

Tableau 5 (suite)

H	K	L	F(OBS)	F(CALC)	H	K	L	F(OBS)	F(CALC)	H	K	L	F(OBS)	F(CALC)	H	K	L	F(OBS)	F(CALC)
03 10 -05	8.42	3.14			03 05 -11	18.53	-21.57			04 01 -02	23.54	22.77			04 08 -05	15.28	15.03		
03 11 -05	13.38	-14.89			04 00 00	68.03	68.26			04 02 -02	44.19	48.56			04 09 -05	17.82	19.31		
03 00 -06	13.92	29.62			04 01 00	44.12	45.92			04 03 -02	43.25	48.06			04 10 -05	21.44	-22.80		
03 01 -06	6.15	-4.30			04 02 00	6.30	-1.06			04 04 -02	19.77	-18.68			04 12 -05	11.95	-12.60		
03 02 -06	6.28	-2.72			04 03 00	34.34	31.53			04 05 -02	6.37	-0.85			04 00 -06	73.39	-65.49		
03 03 -06	41.53	37.49			04 04 00	7.10	2.32			04 06 -02	15.64	-16.24			04 01 -06	19.41	-23.04		
03 04 -06	6.78	3.44			04 05 00	7.53	3.70			04 07 -02	7.75	-10.21			04 02 -06	26.00	25.86		
03 05 -06	20.73	-23.13			04 06 00	8.94	-5.42			04 08 -02	17.38	14.72			04 03 -06	11.15	8.92		
03 06 -06	7.54	2.77			04 01 01	10.72	-14.84			04 09 -02	8.98	6.41			04 04 -06	26.22	25.47		
03 07 -06	16.27	-17.85			04 02 01	7.38	8.69			04 10 -02	20.64	-21.31			04 05 -06	8.98	6.95		
03 08 -06	9.36	-9.79			04 03 01	14.77	19.61			04 01 -03	6.23	8.23			04 06 -06	8.33	7.39		
03 09 -06	30.54	27.97			04 04 01	13.54	-8.45			04 02 -03	10.36	-6.92			04 07 -06	8.76	-7.28		
03 10 -06	7.16	-7.25			04 05 01	8.33	-0.15			04 03 -03	5.72	-4.83			04 08 -06	9.20	-6.33		
03 01 -07	41.09	-37.43			04 06 01	16.88	17.55			04 04 -03	14.34	-32.65			04 09 -06	6.49	6.33		
03 02 -07	13.57	14.96			04 07 01	9.12	2.39			04 05 -03	7.60	-10.56			04 10 -06	23.90	-26.04		
03 03 -07	7.60	7.32			04 08 01	12.24	-13.91			04 06 -03	39.19	39.75			04 11 -06	12.17	-8.85		
03 04 -07	24.69	-26.11			04 09 01	8.25	-5.99			04 07 -03	9.34	9.79			04 12 -06	7.67	0.78		
03 05 -07	20.61	20.15			04 01 02	8.33	-6.64			04 00 -04	3.76	1.44			04 02 -07	30.28	29.88		
03 06 -07	37.13	-39.33			04 02 02	8.47	6.37			04 01 -04	54.33	31.65			04 03 -07	8.04	-2.67		
03 07 -07	37.26	39.18			04 03 02	8.62	2.39			04 02 -04	22.02	-23.97			04 04 -07	32.74	-30.64		
03 08 -07	8.04	4.15			04 04 02	22.24	-21.60			04 03 -04	7.67	12.94			04 05 -07	20.35	-23.49		
03 09 -07	8.16	-0.93			04 01 03	11.95	-12.60			04 04 -04	31.15	32.77			04 06 -07	8.98	9.37		
03 10 -07	14.76	18.74			04 02 03	9.27	0.97			04 05 -04	6.52	-6.92			04 07 -07	15.76	17.31		
03 01 -08	8.35	-7.05			04 03 03	9.34	5.55			04 06 -04	7.24	3.14			04 08 -07	8.69	-5.89		
03 02 -08	8.48	5.26			04 04 03	9.41	10.12			04 07 -04	15.21	-17.91			04 09 -07	16.69	-19.56		
03 03 -08	8.48	-3.65			04 05 03	10.86	9.37			04 08 -04	16.01	-13.45			04 10 -07	43.18	-40.34		
03 04 -08	8.35	-4.07			04 06 03	16.15	-15.34			04 09 -04	9.05	-7.91			04 01 -08	42.23	-41.14		
03 05 -08	16.58	-17.03			04 07 03	21.01	23.68			04 10 -04	13.98	12.71			04 02 -08	9.12	14.74		
03 06 -08	7.60	-10.79			04 08 03	25.28	25.36			04 11 -04	10.86	10.55			04 03 -08	9.34	6.84		
03 07 -08	10.24	13.08			04 09 03	12.02	-8.70			04 12 -04	12.17	-14.18			04 04 -08	19.48	17.92		
03 08 -08	22.99	27.88			04 00 04	21.01	23.68			04 01 -05	49.70	47.87			04 05 -08	15.14	19.21		
03 09 -08	8.48	1.93			04 01 -01	25.28	25.36			04 02 -05	26.15	-25.48			04 06 -08	10.79	-17.37		
03 10 -08	27.64	-27.43			04 02 -01	14.12	19.10			04 03 -05	33.83	-34.46			04 07 -08	23.61	-20.66		
03 01 -09	12.56	-6.61			04 03 -01	15.06	18.08			04 04 -05	23.18	22.18			04 08 -08	34.70	-35.65		
03 02 -09	8.48	1.93			04 04 -01	55.42	59.93			04 05 -05	9.27	-9.73			04 09 -10	12.31	-1.94		
03 03 -09	27.64	-27.43			04 05 -01	14.12	19.10			04 06 -05	9.34	-8.20			04 10 -10	12.24	-16.12		
03 04 -09	12.56	-6.61			04 06 -01	7.46	-2.13			04 07 -05	8.25	3.31							
03 05 -09	22.74	-23.82			04 07 -01	20.35	-22.81												
03 06 -09	8.10	-0.83			04 08 -01	12.02	11.45												
03 07 -09	12.37	15.09			04 09 -02	6.95	-4.81												

PENFOLD, B. R. & WHITE, J. C. B. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 130.
 COLLETER, J. C. & GADRET, M. (1966). *C.r. Acad. Sci. Paris*, **262**, 1569.
 COLLETER, J. C. & GADRET, M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 519.

ELLER, G. VON (1955). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **78**, 157.
 KUPFER, A. A. & TSOUCARIS, G. (1964). *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.* **57**, 84.
 TRUTER, M. R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 785.
 WRIGHT, W. B. & KING, G. S. D. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 283.

Acta Cryst. (1968). **B24**, 519

Structure Cristalline de Composés Antituberculeux. II. Structure Cristalline du Bromhydrate d'Éthionamide. Comparaison avec celle du Chlorhydrate d'Éthionamide

PAR J. C. COLLETER ET M. GADRET

Laboratoire de Cristallographie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie et Laboratoire de Cristallographie de la Faculté des Sciences, Bordeaux, France

(Reçu le 29 juin 1967)

Crystals of ethionamide hydrobromide are monoclinic, with space group $P2_1/c$ and lattice parameters $a=9.28$, $b=13.60$, $c=9.87$, $\beta=127^\circ$, containing four molecules in the unit cell. The structure was solved by the heavy atom method. The refinement was carried out by least-squares calculations including anisotropic temperature factors. The final R was 0.10. This structure is made of layers of molecules parallel to the (100) plane; within one layer, the molecules are linked together by hydrogen bonds.

Introduction

Les difficultés rencontrées pour obtenir une hypothèse de départ satisfaisante pour le chlorhydrate d'éthyl-2-

thiocarbamoyl-4-pyridine (ou d'éthionamide) nous ont conduit à préparer le bromhydrate correspondant. Ces deux sels ont des structures isotopes. Nous publions par ailleurs celle du chlorhydrate (Colleter &

Tableau 1. Coordonnées atomiques finales et coefficients d'agitation thermique isotrope

	x/a	y/b	z/c	Coefficient d'agitation thermique isotrope
Br(1)	0,1796	0,2004	-0,2893	
S(2)	0,3019	-0,1234	0,4189	
C(3)	0,2788	-0,1159	0,0541	2,80 Å ²
C(4)	0,3225	-0,0710	0,1906	2,47
C(5)	0,2748	0,0299	0,1790	2,80
C(6)	0,1888	0,0780	0,0346	2,43
N(7)	0,1491	0,0327	-0,0963	2,83
C(8)	0,1863	-0,0656	-0,0936	2,93
C(9)	0,1301	-0,1042	-0,2476	
C(10)	0,3015	-0,0943	-0,2387	
C(11)	0,4140	-0,1259	0,3462	2,37
N(12)	0,5691	-0,1712	0,4172	3,11

Tableau 2. Coefficients d'agitation thermique anisotrope

$$\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$$

	$\beta_{11} \times 10^4$	$\beta_{22} \times 10^4$	$\beta_{33} \times 10^4$	$\beta_{12} \times 10^4$	$\beta_{13} \times 10^4$	$\beta_{23} \times 10^4$
Br	223	43	118	283	991	307
S	176	61	99	221	35	-16
C(9)	319	48	76	293	100	104
C(10)	424	84	203	586	24	62

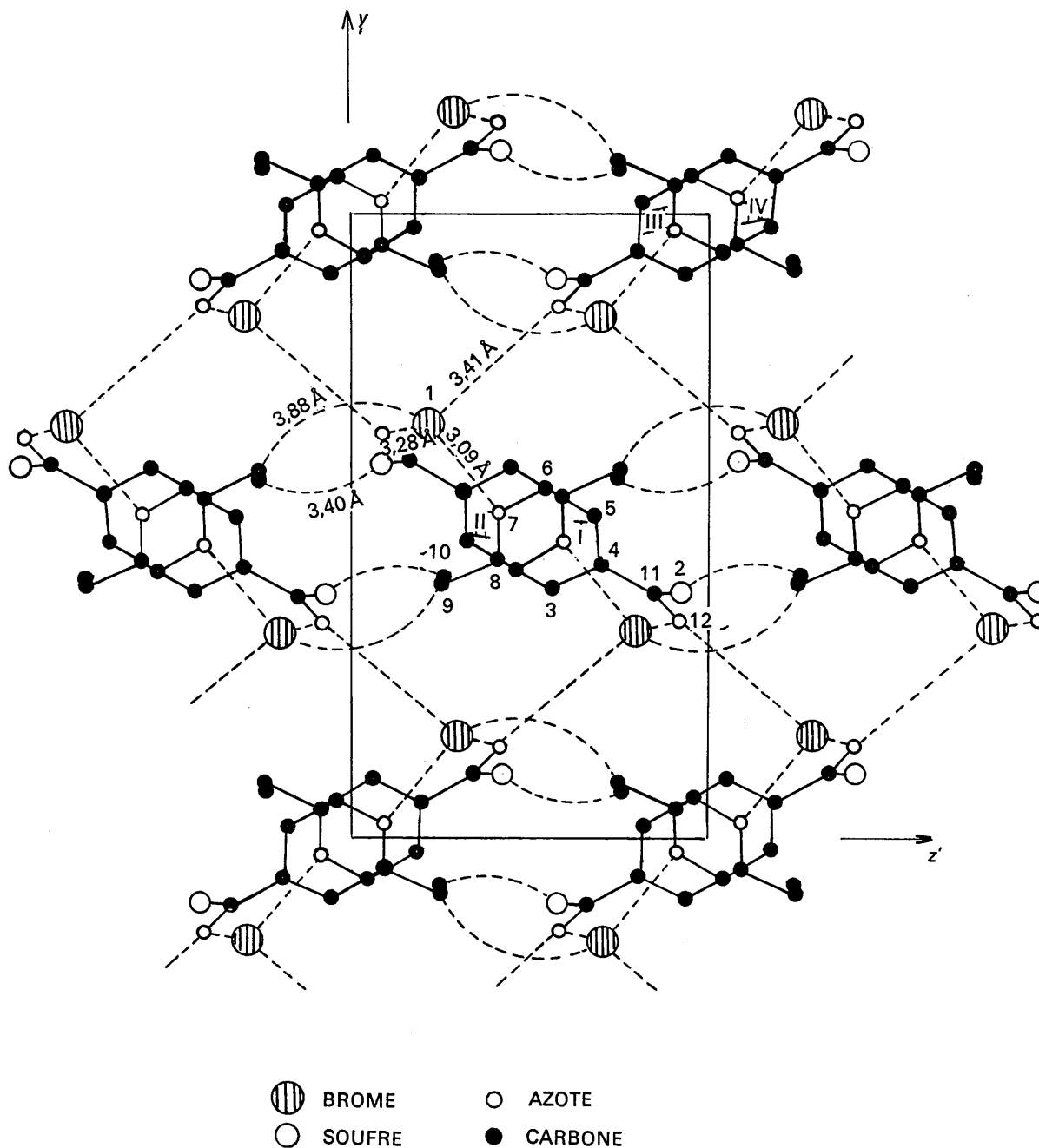


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à la direction a.

Gadret, 1968); le présent article concerne celle du bromhydrate. Sa détermination a non seulement facilité notre travail sur le chlorhydrate d'éthionamide mais nous a de plus permis de faire une intéressante comparaison entre l'organisation de ces deux structures.

Partie expérimentale

La transformation du chlorhydrate d'éthyl-2-thiocarbamoyl-4-pyridine en bromhydrate n'offre aucune difficulté. Il suffit de déplacer la base peu soluble dans l'eau, par alcalinisation, puis de la neutraliser en solution alcoolique par l'acide bromhydrique. Nous avons

ensuite procédé à plusieurs cristallisations successives dans l'éthanol, on obtient finalement des cristaux rouge-orangé de dimensions convenables (0,5 mm sur 3 mm).

Les clichés de diffraction des rayons X de Bragg et de De Jong pour la raie $K\alpha$ du cuivre ont fournis le groupe spatial et la dimension de la maille cristalline.

Données cristallographiques

$$\begin{aligned} a &= 9,28 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 13,60 \pm 0,02 \\ c &= 9,87 \pm 0,02 \\ \beta &= 127^\circ \pm 20' \end{aligned}$$

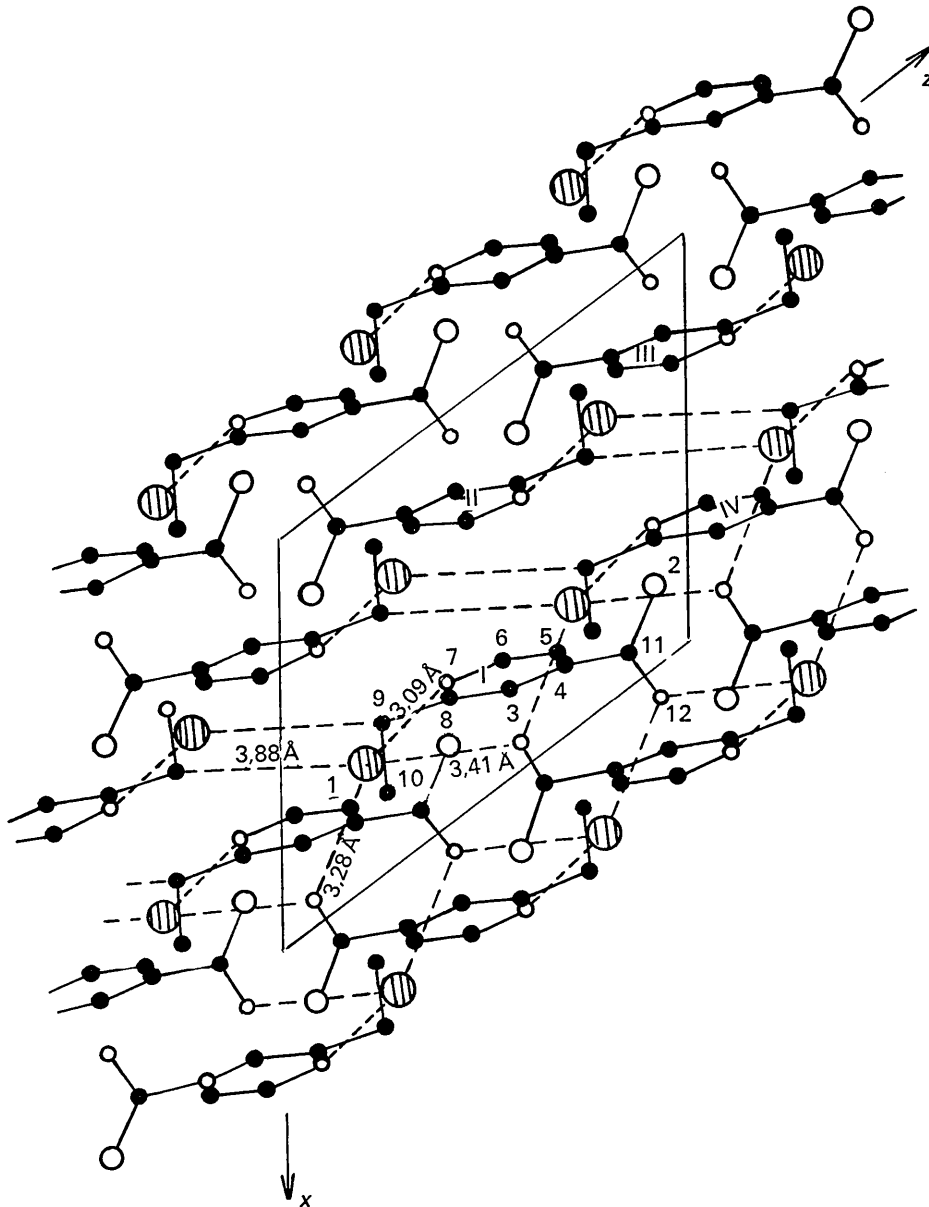


Fig. 2. Projection de la structure parallèlement à la direction b . (Symboles: voir Fig. 1).

Volume de la maille: $V=994,8 \text{ \AA}^3$.

Densité calculée $d=1,65$.

Groupe spatial: $P2_1/c$.

Détermination de la structure

La méthode de l'atome lourd a fourni la structure de départ.

L'affinement après l'introduction de coefficient d'agitation thermique anisotrope pour le brome, le soufre et les deux atomes de carbone de la chaîne éthyle, a conduit à un coefficient de fiabilité final $R=0,10$.

Le Tableau 1 rassemble les positions atomiques correspondantes, et les coefficients d'agitation thermique isotrope. Dans le Tableau 2 figurent les coefficients d'agitation thermique anisotrope de quatre atomes.

Discussion de la structure du bromhydrate d'éthionamide et comparaison avec celle du chlorhydrate d'éthionamide

En raison de la présence des atomes de brome, les longueurs des liaisons sont moins précises que celles que nous avons déterminées dans la structure du chlorhydrate. Nous nous contenterons donc de comparer l'organisation de la structure du bromhydrate à celle du chlorhydrate sans retenir les détails de la configuration moléculaire.

Le plan moyen du cycle et celui du groupe thiocarbamoyl font un angle dièdre plus grand que dans le chlorhydrate d'éthionamide $\varphi=58^\circ 3$. Les équations des deux plans sont les suivantes:

$$x + 0,2792y + 0,2092z - 1,9030 = 0$$

$$x + 3,7899y + 2,3538z - 1,7194 = 0.$$

La différence la plus importante entre les structures du chlorhydrate et du bromhydrate d'éthionamide réside dans la position du groupe $-\text{CH}_3$ terminal de la chaîne éthyle. Dans le cas du chlorhydrate cet atome C(10) se trouvait du même côté que le soufre par rapport au plan moyen du cycle. Au contraire ces deux atomes sont opposés dans le bromhydrate.

L'angle dièdre entre les plans de la chaîne éthyle et du cycle pyridinique, est égal à $82^\circ 24$ dans le bromhydrate, à $85^\circ 55$ dans le chlorhydrate.

Tableau 3. Distances des atomes au plan moyen du cycle

C(3)	0,011 Å
C(4)	0,002
C(5)	-0,006
C(6)	-0,002
N(7)	0,016
C(8)	-0,020
C(9)	-0,027
C(10)	1,473
C(11)	-0,023
N(12)	0,885
Br	1,667
S	-1,290

Liaison 'hydrogène'

Comme dans la structure du chlorhydrate l'atome d'azote pyridinique est fortement lié à l'anion bromure: la longueur de cette liaison $\text{N}^+\text{H}\cdots\text{Br}^-$ ($3,09 \text{ \AA}$) est supérieure à celle de la liaison $\text{N}^+\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ ($2,96 \text{ \AA}$): cette différence correspond à celle des rayons ioniques du brome et du chlore (de l'ordre de $0,15 \text{ \AA}$). L'angle $\text{NH}\cdots\text{Br}$ a valeur 145° .

L'atome d'azote N(12,I) du groupe thiocarbamoyl est situé à $3,28 \text{ \AA}$ de l'anion $\text{Br}(\text{II}+a)$ et à $3,41 \text{ \AA}$ de l'anion $\text{Br}(\text{III}+a-b)$ (Tableau 4). Ces deux liaisons $\text{NH}\cdots\text{Br}$ sont donc différentes, alors que les deux liaisons $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ correspondantes sont sensiblement identiques.

L'atome C(10) terminal de la chaîne éthyle se trouve à $3,40 \text{ \AA}$ de l'atome S(I-c). La somme des rayons de van der Waals est de l'ordre de $3,80 \text{ \AA}$; on peut donc

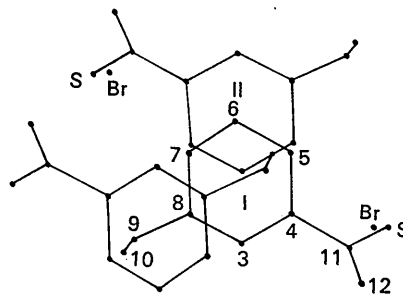


Fig.3. Projection de la molécule II sur le plan moyen de la molécule I.

Tableau 4. Distances interatomiques intermoléculaires les plus courtes

Br(1-I) \cdots N(7, I)	3,09 Å	C(5, I) \cdots N(7, II)	3,60 Å
Br(1-I) \cdots N(12, II+a)	3,28	C(6, I) \cdots C(5, II)	3,76
Br(1-I) \cdots N(12, III+a)	3,41	C(6, I) \cdots C(6, II)	3,80
Br(1, I) \cdots C(6, IV-c)	3,50	C(6, I) \cdots C(4, II)	3,84
Br(1, I) \cdots C(9, II-c)	3,88	C(6, I) \cdots N(7, II)	3,84
Br(1, I) \cdots C(9, III-c)	4,09	C(6, I) \cdots C(8, II)	3,86
S(2, I) \cdots C(10, I+c)	3,40	C(6, I) \cdots C(3, II)	3,91
S(2, I) \cdots N(7, II)	3,62	C(10, I) \cdots C(5, II+a)	3,71
S(2, I) \cdots C(3, IV-b)	3,84	C(10, I) \cdots N(12, IV-b-c)	3,75
S(2, I) \cdots C(9, IV-b)	3,97	C(10, I) \cdots C(6, II+a)	3,87
S(2, I) \cdots Br(1, II)	3,98		

Tableau 5. Facteurs de structure observés et calculés

H	K	L	F (OBS)	F (CALC)	H	K	L	F (OBS)	F (CALC)	H	K	L	F (OBS)	F (CALC)	H	K	L	F (OBS)	F (CALC)
0	2	0	19.58	20.70	1	0	-10	21.66	21.68	1	8	-1	5.55	6.99	1	6	7	27.09	28.52
0	4	0	72.28	68.73	1	1	-10	5.36	4.93	1	9	-1	18.41	18.45	1	7	7	5.40	4.40
0	6	0	5.13	3.02	1	2	-10	11.30	13.54	1	10	-1	26.70	25.53	1	8	7	8.33	14.00
0	8	0	43.07	40.11	1	3	-10	7.40	7.77	1	11	-1	27.64	26.79	1	9	7	5.70	5.50
0	10	0	55.65	61.00	1	1	-9	6.57	4.18	1	12	-1	7.45	8.04	1	10	7	4.82	6.94
0	12	0	43.71	49.86	1	1	-9	17.39	15.08	1	13	-1	18.41	19.10	1	10	8	6.18	6.95
0	14	0	5.87	2.67	1	2	-9	6.23	4.24	1	14	-1	6.04	7.07	1	11	8	10.37	11.94
0	16	0	6.75	14.13	1	4	-9	20.75	18.04	1	15	-1	16.27	16.21	1	12	8	16.81	19.62
0	2	1	77.85	84.00	1	5	-9	18.90	14.54	1	16	-1	5.40	7.41	1	13	8	16.32	14.90
0	3	1	92.51	95.17	1	6	-9	24.17	21.30	1	17	-1	14.37	16.21	1	14	8	7.26	7.19
0	1	1	21.16	24.62	1	7	-9	10.33	9.14	1	18	-1	37.27	37.98	1	15	8	5.16	3.87
0	4	1	120.19	127.22	1	8	-9	14.47	11.38	1	19	-1	16.91	19.28	1	16	8	5.26	7.73
0	5	1	22.94	18.81	1	9	-9	10.86	7.04	1	20	-1	125.23	143.43	1	17	8	4.53	9.96
0	6	1	68.28	64.58	1	0	-8	6.48	5.82	1	4	0	53.55	50.43	2	0	-10	5.72	2.33
0	7	1	20.77	22.24	1	1	-8	6.91	2.65	1	5	0	49.85	42.92	2	1	-10	24.11	19.52
0	8	1	32.76	31.04	1	2	-8	45.22	39.67	1	6	0	4.28	3.09	2	2	-10	5.57	0.24
0	9	1	21.26	21.00	1	3	-8	6.43	3.49	1	7	0	111.25	107.23	2	3	-10	18.85	13.92
0	10	1	10.16	11.82	1	4	-8	28.79	23.06	1	8	0	37.42	35.20	2	4	-10	6.71	4.71
0	11	1	6.31	3.59	1	5	-8	6.23	4.04	1	9	0	52.69	50.44	2	5	-10	5.83	4.99
0	12	1	17.66	17.26	1	6	-8	16.17	15.34	1	10	0	20.32	23.39	2	6	-10	4.32	0.17
0	13	1	12.92	16.38	1	7	-8	13.49	9.50	1	11	0	28.89	27.53	2	7	-10	13.17	12.06
0	14	1	36.56	37.48	1	8	-8	29.38	23.86	1	12	0	9.06	10.22	2	8	-9	5.20	1.34
0	15	1	7.84	9.88	1	9	-8	4.72	0.17	1	13	0	6.87	5.61	2	9	-9	30.15	23.19
0	16	1	17.41	19.38	1	10	-8	21.58	18.33	1	14	0	7.35	4.92	2	10	-9	13.95	8.77
0	0	2	81.06	93.37	1	1	-7	28.11	23.05	1	15	0	9.58	13.18	2	11	-9	24.94	19.19
0	1	2	94.48	107.08	1	2	-7	30.16	24.13	1	16	1	52.92	54.45	2	12	-9	13.51	10.54
0	2	2	61.67	64.91	1	3	-7	6.43	4.36	1	17	2	30.50	29.26	2	13	-9	25.34	19.33
0	3	2	61.67	64.91	1	4	-7	5.91	7.1	1	18	3	70.87	80.48	2	14	-9	21.24	15.51
0	4	2	48.84	52.04	1	5	-7	6.52	3.86	1	19	4	67.39	70.59	2	15	-9	24.26	20.15
0	5	2	16.67	16.35	1	6	-7	43.80	39.43	1	20	5	69.68	75.86	2	16	-9	5.83	7.23
0	6	2	50.83	51.87	1	7	-7	29.47	20.47	1	21	6	81.83	81.18	2	17	-9	5.72	3.39
0	7	2	25.36	26.83	1	8	-7	27.62	21.94	1	22	7	59.54	50.09	2	18	-9	7.03	4.55
0	8	2	25.80	21.55	1	9	-7	5.94	0.45	1	23	8	27.92	26.57	2	19	-8	55.36	46.56
0	9	2	16.48	16.48	1	10	-7	10.9	9.93	1	24	9	6.26	81.44	2	20	-8	15.97	11.49
0	10	2	9.47	7.86	1	11	-7	4.77	4.67	1	25	10	14.91	20.20	2	21	-8	7.08	3.08
0	11	2	5.23	7.45	1	12	-7	9.35	10.56	1	26	11	9.06	10.56	2	22	-8	9.79	8.34
0	12	2	12.18	14.67	1	13	-7	3.11	1.03	1	27	12	27.5	19.83	2	23	-8	11.49	10.22
0	13	2	40.55	35.39	1	14	-6	70.56	72.01	1	28	13	9.35	7.52	2	24	-8	9.00	7.36
0	14	2	86.39	75.52	1	15	-6	19.29	15.62	1	29	14	10.47	11.00	2	25	-8	6.77	4.33
0	15	2	47.51	53.80	1	16	-6	40.21	31.31	1	30	15	31.82	31.15	2	26	-8	10.25	7.03
0	16	2	38.97	39.83	1	17	-6	42.59	34.71	1	31	16	49.60	59.85	2	27	-8	22.49	17.23
0	17	2	85.80	87.09	1	18	-6	6.48	6.93	1	32	17	22.65	78.52	2	28	-8	11.97	12.51
0	18	2	30.50	29.58	1	19	-6	12.30	8.90	1	33	18	6.57	8.90	2	29	-8	27.47	25.50
0	19	2	34.09	31.07	1	20	-6	17.05	11.34	1	34	19	28.75	35.37	2	30	-8	3.28	3.96
0	20	2	18.89	20.09	1	21	-6	35.52	20.47	1	35	20	35.08	33.01	2	31	-7	8.54	5.76
0	21	2	28.71	29.58	1	22	-6	33.75	31.15	1	36	21	31.82	32.18	2	32	-7	27.02	20.93
0	22	2	8.33	7.73	1	23	-6	25.68	21.72	1	37	22	27.38	26.57	2	33	-7	57.86	38.57
0	23	2	6.31	5.05	1	24	-6	29.43	26.29	1	38	23	23.58	24.03	2	34	-7	36.19	27.10
0	24	2	17.95	17.09	1	25	-6	5.84	3.31	1	39	24	49.31	45.82	2	35	-7	35.83	29.83
0	25	2	13.76	10.58	1	26	-6	16.95	14.07	1	40	25	6.09	1.03	2	36	-7	22.34	18.45
0	26	2	17.41	17.41	1	27	-6	7.16	4.20	1	41	26	35.08	43.53	2	37	-7	20.20	13.45
0	27	2	35.55	23.29	1	28	-6	6.23	6.37	1	42	27	33.47	44.15	2	38	-7	17.81	23.80
0	28	2	38.68	40.53	1	29	-6	40.83	36.57	1	43	28	8.18	9.55	2	39	-7	16.92	11.57
0	29	2	38.92	37.53	1	30	-6	70.31	57.32	1	44	29	9.79	17.11	2	40	-7	17.39	12.88
0	30	2	65.32	50.61	1	31	-6	36.06	30.83	1	45	30	6.55	3.26	2	41	-7	5.93	0.06
0	31	2	12.13	14.36	1	32	-6	45.51	43.62	1	46	31	7.30	11.18	2	42	-7	8.80	8.45
0	32	2	10.36	12.85	1	33	-6	62.47	54.80	1	47	32	4.09	2.33	2	43	-7	15.31	12.64
0	33	2	9.52	5.52	1	34	-6	22.80	21.16	1	48	33	29.72	31.95	2	44	-6	103.32	75.65
0	34	2	39.66	36.90	1	35	-6	31.34	34.51	1	49	34	71.43	66.56	2	45	-6	46.03	38.34
0	35	2	31.82	30.37	1	36	-6	26.99	24.68	1	50	35	69.44	68.03	2	46	-6	46.76	35.52
0	36	2	21.12	21.12	1	37	-6	5.25	2.25	1	51	36	23.32	23.32	2	47	-6	24.52	21.18
0	37	2	34.53	32.50	1	38	-6	11.79	11.31	1	52	37	15.88	15.06	2	48	-6	6.19	4.06
0	38	2	47.11	41.57	1	39	-6	6.33	9.55	1	53	38	47.99	50.93	2	49	-6	6.40	1.29
0	39	2	5.97	4.12	1	40	-6	39.03	31.31	1	54	39	6.26	4.28	2	50	-6	6.61	6.84
0	40	2	6.51	5.78	1	41	-6	14.27	13.46	1	55	40	41.03	40.17	2	51	-6	21.76	18.93
0	41	2	5.23	5.54	1	42	-6	19.15	18.13	1	56	41	31.57	40.50	2	52	-6	37.49	30.87
0	42	2	5.42	5.53	1	43	-6	15.6	6.81	1	57	42	15.69	16.42	2	53	-6	38.48	30.87
0	43	2	14.01	12.62	1	44	-6	63.10	61.71	1	58	43	6.48	1.74	2	54	-6	9.89	6.02
0	44	2	21.80	24.79	1	45	-6	88.45	88.67	1	59	44	7.65	1.24	2	55	-6	29.89	26.39
0	45	2	28.71	24.79	1	46	-6	42.88	41.77	1	60	45	19.90	22.48	2	56	-6	5.41	4.41
0	46	2	70.40	67.26	1	47	-6	43.12	36.81	1	61	46	19.88	20.79	2	57	-6	5.62	5.13
0	47	2	14.45	13.11	1	48	-6	50.43	34.66	1	62	47	7.01	10.46	2	58	-6	13.02	9.35
0	48	2	51.56	43.98	1	49	-6	14.17	13.90	1	63	48	97.02	107.06	2	59	-6	40.92	38.34
0	49	2	6.41	3.17	1	50	-6	10.03	8.02	1	64	49	7.06	5.49	2	60	-6	13.28	11.55
0	50	2	15.09	12.45	1	51	-6	25.43	22.15	1	65	50	43.36	44.47	2	61	-5	98.11	77.57
0	51	2	7.17	7.17	1	52	-6	36.06	35.39	1	66	51	5.60	3.57	2	62	-5	53.59	45.18
0	52	2	8.93	8.30	1	53	-6												

Tableau 5 (suite)

H	K	L	F(OBS)	F(CALC)	H	K	L	F(OBS)	F(CALC)	H	K	L	F(OBS)	F(CALC)	H	K	L	F(OBS)	F(CALC)
2	4	-2	19.58	16.33	2	8	6	19.11	26.14	3	7	-3	48.94	43.68	3	1	6	34.72	38.28
2	5	-2	4.21	2.36	2	9	6	6.04	5.12	3	8	-3	28.76	26.40	3	2	6	7.10	0.30
2	6	-2	25.41	20.59	2	10	6	10.67	10.33	3	9	-3	16.04	15.75	3	3	6	6.99	0.51
2	7	-2	37.49	36.44	2	11	6	6.74	17.97	3	10	-3	15.07	13.84	3	4	6	12.99	11.87
2	8	-2	36.97	33.92	2	1	7	10.25	8.94	3	11	-3	15.64	11.65	3	5	6	6.53	1.24
2	9	-2	36.50	35.54	2	2	7	12.03	12.28	3	12	-3	9.39	12.11	3	6	6	6.18	0.65
2	10	-2	51.40	51.65	2	3	7	11.77	12.58	3	13	-3	17.30	17.07	3	7	6	7.20	5.93
2	11	-2	6.92	1.74	2	4	7	15.41	19.43	3	14	-3	15.18	20.76	3	8	6	13.63	15.21
2	12	-2	29.21	30.62	2	5	7	5.62	5.57	3	15	-3	12.37	20.14	3	9	6	5.61	0.66
2	13	-2	7.91	1.31	2	6	7	12.03	13.70	3	16	-3	6.07	6.07	3	10	6	6.30	3.94
2	14	-2	9.63	10.05	2	7	7	4.73	3.33	3	1	-2	78.45	93.37	3	11	6	15.18	18.24
2	15	-1	103.11	113.37	2	8	7	13.95	14.66	3	2	-2	109.74	111.04	3	12	6	4.98	4.48
2	16	-1	7.11	50.49	2	0	8	20.83	20.92	3	3	-2	32.60	25.11	3	13	6	23.88	19.85
2	17	-1	35.36	39.23	2	1	8	6.71	5.17	3	4	-2	6.99	10.05	4	0	-11	5.44	0.00
2	18	-1	85.46	85.36	2	2	8	12.60	14.11	3	5	-2	4.69	0.59	4	1	-11	5.44	0.26
2	19	-1	41.50	36.80	2	3	8	6.14	4.48	3	6	-2	14.15	15.49	4	2	-11	5.24	1.75
2	20	-1	18.59	20.22	3	1	-11	5.27	3.21	3	7	-2	33.58	28.93	4	3	-11	7.67	7.70
2	21	-1	60.41	54.80	3	2	-11	23.32	19.71	3	8	-2	16.27	15.81	4	4	-11	8.40	9.07
2	22	-1	43.52	43.88	3	3	-11	4.83	5.87	3	9	-2	49.63	49.58	4	5	-11	25.51	18.69
2	23	-1	8.14	4.88	3	4	-11	19.37	20.58	3	10	-2	42.81	41.40	4	6	-11	15.50	14.29
2	24	-1	15.51	20.99	3	5	-11	4.01	1.35	3	11	-2	18.74	18.39	4	7	-10	21.47	18.72
2	25	-1	6.92	8.65	3	6	-11	25.73	25.52	3	12	-2	28.92	30.85	4	8	-10	22.55	19.04
2	26	-1	11.92	11.39	3	0	-10	33.98	27.57	3	13	-2	9.80	11.68	4	9	-10	11.46	8.27
2	27	-1	13.38	16.29	3	1	-10	29.28	20.62	3	14	-2	6.99	1.16	4	10	-10	14.10	11.95
2	28	-1	17.55	16.99	3	2	-10	25.73	21.58	3	15	-2	44.41	56.89	4	11	-10	42.33	18.12
2	29	-1	11.87	12.67	3	3	-10	6.76	4.36	3	16	-2	29.40	38.35	4	12	-10	10.99	5.44
2	30	-1	11.56	14.95	3	4	-10	6.59	5.20	3	17	-2	29.85	32.77	4	13	-10	5.80	0.13
2	31	0	186.10	186.10	3	5	-10	5.07	0.70	3	18	-2	7.88	25.50	4	14	-10	10.73	8.93
2	32	0	95.35	109.95	3	7	-10	5.38	0.16	3	19	-2	53.01	54.06	4	15	-10	23.23	21.99
2	33	0	3.07	0.01	3	8	-10	11.86	12.71	3	20	-2	75.70	79.75	4	16	-10	11.14	9.11
2	34	0	5.52	1.93	3	9	-10	3.61	0.70	3	21	-2	19.29	19.29	4	17	-10	49.28	49.62
2	35	0	5.72	0.50	3	1	-9	18.10	12.03	3	2	-1	14.44	13.20	4	18	-9	30.75	22.89
2	36	0	12.03	15.79	3	2	-9	7.67	3.25	3	3	-1	6.99	4.44	4	19	-9	29.92	20.81
2	37	0	10.88	12.43	3	3	-9	37.02	27.56	3	4	-1	7.39	11.42	4	20	-9	35.83	23.12
2	38	0	20.57	18.93	3	4	-9	28.19	22.86	3	5	-1	11.40	14.37	4	21	-9	6.79	0.55
2	39	0	26.66	26.09	3	5	-9	18.16	16.42	3	6	-1	17.02	23.73	4	22	-9	39.72	28.26
2	40	0	28.74	25.38	3	6	-9	44.93	37.46	3	7	-1	6.50	6.78	4	23	-9	6.43	5.96
2	41	0	38.43	44.13	3	7	-9	8.42	5.52	3	8	-1	6.93	14.38	4	24	-9	15.40	14.68
2	42	0	26.30	31.16	3	8	-9	7.39	4.58	3	9	0	75.87	74.24	4	25	-9	60.62	45.21
2	43	0	17.55	24.22	3	9	-9	16.56	12.35	3	10	0	1.78	2.00	4	26	-9	38.88	35.51
2	44	1	44.52	44.36	3	10	-9	5.15	3.49	3	11	0	57.42	65.36	4	27	-8	61.29	48.65
2	45	1	21.30	19.52	3	11	-9	4.01	0.76	3	12	0	52.66	56.91	4	28	-8	21.67	12.47
2	46	1	74.31	79.36	3	0	-8	16.56	12.35	3	13	0	13.23	16.62	4	29	-8	6.74	6.03
2	47	1	37.54	38.97	3	1	-8	41.60	35.35	3	14	0	18.33	23.85	4	30	-8	17.58	9.13
2	48	1	43.48	44.58	3	2	-8	35.30	27.05	3	15	0	13.51	13.80	4	31	-8	25.56	19.00
2	49	1	38.74	38.74	3	3	-8	32.43	35.19	3	16	0	13.23	16.62	4	32	-8	6.84	6.66
2	50	1	29.37	30.18	3	4	-8	37.25	33.22	3	17	0	9.94	10.57	4	33	-8	19.81	13.42
2	51	1	8.40	13.26	3	5	-8	17.47	11.10	3	18	0	35.53	39.07	4	34	-8	6.48	2.24
2	52	1	35.89	38.18	3	6	-8	16.56	12.35	3	19	0	15.81	16.16	4	35	-8	24.02	24.85
2	53	1	7.81	7.99	3	7	-8	34.38	26.89	3	20	0	13.52	14.29	4	36	-8	17.89	8.94
2	54	1	5.19	8.00	3	8	-8	11.17	13.21	3	21	0	6.87	7.20	4	37	-8	7.20	8.94
2	55	1	7.03	8.00	3	9	-8	9.97	11.75	3	22	0	6.76	0.66	4	38	-7	71.51	58.48
2	56	1	25.05	33.41	3	10	-8	4.92	1.66	3	23	0	58.85	67.26	4	39	-7	12.13	8.89
2	57	1	7.11	6.06	3	11	-8	7.13	8.45	3	24	0	18.05	43.7	4	40	-7	57.63	52.07
2	58	1	18.20	24.99	3	12	-8	0.28	2.05	3	25	0	76.56	78.80	4	41	-7	6.43	0.73
2	59	1	7.34	7.95	3	13	-8	6.93	2.83	3	26	0	6.70	0.67	4	42	-7	31.99	22.07
2	60	1	12.51	12.51	3	14	-8	31.11	24.16	3	27	0	22.35	25.59	4	43	-7	6.91	0.91
2	61	1	74.47	74.88	3	15	-8	23.55	17.81	3	28	0	7.45	5.20	4	44	-7	29.14	21.82
2	62	1	38.33	43.84	3	16	-8	60.51	51.04	3	29	0	7.45	5.20	4	45	-7	2.86	2.40
2	63	1	47.28	47.67	3	17	-8	26.70	18.83	3	30	0	7.73	7.08	4	46	-7	6.84	6.84
2	64	1	5.46	5.44	3	18	-8	51.75	47.08	3	31	0	17.65	20.87	4	47	-7	6.27	0.73
2	65	1	14.16	12.13	3	19	-8	8.25	11.31	3	32	0	12.03	15.19	4	48	-7	13.31	11.45
2	66	1	7.46	7.46	3	20	-8	7.22	0.91	3	33	0	5.10	7.43	4	49	-6	75.56	65.61
2	67	1	37.86	41.11	3	21	-8	7.90	2.01	3	34	0	8.65	14.00	4	50	-6	60.20	46.53
2	68	1	32.96	42.21	3	22	-8	14.27	15.07	3	35	0	49.97	61.23	4	51	-6	73.24	56.91
2	69	1	6.17	2.17	3	23	-8	6.47	5.34	3	36	0	7.50	4.52	4	52	-6	8.91	7.09
2	70	1	24.89	29.96	3	24	-8	8.47	5.48	3	37	0	48.14	57.57	4	53	-6	15.54	0.67
2	71	1	7.81	10.97	3	25	-8	48.36	45.97	3	38	0	24.75	24.08	4	54	-6	20.37	24.04
2	72	1	18.13	21.87	3	26	-8	6.70	6.28	3	39	0	12.55	13.81	4	55	-6	10.77	8.41
2	73	1	6.30	3.41	3	27	-8	21.83	16.83	3	40	0	23.09	20.27	4	56	-6	7.31	1.75
2	74	1	28.43	29.74	3	28	-8	6.72	17.21	3	41	0	15.07	17.96	4	57	-6	30.23	26.43
2	75	1	63.48	65.08	3	29	-8	55.01	47.95	3	42	0	11.51	12.68	4	58	-6	8.86	7.41
2	76	1	5.88	0.42	3	30	-8	38.48	19.60	3	43	0	13.58	14.65	4	59	-6	38.84	32.59
2	77	1	57.13	63.82	3	31	-8	21.14	16.90	3	44	0	30.60	37.03	4	60	-6	30.33	27.65
2	78	1	26.48	36.19	3	32	-8	16.56	18.83	3	45	0	11.11	11.91	4	61	-6	24.11	21.98
2	79	1	45.36	50.15	3	33	-8	36.90	27.72	3	46	0	14.55	17.71	4	62	-6	16.06	2.11
2	80	1	6.87	5.04	3	34	-8	9.85	10.89	3	47	0	12.10	14.25					

Tableau 5 (suite)

H	K	L	F(OBS)	F(CALC)	H	K	L	F(OBS)	F(CALC)	H	K	L	F(OBS)	F(CALC)	H	K	L	F(OBS)	F(CALC)
4	13	-3	8.45	8.66	4	11	0	23.80	35.06	4	1	5	6.48	0.23	5	7	-5	17.43	16.62
4	0	-2	12.18	13.29	4	1	1	33.60	37.92	4	2	5	10.16	7.45	5	8	-5	17.33	13.91
4	1	-2	52.77	59.84	4	2	2	22.62	28.85	4	3	5	11.40	13.74	5	1	-4	43.52	31.39
4	2	-2	38.22	40.12	4	3	1	32.93	41.61	4	4	5	22.92	27.83	5	2	-4	67.02	54.94
4	3	-2	62.23	64.53	4	4	1	22.35	29.30	4	1	-9	11.57	6.30	5	3	-4	6.36	2.23
4	4	-2	3.94	5.82	4	5	1	35.48	48.45	5	2	-9	29.82	18.89	5	4	-4	15.67	13.89
4	5	-2	4.45	2.66	4	6	1	17.06	19.06	5	3	-9	27.29	18.61	5	5	-4	20.87	12.04
4	7	-2	24.89	25.87	4	7	1	26.75	33.22	5	4	-9	9.55	4.56	5	6	-4	17.99	19.79
4	6	-2	25.77	24.55	4	8	1	6.68	1.86	5	5	-9	45.94	35.88	5	8	-4	30.43	31.08
4	8	-2	8.81	8.73	4	9	1	6.84	7.84	5	0	-8	16.37	11.24	5	10	-4	30.98	30.59
4	9	-2	59.48	61.15	4	10	1	8.91	8.19	5	1	-8	37.10	27.83	5	1	-3	20.97	26.64
4	10	-2	13.79	10.21	4	0	2	36.97	44.34	5	2	-8	11.92	7.09	5	2	-3	92.45	99.71
4	11	-2	23.90	20.54	4	1	2	18.77	27.27	5	3	-8	52.11	38.91	5	3	-3	11.22	11.81
4	12	-2	6.79	7.60	4	2	2	32.20	42.63	5	4	-8	14.91	8.50	5	4	-3	28.96	32.11
4	13	-2	18.56	16.91	4	3	2	24.01	27.93	5	7	-8	37.91	27.10	5	6	-3	77.39	29.50
4	1	-1	44.96	48.49	4	4	2	16.64	16.86	5	1	-7	7.78	2.98	5	8	-3	35.83	40.21
4	2	-1	15.60	19.66	4	5	2	13.53	18.18	5	2	-7	13.80	10.35	5	0	-2	25.52	24.17
4	3	-1	65.03	68.95	4	6	2	6.63	8.71	5	3	-7	45.14	32.66	5	2	-2	62.83	76.97
4	4	-1	24.89	24.51	4	7	2	22.19	27.64	5	4	-7	15.11	12.90	5	3	-2	18.04	22.64
4	5	-1	59.58	63.31	4	8	2	6.84	3.55	5	5	-7	69.20	55.85	5	5	-2	12.18	17.98
4	6	-1	23.75	24.16	4	9	2	17.11	26.46	5	6	-7	30.93	22.50	5	6	-2	16.07	17.60
4	7	-1	43.66	47.41	4	10	2	15.97	25.32	5	7	-7	40.33	32.07	5	8	-2	11.47	14.12
4	8	-1	6.11	6.11	4	1	3	12.23	13.22	5	8	-7	31.94	22.81	5	1	-1	23.80	32.60
4	9	-1	11.30	12.20	4	2	3	14.98	19.92	5	0	-6	18.55	17.50	5	2	-1	12.33	21.22
4	10	-1	6.74	5.57	4	3	3	6.68	7.42	5	1	-6	68.79	53.37	5	3	-1	10.26	15.08
4	11	-1	7.83	8.17	4	4	3	22.71	31.83	5	4	-6	15.19	9.99	5	4	-1	42.31	52.61
4	12	-1	6.74	2.18	4	5	3	21.72	28.55	5	3	-6	29.06	21.74	5	6	-1	28.21	46.67
4	13	-1	19.49	22.50	4	6	3	18.41	24.22	5	4	-6	61.72	48.19	5	7	-1	8.64	10.53
4	0	0	11.82	14.99	4	7	3	16.69	27.66	5	5	-6	13.19	9.87	5	8	-1	14.81	24.75
4	1	0	97.85	106.99	4	8	3	12.39	15.87	5	6	-6	13.29	13.53	5	0	0	15.01	23.67
4	2	0	8.60	11.08	4	0	4	7.83	13.46	5	7	-6	16.58	10.37	5	1	0	20.82	27.49
4	3	0	6.22	8.96	4	1	4	21.83	30.28	5	8	-6	53.52	40.98	5	2	0	18.63	42.51
4	4	0	6.68	7.43	4	2	4	21.83	27.31	5	9	-6	41.45	38.27	5	3	0	16.23	20.37
4	5	0	10.63	12.43	4	3	4	6.84	6.01	5	1	-5	48.42	35.55	5	4	0	21.53	31.24
4	6	0	5.65	4.86	4	4	4	17.11	20.17	5	2	-5	30.68	24.98	5	6	0	12.99	15.87
4	7	0	17.32	17.91	4	5	4	6.74	7.76	5	3	-5	43.01	32.93	5	2	1	13.59	21.04
4	8	0	8.34	10.88	4	6	4	6.58	6.64	5	4	-5	57.37	46.74	5	3	1	13.59	20.22
4	9	0	26.60	39.69	4	7	4	6.32	6.59	5	5	-5	27.15	21.02	5	4	1	23.96	32.02
4	10	0	6.84	6.99	4	8	4	15.09	20.48	5	6	-5	72.53	63.14	5	5	1	33.81	43.25

courte à l'anion Br^- du feuillet voisin devient $\text{C}(9, \text{I}) \cdots \text{Br}(1, \text{II} - c) = 3,88 \text{ \AA}$ alors que l'atome terminal $\text{C}(10)$ est lié à un atome de soufre (dans le feuillet) par une liaison $\text{C}-\text{H} \cdots \text{S}$ forte (3,40 Å). Ce type de liaison se rencontre dans d'autres structures (Gauthier, 1966; Sutor, 1962, 1963).

Références

- COLLETER, J. C. & GADRET, M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 513.
 GAUTHIER, J. (1966). Thèse doctorat ès-Sciences, Bordeaux.
 SUTOR, D. J. (1962). *Nature, Lond.* **195**, 68.
 SUTOR, D. J. (1963). (1963). *J. Chem. Soc.* p. 1105.

Acta Cryst. (1968). **B24**, 525

The Crystal Structure of π -Cyclopentadienyl Molybdenum Tricarbonyl Chloride, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$

BY SRINUAN CHAIWASIE* AND RUTH H. FENN

Department of Physics, Portsmouth College of Technology, Portsmouth, Hants., England

(Received 2 June 1967)

The crystal structure of π -cyclopentadienyl molybdenum tricarbonyl chloride, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$, has been determined from three-dimensional data collected photographically ($R=0.11$). The crystals are monoclinic, space-group $P2_1/c$, with cell dimensions $a=7.90 \pm 0.02$, $b=10.723 \pm 0.004$, $c=15.11 \pm 0.04 \text{ \AA}$ and $\beta=130^\circ 22' \pm 8'$, with four formula units per cell. The complex forms a 'sandwich' with the planar cyclopentadienyl ring on one side of the molybdenum and the remaining atoms on the other with the chlorine towards an apex of the ring. The average bond lengths are $\text{C}-\text{C}$ (ring) 1.36 Å, $\text{Mo}-\text{C}$ (ring) 2.35 Å, $\text{Mo}-\text{C}$ (carbonyl) 1.99 Å, $\text{C}-\text{O}$ 1.16 Å and $\text{Mo}-\text{Cl}$ 2.54 Å.

Introduction

In recent years there has been great interest in the compounds formed between transition metals and the cyclopentadienyl group, as reviewed for example by Wilkinson & Cotton (1959). The crystal structure of the dimer $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$, has been determined by Wilson & Shoemaker (1957) and it has been found that the metal-metal bond in this compound can be replaced

by chlorine to give the derivative $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (Piper & Wilkinson, 1956). The possibility of localized metal-cyclopentadienyl bonding in complexes lacking cylindrical symmetry has been discussed by Bennett, Churchill, Gerloch & Mason (1964) and this investigation adds further data on this type of complex.

Experimental

Red, 'lath-shaped' crystals were formed with faces parallel to the non-unique c axis of the monoclinic system. The accurate unit-cell dimensions were meas-

* Present address: Physics Department, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand.