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2454–2459.
- KVICK, Å., KOETZLE, T. F., THOMAS, R. & TAKUSAGAWA, F. (1974). *J. Chem. Phys.* **60**, 3866–3877.
- LEHMANN, M. S., LARSEN, F. K., PAULSEN, F. R., CHRISTENSEN, A. N. & RASMUSSEN, S. E. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 1662–1670.
- LUNDGREN, J. O. & TELLGREN, R. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1937–1947.
- MURMANN, R. K. (1957). *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 521–526.
- MURMANN, R. K. (1962). *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1349–1355.
- SABINE, T. M., COX, G. W. & CRAVEN, B. M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 987–993.
- SCHLEMPER, E. O. & FAIR, C. K. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2482–2489.
- SCHLEMPER, E. O., HAMILTON, W. C. & LAPLACA, S. J. (1971). *J. Chem. Phys.* **54**, 3990–4000.
- SCHROEDER, L. W., PRINCE, E. & DICKENS, B. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 9–12.
- WILLIAMS, J. & PETERSON, S. W. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, S113.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 442–445

Composés Organométalliques à Cycle Moyen.

VII.* Structure Cristalline et Moléculaire de la Diméthyl-6,6 Germa-6 Cycloundécane à -40°C

PAR ALFRÉDA FAUCHER ET PIERRE MAZEROLLES

Laboratoire des Organométalliques (FLOS), Université Paul-Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse-CEDEX, France

ET JOËL JAUD ET JEAN GALY

Service de Cristallographie, Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, BP 4142, 31030 Toulouse-CEDEX, France

(Reçu le 12 juillet 1977, accepté le 23 septembre 1977)

The structure of 6,6-dimethyl-6-germacycloundecanone has been determined by single-crystal X-ray techniques at -40°C . The compound crystallizes in space group $P2_1/n$ with $Z = 4$, $a = 9.662$ (2), $b = 15.602$ (2), $c = 9.768$ (2) Å, $\beta = 117.65$ (2) $^{\circ}$. The structure was solved by the Patterson method from diffractometer data. The least-squares refinement yielded an R of 3.2%. There is a tetrahedral coordination around the Ge atom with two methyl groups and a bidentate chain $(\text{CH}_2)_4\text{-CO-}(\text{CH}_2)_2$, giving rise to a ring $[\text{GeC}_{10}]$.

Les composés cycliques de taille moyenne (8 à 13 chaînons) sont caractérisés par une structure compacte. La gêne stérique importante qui en résulte conduit la molécule à adopter des conformations particulières. Aucune détermination structurale par rayons X n'a été réalisée à notre connaissance dans la série des cyclanones de taille moyenne. Une approche structurale de ces cétones par étude en chromatographie en phase vapeur (Ledaal, 1967) et par effet de solvant en RMN

(Ledaal, 1968) indique cependant une orientation préférentielle du groupement carbonyle vers l'intérieur de la molécule. Plus récemment, une analyse conformationnelle par RMN à température variable a conduit Anet, Jacques, Henrichs, Cheng, Krane & Wong (1974) à proposer des conformations différentes (bateau-chaise et bateau-chaise-bateau) de celles du type 'couronne' généralement admises.

Une interaction entre l'oxygène du groupement carbonyle et l'hétéroatome, Si ou Ge, ayant été mise en évidence par spectroscopie photoélectronique (Guimon,

* Partie VI: Mazerolles & Faucher (1973).

Pfister-Guillouzo, Faucher, Mazerolles & Limouzin, 1977) et spectrométrie de masse (Duboudin, Bourgeois, Faucher & Mazerolles, 1977) dans des hétérocyclanones de taille moyenne, il était intéressant d'effectuer la détermination structurale par rayons X d'une de ces cétones.

Comme pour les composés isologues du carbone, ces sila- et germacyclanones sont des liquides ou des solides à point de fusion peu élevé, donnant des cristaux mâclés à partir de solutions organiques. En particulier, il ne nous a pas été possible d'obtenir des monocristaux utilisables de diméthyl-6,6 sila-6 cycloundécane, composé pour lequel les interactions transannulaires apparaissent les plus importantes. Toutefois, la diméthyl-6,6 germa-6 cycloundécane isologue (Mazerolles & Faucher, 1973) a pu être obtenue sous

forme de monocristaux ($F = 33-34^\circ\text{C}$) par sublimation lente (deux semaines) sous vide (0,1 mm Hg) dans un tube (50 x 1 cm) dont les extrémités étaient respectivement à $+40^\circ\text{C}$ et -20°C .

Analyse radiocristallographique, détermination de la structure

Le composé étudié présente un point de fusion proche de la température ambiante. Aussi le monocristal isolé a-t-il été monté directement sur diffractomètre automatique et placé dans un jet d'azote froid. L'étude radiocristallographique a été conduite entièrement pour une température du cristal régulée à $-40 (\pm 1)^\circ\text{C}$, pour la radiation $\text{Cu } K\alpha$, à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-4.

Le cristal se présente sous la forme d'un bloc transparent assimilable à une sphère de rayon 0,03 cm.

L'ensemble des conditions de mesure et les résultats expérimentaux sont résumés dans le Tableau 1. Les méthodes présidant au choix des conditions d'enregistrement figurent dans une précédente publication (Mosset, Bonnet & Galy, 1977).

La structure a été déterminée par déconvolution de la fonction de Patterson et séries de Fourier. Les facteurs de diffusion des atomes ont été extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). L'affinement a été conduit de la manière suivante:

- affinement avec agitation thermique isotrope sur l'atome de germanium, $R = 0,33$;
- localisation des atomes de carbone sur séries de Fourier;
- affinement avec agitation thermique isotrope sur l'atome de germanium et les atomes de carbone, $R = 0,087$;
- affinement avec ellipsoïdes de vibration sur les mêmes atomes, $R = 0,064$;

Tableau 1. Conditions de mesure et résultats expérimentaux

1. Données physiques et cristallographiques		
Formule: $\text{GeC}_{12}\text{OH}_{24}$	$M_r = 257$	
Système cristallin: monoclinique	Groupe spatial: $P2_1/n$	
$a = 9,662 (2) \text{ \AA}$	$V = 1304 \text{ \AA}^3$	
$b = 15,602 (2)$	$Z = 4$	
$c = 9,768 (2)$	$F(000) = 136$	
$\beta = 117,65 (2)^\circ$		
ρ_{exp} : non mesurée	$\rho_x = 1,26 \text{ g cm}^{-3}$	
Coefficient d'absorption: $\mu(\lambda\text{Cu}) = 28,4 \text{ cm}^{-1}$		
Morphologie: bloc transparent assimilable à une sphère de rayon 0,003 cm		
2. Conditions d'enregistrement		
Température: -40°C		
Radiation: $\text{Cu } K\alpha$		
Monochromatisation: graphite orienté		
Distance cristal-détecteur: 207 mm		
Fenêtre du détecteur: hauteur = 4 mm, largeur = $(3 + 0,75 \text{ tg } \theta)$ mm		
Angle de 'take-off': $3,5^\circ$		
Mode de balayage: $\theta-2\theta$		
Angle de Bragg maximum: 78°		
Amplitude de balayage: $(0,8 + 0,147 \text{ tg } \theta)^\circ$		
Valeurs déterminant la vitesse de balayage: $\sigma_{\text{pre}} = 0,4$,*		
$\sigma = 0,020$,* $V_{\text{pre}} = 1^\circ \text{ min}^{-1}$ en θ ,* $T_{\text{max}} = 80\text{s}$ *		
	Contrôle d'intensité	Contrôle d'orientation
Réflexions choisies	0, 10, 3, 140, 242	004, 0, 18, 0, 400
Périodicité	Toutes les heures d'irradiation	Toutes les 100 taches
3. Conditions d'affinement		
Nombre de réflexions pour affinement des paramètres réticulaires: 25		
Nombre de réflexions enregistrées: 3124		
Nombre de réflexions indépendantes: 3018		
Nombre de réflexions utilisées: 2292		
Nombre de variables affinées: 128		
Facteurs de reliabilité:		
$R = \sum k F_o - F_c / \sum k F_o = 0,032$		
$R_w = [\sum w^2(k F_o - F_c)^2 / \sum w^2k^2F_o^2]^{1/2} = 0,042$		

* Valeurs déterminées expérimentalement.

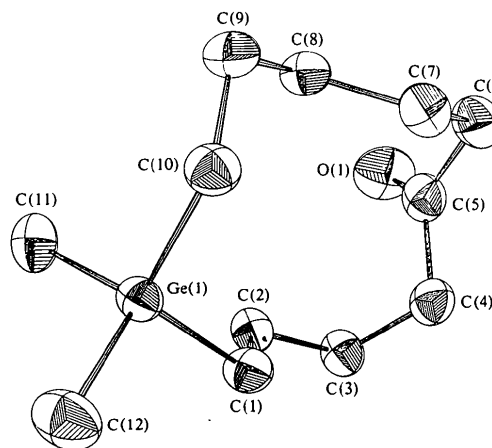


Fig. 1. Vue perspective (ORTEP) de la molécule.

– localisation des atomes d'hydrogène par série de Fourier différence;

– cycle d'affinement sur les atomes d'hydrogène afin de préciser leurs positions et de déterminer leurs coefficients d'agitation thermique isotrope;

– affinement avec agitation thermique anisotrope sur tous les atomes, la contribution des atomes d'hydrogène étant simplement introduite dans le calcul, $R = 0,032$.*

Description de la structure et discussion

Le Tableau 2 rassemble les coordonnées atomiques des atomes de germanium et de carbone; les positions des atomes d'hydrogène et leurs agitations thermiques isotropes sont indiquées dans le Tableau 3.

Les distances et angles interatomiques avec écarts types sont donnés dans les Tableaux 4 et 5.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33048: 9 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 atomiques (Ge,C,O)

	x	y	z
Ge(1)	0,1925 (1)	0,1114 (1)	0,3865 (1)
C(1)	0,3231 (3)	0,0663 (2)	0,2974 (3)
C(2)	0,2488 (4)	0,0626 (2)	0,1206 (3)
C(3)	0,3681 (4)	0,0608 (2)	0,0580 (3)
C(4)	0,4603 (4)	0,1444 (2)	0,0882 (4)
C(5)	0,3620 (4)	0,2212 (2)	0,0058 (4)
C(6)	0,4006 (4)	0,3061 (2)	0,0886 (4)
C(7)	0,3659 (4)	0,3089 (2)	0,2274 (4)
C(8)	0,1930 (3)	0,2979 (2)	0,1823 (4)
C(9)	0,1553 (3)	0,3011 (2)	0,3187 (4)
C(10)	0,2371 (4)	0,2328 (2)	0,4429 (3)
C(11)	-0,0280 (4)	0,0934 (2)	0,2431 (4)
C(12)	0,2508 (4)	0,0509 (2)	0,5805 (4)
O(1)	0,2570 (3)	0,2152 (2)	-0,1246 (3)

Tableau 3. Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène

	x	y	z	B_i (Å ²)		x	y	z	B_i (Å ²)
H(11)	0,358	0,006	0,340	3,9	H(18)	0,155	0,240	0,126	3,6
H(21)	0,417	0,104	0,336	3,4	H(28)	0,133	0,345	0,108	4,4
H(12)	0,179	0,112	0,072	3,2	H(19)	0,043	0,296	0,281	3,9
H(22)	0,180	0,007	0,082	3,6	H(29)	0,189	0,362	0,368	3,8
H(13)	0,310	0,051	-0,059	4,2	H(110)	0,210	0,242	0,526	4,4
H(23)	0,443	0,009	0,105	3,8	H(210)	0,353	0,240	0,484	3,3
H(14)	0,541	0,137	0,053	4,4	H(111)	-0,095	0,125	0,275	4,1
H(24)	0,516	0,157	0,202	3,9	H(211)	-0,049	0,029	0,256	4,1
H(16)	0,337	0,351	0,016	4,3	H(311)	-0,054	0,111	0,135	4,9
H(26)	0,518	0,318	0,129	4,3	H(112)	0,171	0,064	0,615	5,3
H(17)	0,403	0,368	0,282	4,4	H(212)	0,340	0,071	0,674	5,1
H(27)	0,425	0,262	0,299	4,3	H(312)	-0,252	-0,010	0,563	5,3

Une vue en perspective de la molécule $\text{Ge}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{CO}$ est représentée sur la Fig. 1. Le germanium au centre d'un tétraèdre de carbone, hybridation sp^3 , est lié à deux groupes méthyle $-\text{C}(11)\text{H}_3$ et $-\text{C}(12)\text{H}_3$, les deux autres carbones C(1) et C(10) constituant les extrémités d'une chaîne $(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-(\text{CH}_2)_5$. Ainsi que le montre l'analyse des Tableaux 4 et 5, les atomes de carbone présentent une hybridation sp^3 à l'exception du carbone C(5) du groupement cétonique hybridé sp^2 . La cohésion du

Tableau 4. Distances interatomiques (Å)

Ge(1)–C(10)	1,967 (3)	C(3)–H(23)	1,04
Ge(1)–C(11)	1,954 (3)	C(4)–H(14)	0,99
Ge(1)–C(12)	1,953 (3)	C(4)–H(24)	1,01
Ge(1)–C(1)	1,966 (3)	C(6)–H(16)	0,98
C(1)–C(2)	1,534 (4)	C(6)–H(26)	1,03
C(2)–C(3)	1,536 (4)	C(7)–H(17)	0,99
C(3)–C(4)	1,530 (4)	C(7)–H(27)	1,04
C(4)–C(5)	1,511 (4)	C(8)–H(18)	1,03
C(5)–C(6)	1,508 (5)	C(8)–H(28)	1,00
C(6)–C(7)	1,542 (5)	C(9)–H(19)	0,98
C(7)–C(8)	1,528 (4)	C(9)–H(29)	1,05
C(8)–C(9)	1,537 (4)	C(10)–H(110)	0,97
C(9)–C(10)	1,532 (4)	C(10)–H(210)	1,00
C(5)–O(1)	1,209 (4)	C(11)–H(111)	0,97
C(1)–H(11)	1,00	C(11)–H(211)	1,03
C(1)–H(21)	1,02	C(11)–H(311)	1,00
C(2)–H(12)	0,99	C(12)–H(112)	0,99
C(2)–H(22)	1,05	C(12)–H(212)	0,99
C(3)–H(13)	1,02	C(12)–H(312)	0,97

Tableau 5. Angles interatomiques (°)

Ge(1)–C(1)–C(2)	116,81 (21)	C(9)–C(10)–Ge(1)	119,00 (20)
C(1)–C(2)–C(3)	113,82 (25)	C(1)–Ge(1)–C(11)	109,96 (13)
C(2)–C(3)–C(4)	112,63 (24)	C(1)–Ge(1)–C(10)	111,57 (12)
C(3)–C(4)–C(5)	114,15 (28)	C(1)–Ge(1)–C(12)	107,53 (13)
C(4)–C(5)–C(6)	118,34 (29)	C(10)–Ge(1)–C(11)	111,34 (14)
C(5)–C(6)–C(7)	113,39 (25)	C(10)–Ge(1)–C(12)	105,53 (13)
C(6)–C(7)–C(8)	113,48 (27)	C(11)–Ge(1)–C(12)	110,74 (15)
C(7)–C(8)–C(9)	114,45 (26)	C(4)–C(5)–O(1)	120,89 (33)
C(8)–C(9)–C(10)	114,95 (24)	C(6)–C(5)–O(1)	120,75 (33)

réseau cristallin est assurée par des forces de van der Waals.

L'étude structurale de la diméthyl-6,6 germa-6 cyclo-undécane, réalisée à -40°C , montre une conformation chaise-bateau-chaise (pour la chaîne à 4 CH_2) et chaise-bateau-chaise-bateau (pour la chaîne à 5 CH_2) à partir de l'atome de germanium.

Le groupement carbonyle est sensiblement perpendiculaire au plan moyen passant par l'hétéroatome et le carbone sp^2 . Il faut noter que dans le cristal, la distance Ge—O ne permet pas de rendre compte des effets trans-annulaires observés (Guimon *et al.*, 1977; Duboudin *et al.*, 1977). Il est donc probable que la molécule étudiée a une conformation différente en phase vapeur et à l'état cristallin.

Le CNRS, la DGRST et la DESR ont apporté leur aide matérielle à la réalisation de ce travail.

Références

- ANET, F. A. L., JACQUES, M. ST, HENRICHS, P. M., CHENG, A. K., KRANE, J. & WONG, L. (1974). *Tetrahedron*, **30**, 1629–1637.
- DUBOUDIN, F., BOURGEOIS, G., FAUCHER, A. & MAZEROLLES, P. (1977). *J. Organomet. Chem.* **133**, 29–36.
- GUIMON, C., PFISTER-GUILLOUZO, G., FAUCHER, A., MAZEROLLES, P. & LIMOUZIN, Y. (1977). *J. Organomet. Chem.* **131**, 365–370.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- LEDAAL, T. (1967). *Tetrahedron Lett.* pp. 4397–4402.
- LEDAAL, T. (1968). *Tetrahedron Lett.* pp. 651–656.
- MAZEROLLES, P. & FAUCHER, A. (1973). *J. Organomet. Chem.* **63**, 195–203.
- MOSSET, A., BONNET, J. J. & GALY, J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2639–2644.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 445–450

The Crystal and Molecular Structure of Toxisterol₂-D Epoxide, C₂₈H₄₄O₂

BY PETER F. LINDLEY AND MUDHAFAR M. MAHMOUD

Department of Crystallography, Birkbeck College, University of London, Malet Street, London WC1E 7HX, England

(Received 21 June 1977; accepted 17 July 1977)

Crystals of toxisterol₂-D epoxide are monoclinic, space group $P2_1$, with $a = 14.967$ (6), $b = 7.096$ (3), $c = 12.652$ (5) Å, $\beta = 99.35$ (2) $^{\circ}$. The structure has been refined to a residual of 0.067 for 1427 independent significant reflections measured on an automated four-circle diffractometer. In the compound, which is derived from ergosterol, ring *A* adopts a boat conformation in which the atoms defining the bow and stern, C(3) and C(10), are bridged by an O atom. Ring *B* is cleaved at the C(9)—C(10) bond and the second O atom forms an epoxide ring across the C(7) and C(8) positions. The geometry of the remainder of the molecule is similar to that found in other sterol structures.

Introduction

Photolysis of ergosterol (I) in ethanol and chromatography yield a number of products (Barton *et al.*, 1975; Carlisle & Lindley, 1976) including two toxisterol₂ ethers, D and E (Barton, Barrett, Russell, Lindley & Mahmoud, 1976). On the basis of chemical and spectroscopic evidence structure (II) was proposed for the two ethers.

The present paper reports the complete details of the crystal structure analysis of toxisterol₂-D epoxide (III). This structure enables configurations (IV) and (V) to be assigned to toxisterols₂-D and -E respectively.

Experimental

The compound was supplied by Professor Sir Derek Barton, FRS, and Dr A. G. M. Barrett of Imperial College, University of London, in the form of colourless prismatic crystals. A crystal fragment of dimensions $0.09 \times 0.48 \times 0.11$ mm parallel to a , b and c respectively was mounted along the b axis and used for the X-ray measurements. Preliminary unit-cell dimensions and space-group information were obtained from precession photographs taken with Cu radiation. Accurate cell dimensions were obtained by least-squares refinement of the θ values of the Cu $K\alpha_1$