

pound is anhydrous. There is no room for water molecules in its crystal structure.

This work was carried out with the financial support of the Consiglio Nazionale delle Ricerche (Roma).

References

- AHMED, F. R. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 385.
 BERGHUIS, I., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERTS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
 CHERIN, P. & UNGER, P. (1967). *Inorg. Chem.* **6** (8), 1589.
 CHIESI, A., GROSSONI, G., NARDELLI, M. & VIDONI, M. E. (1969). *Chem. Comm.* p. 404.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 748.
 DARLOW, S. F. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 683.
 DARLOW, S. F. & COCHRAN, W. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1250.
 DEWAR, M. J. S. & SCHMEISING, H. N. (1960). *Tetrahedron*, **11**, 96.
 FOSS, O., JOHNSEN, J. & TVEDTEN, O. (1958). *Acta Chem. Scand.* **12**, 1782.
 McWEENY, R. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 513.
 NARDELLI, M., MUSATTI, A., DOMIANO, P. & ANDRETTI, G. (1964). *Ric. Sci.* **34**, II-A, 711.
 NARDELLI, M., MUSATTI, A., DOMIANO, P. & ANDRETTI, G. (1965). *Ric. Sci.* **35**, II-A, 469, 477, 807.
 ROLLETT, J. S. & SPARKS, R. A. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 273.
 THOMAS, L. H. & UMEDA, K. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 293.
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 152.

Acta Cryst. (1970). B26, 1510

Structure Cristalline de Composés Antituberculeux. III. Structure Cristalline de la Propyl-2-thiocarbamoyl-4-pyridine

PAR J. C. COLLETER, M. GADRET ET M. GOURSOLLE

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

(Reçu le 22 septembre 1969)

2-Propyl-4-thiocarbamoylpyridine ($C_9N_2H_{12}S$) crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$, with cell dimensions $a=7.84 \pm 0.02$, $b=17.11 \pm 0.02$, $c=7.44 \pm 0.02$ Å, $\beta=103^\circ 17' \pm 50'$ and 4 molecules per cell. The refinement was carried out by least-squares calculations including anisotropic temperature factors. The final R value is 0.088. The structure is made up of chains of molecules parallel to the [201] direction; the molecules are linked together by hydrogen bonds.

Introduction

C'est en poursuivant toujours le même but, à savoir, la recherche d'analogies entre la structure et l'activité des molécules, que nous avons continué la détermination des structures cristallines dans la série de l'éthionamide (Colleter & Gadret, 1967, 1968 *a*, *b*).

La présente note rapporte celle du dérivé propylé en 2: la propyl-2-thiocarbamoyl-4-pyridine. Ce composé est particulièrement intéressant car il s'agit d'un des produits les plus actifs de cette série: il est d'ailleurs utilisé en thérapeutique (Colleter & Gadret, 1967).

Partie expérimentale

La propyl-2-thiocarbamoyl-4-pyridine se présente sous forme d'une poudre cristalline jaune d'or peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'acétone et dans la plupart des solvants organiques apolaires.

Les cristaux utilisés ont été obtenus à partir d'une solution acétonique saturée. Ils ont la forme de petits prismes allongés suivant la direction c , de dimensions approximatives 3 à 5 \times 0.4 à 0.6 mm.

Les diagrammes de Bragg et de De Jong, la rotation du cristal s'effectuant autour de l'axe d'allongement c , ont été obtenus avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre.

Données cristallographiques

Système monoclinique; groupe spatial $P2_1/c$.

$$\begin{aligned} a &= 7.84 \pm 0.02 \text{ \AA} \\ b &= 17.11 \pm 0.02 \text{ \AA} \\ c &= 7.44 \pm 0.02 \text{ \AA} \\ \beta &= 103^\circ 17' \pm 50' \end{aligned}$$

volume de la maille: $v=970.939 \text{ \AA}^3$
 nombre de molécules par maille: $z=4$

Mesure des intensités et calcul des $F_o(hkl)$

Ces mesures ont été faites avec un microdensitomètre Nonius sur des clichés de De Jong obtenus pour différents temps de pose.

Nous avons ainsi noté, sur les sept plans réciproques 1278 réflexions dont 979 seulement sont mesurables.

Les transmissions fournies par l'appareil, pour chaque tache, sont ensuite transcrites sur carte pour per-

Table 1 (suite)

L = 3				L = 3				L = 4				L = 5			
H	K	F OBS	F CALC	H	K	F OBS	F CALC	H	K	F OBS	F CALC	H	K	F OBS	F CALC
-1	7	-9.09	-7.16	-6	1	-16.43	-15.44	0	0	26.71	23.96	4	1	-23.50	-26.63
-1	8	-20.39	-18.90	-6	2	-12.70	-10.94	0	1	-13.06	-13.49	4	2	-10.56	-9.67
-1	8	-24.3	-14.70	-6	3	16.66	16.90	0	2	-13.06	-13.49	4	3	18.91	19.14
-1	10	12.06	10.35	-6	5	9.44	8.57	0	3	-27.05	-29.50	4	5	15.87	14.99
-1	11	15.38	16.58	-6	6	11.13	11.39	0	4	15.65	14.53	3	1	-13.38	-11.59
-1	12	16.13	15.46	-6	7	20.91	23.30	0	5	9.44	9.22	3	2	24.78	26.98
-1	15	15.20	16.22	-6	9	-9.67	-9.34	0	6	-5.58	-6.31	3	4	11.89	11.74
-1	16	-16.95	-19.16	-6	10	-13.63	-14.52	0	7	21.87	25.83	3	5	-13.77	-11.30
-1	17	-15.24	-11.57	-6	13	15.37	19.93	0	11	-31.02	-28.56	3	7	-10.29	-7.85
-2	1	20.62	21.97	-7	1	-14.1	-15.02	-1	1	-32.29	-31.75	3	8	-13.38	-12.4
-2	2	20.85	20.43	-7	2	13.40	12.06	-1	2	-11.22	-9.96	2	2	19.63	20.37
-2	3	-41.76	-41.31	-7	4	-12.52	-12.16	-1	4	29.87	32.26	2	4	9.35	8.65
-2	4	9.14	9.26	-7	6	-12.12	-11.67	-1	7	17.90	19.79	2	6	-32.56	-31.76
-2	5	-13.47	-7.86	-7	8	-20.10	-23.98	-1	8	-34.76	-31.84	2	7	15.98	15.13
-2	6	-40.93	-37.88	-7	9	-13.57	-10.1	-1	9	-10.82	-9.30	1	7	17.94	17.94
-2	7	9.79	6.47	-7	10	14.97	17.59	-1	10	-7.19	-5.19	1	2	26.60	31.72
-2	8	-11.07	-9.03	-8	2	18.11	22.82	-1	11	-12.03	-9.39	1	3	-4.81	-5.30
-2	10	-27.73	-22.85	-8	5	-12.99	-14.75	-1	12	16.86	16.57	1	4	-8.30	-4.00
-2	12	11.24	11.12	-8	6	-11.95	-13.56	-2	0	7.94	10.62	1	5	-26.99	-25.75
-2	13	-9.55	-7.98	-8	7	16.11	20.28	-2	1	-40.46	-40.85	1	6	-9.13	-7.72
-2	14	-9.61	-11.23	-8	8	-11.23	-11.23	-2	2	-39.14	-39.78	1	8	-10.95	-7.71
-2	15	-9.61	-8.49	-8	9	-16.86	-15.28	-2	3	31.49	30.71	1	9	21.24	21.68
-2	16	-14.68	-16.94	-8	10	-8.23	-7.30	-2	4	29.24	31.31	1	10	12.78	11.49
-2	17	-10.66	-9.52	-8	11	-14.07	-13.22	-2	5	-12.26	-13.40	0	11	13.50	10.85
-3	1	12.29	11.64	-4	4	27.40	31.29	-2	6	18.71	20.36	0	2	-14.66	-16.48
-3	2	28.25	29.19	-4	6	-11.79	-11.79	-2	8	-23.71	-26.95	0	3	-14.66	-14.09
-3	3	-27.73	-24.98	-4	7	-17.77	-17.77	-2	11	-11.79	-13.88	0	4	-20.81	-22.62
-3	4	22.13	21.01	-3	1	16.69	16.71	-3	0	46.50	46.14	0	7	9.57	9.11
-3	5	-15.49	-16.82	-3	3	30.79	34.00	-3	1	55.25	51.36	0	8	13.72	14.44
-3	6	-29.18	-28.65	-3	4	-17.50	-18.18	-3	3	16.29	17.61	0	9	14.77	12.44
-3	7	8.33	8.26	-3	5	-10.59	-8.13	-3	4	-12.03	-9.60	0	10	-12.22	-12.24
-3	8	13.28	10.06	-3	6	-16.98	-17.86	-3	6	-11.07	-10.67	-1	2	-25.72	-26.36
-3	9	-18.00	-17.30	-3	8	-17.15	-17.86	-3	7	-14.42	-10.59	-1	4	-10.59	-9.82
-3	13	-34.42	-33.20	-3	9	-10.07	-9.19	-3	8	-10.94	-10.29	-1	4	-14.10	-16.08
-3	15	6.81	5.65	-3	9	9.84	9.34	-3	9	11.51	11.31	-1	5	17.42	17.86
-3	17	19.10	22.85	-3	1	20.59	21.59	-3	10	12.37	12.57	-1	6	-22.40	-22.27
-4	1	35.71	35.56	-2	2	25.44	27.15	-3	11	15.14	14.40	-1	7	-17.14	-15.52
-4	2	-23.82	-23.51	-2	4	-17.07	-18.58	-4	0	12.72	9.55	-1	8	17.03	15.40
-4	3	-12.93	-12.98	-2	5	-15.98	-16.27	-4	1	11.45	11.27	-1	9	-14.26	-13.88
-4	4	-11.18	-10.20	-2	6	-14.04	-12.62	-4	4	-15.94	-18.66	-1	10	-11.28	-11.65
-4	6	12.52	13.88	-2	7	-7.08	-7.62	-4	5	-10.42	-9.71	-1	12	-15.82	-17.56
-4	7	-19.05	-18.65	-2	8	18.59	19.86	-4	6	-18.76	-19.47	-1	1	-16.37	-18.07
-4	8	9.14	5.67	-2	9	17.61	17.67	-4	8	14.56	16.69	-2	2	-16.74	-16.74
-4	9	27.03	29.79	-2	10	8.40	9.48	-4	9	20.26	22.30	-2	3	16.54	18.39
-4	10	10.72	10.72	-2	11	14.62	14.93	-4	10	15.60	15.84	-2	4	-6.75	-6.58
-5	1	-14.97	-13.97	-1	0	-8.69	-9.29	-5	0	24.81	27.29	-2	5	21.06	27.86
-5	2	-18.81	-20.04	-1	1	-6.85	-6.31	-5	2	-13.06	-13.21	-2	6	25.42	22.88
-5	3	12.12	10.85	-1	2	21.85	21.58	-5	3	7.02	7.02	-2	7	-19.60	-19.60
-5	4	-10.66	-10.14	-1	3	-10.19	-9.75	-5	4	-10.65	-9.60	-2	8	-9.95	-7.39
-5	5	11.94	10.69	-1	4	-26.24	-27.41	-5	5	14.62	15.98	-2	9	-18.03	-18.84
-5	6	27.18	25.39	-1	5	-15.08	-15.03	-5	6	-16.06	-18.61	-2	10	-13.55	-14.25
-5	7	14.79	15.50	-1	6	10.01	8.59	-5	7	14.39	14.64	-2	11	-13.13	-14.29
-5	10	-12.52	-12.20	-1	8	20.66	21.80	-5	8	-21.01	-19.33	-3	2	-9.84	-8.73
-5	12	-13.69	-14.61	-1	10	-14.61	-14.61	-6	1	-12.14	-11.74	-3	3	-7.25	-6.28
-5	14	8.33	9.83	-1	11	-17.27	-18.58	-6	2	-17.20	-17.89	-3	4	17.64	16.12

L = 2				L = 2				L = 2				L = 3				
H	K	F OBS	F CALC	H	K	F OBS	F CALC	H	K	F OBS	F CALC	H	K	F OBS	F CALC	
8	3	-7.57	-9.01	-3	17	-14.51	-14.97	-6	10	-15.25	-14.39	4	10	9.67	8.63	
8	4	11.33	11.71	-2	18	8.95	8.59	-6	11	15.83	17.20	4	11	-6.59	-7.16	
8	6	6.67	5.32	-2	20	-7.73	-3.00	-6	12	9.79	9.24	4	12	16.31	19.49	
8	8	-5.45	-4.93	-3	0	-15.51	-17.00	-6	14	6.94	8.26	4	14	-8.97	-9.95	
8	9	-5.66	-5.73	-3	1	-24.72	-28.53	-6	15	-8.25	-8.25	3	5	20.32	20.32	
0	1	-12.44	-70.20	-3	2	9.00	7.40	-6	16	-4.92	-5.11	3	2	12.33	12.33	
0	2	-41.29	-44.12	-3	3	-30.55	-31.51	-7	1	8.95	5.52	3	3	-17.71	-18.43	
0	3	35.05	28.50	-3	4	-30.07	-31.22	-7	2	12.38	11.94	3	4	-19.05	-16.36	
0	4	-41.91	-42.94	-3	5	12.25	8.33	-7	3	14.35	11.14	3	6	17.53	16.80	
0	6	-23.88	-22.73	-3	7	10.32	7.07	-7	4	-19.86	-19.61	3	7	19.45	18.91	
0	8	-23.88	-22.73	-3	8	10.80	7.56	-7	5	-20.28	-19.27	3	9	31.92	31.92	
0	10	-9.74	-7.79	-3	11	-23.19	-22.51	-7	7	-9.79	-8.50	3	11	-20.04	-22.68	
0	11	15.99	14.81	-3	12	17.84	17.35	-7	8	8.10	6.66	3	12	8.15	8.15	
0	12	11.70	9.38	-3	14	-15.94	-16.35	-7	10	-9.00	-7.99	3	14	-11.71	-10.79	
0	13	23.08	17.04	-3	16	6.14	6.22	-7	11	13.24	16.19	3	15	-8.21	-8.93	
0	14	-14.56	-12.41	-3	17	3.77	7.81	-7	14	7.33	8.34	3	16	14.74	17.17	
0	15	23.08	19.89	-3	19	-6.84	-9.62	-7	15	-10.96	-14.77	2	4	-7.81	-7.55	
0	16	6.41	6.93	-4	1	-18.20	-15.55	-8	0	10.80	9.65	2	5	-41.76	-39.72	
0	18	-14.29	-15.64	-4	2	-22.29	-21.05	-8	1	-17.78	-22.20	2	6	-15.85	-15.85	
0	20	-15.29	-15.64	-4	3	-20.45	-31.18	-8	4	-11.54	-10.64	2	9	14.85	14.96	
0	21	17.53	178.58	-4	4	12.97	9.73	-8	6	-11.06	-10.86	2	10	-12.52	-11.57	
-1	1	-25.11	-25.11	-4	5	39.18	38.70	-8	7	7.25	-6.94	2	12	-15.38	-15.21	
-1	2	-69.88	-75.38	-4	6	-9.95	-10.26	-8	8	11.65	12.54	2	13	-10.72	-10.11	
-1	3	65.12	68.91	-4	7	8.31	5.39	-8	10	7.52	6.77	2	16	11.13	12.20	
-1	4	-25.78	-26.30	-4	8	-14.06	-14.06	-8	12	-8.89	-11.37	2	17	-10.27	-11.79	
-1	5	-25.78	-26.30	-4	9	-9.05	-8.15	-9	3	-12.39	-13.07	1	1	-19.57	-20.92	
-1	6	-10.80	-7.56	-4	10	-11.75	-10.64	-9	5	10.06	10.46	1	2	-52.83	-54.07	
-1	7	15.35	15.17	-4	11	-24.14	-26.25	-9	8	-6.62	-7.73	1	3	-10.91	-11.79	
-1	8	9.90	5.15	-4	12	6.41	7.43	-9	1	5	15.09	14.91	1	5	13.40	11.53
-1	10	-13.76	12.26	-4	13	19.06	22.76	-9	2	14.15	16.79	1	6	13.40	11.53	
-1	11	27.58	28.46	-4	16	-5.82	-6.94	-9	5	8.10	6.61	1	9	-9.84	-6.25	
-1	12	-15.25	-15.29	-5	0	3.29	4.12	-9	7	-10.78	-9.61	1	10	-19.92	-23.23	
-1	14	-16.78	-16.51	-5	17	7.62	9.20	-9	8	14.91	16.25	1	11	-10.22	-10.86	
-1	15	-20.75	-21.33	-5	2	-45.00	-48.47	-9	6	-18.93	-18.91	1	14	9.09	7.93	
-1	19	13.92	13.05	-5	3	-13.02	-10.25	-9	6	12.						

Table 1 (suite)

H	K	F OBS	F CALC	H	K	F OBS	F CALC
-3	6	-13.11	-14.41	0	6	-10.76	-9.70
-3	7	-6.26	-6.26	0	7	-17.36	-16.82
-3	9	-20.35	-20.85	0	8	17.36	16.53
-3	10	9.35	10.72	0	9	10.25	8.80
-4	1	-7.36	-5.88	0	10	7.82	7.01
-4	2	27.93	29.73	0	11	9.79	8.92
-4	3	-11.39	-10.15	-1	0	26.44	26.31
-4	4	13.72	13.25	-1	1	-10.81	-11.52
-4	5	8.63	6.29	-1	2	-9.29	-8.07
-4	6	-31.03	-31.92	-1	3	-10.96	-9.58
-4	10	10.95	11.68	-1	5	-5.53	-5.37
-5	1	14.71	16.78	-1	7	11.82	12.11
-5	2	7.41	10.65	-1	8	19.28	19.87
-5	3	-10.12	-9.33	-1	11	-8.48	-7.30
-5	4	8.90	7.22	-1	12	-9.39	-8.99
-5	5	-7.80	-8.77	-2	0	4.87	3.36
-5	6	-14.49	-14.55	-2	1	-20.76	-21.83
-5	7	-13.27	-14.50	-2	2	7.51	7.09
-6	1	12.06	11.44	-2	3	-8.78	-8.33
-6	5	-11.67	-9.78	-2	6	-6.65	-5.32
				-2	7	21.26	20.90
				-2	8	-12.08	-13.35
				-2	9	-8.32	-7.64
				-2	10	9.85	10.65
4	1	-12.89	-13.74	-2	11	-16.95	-19.52
3	0	-18.47	-18.43	-3	0	-15.58	-13.62
3	1	-18.47	-18.86	-3	1	-39.69	-40.56
3	3	-15.43	-15.88	-3	2	-15.12	-17.69
3	4	25.22	26.94	-3	3	-6.09	-7.34
3	6	-7.71	-6.67	-3	4	16.95	16.14
3	7	14.87	14.03	-3	5	6.60	6.58
3	8	-6.39	-6.80	-3	6	15.78	15.14
2	0	-28.27	-31.63	-3	7	23.09	12.82
2	1	8.02	7.24	-3	8	-18.07	-19.67
2	2	7.10	6.51	-3	11	-10.81	-11.78
2	4	5.68	3.74	-3	12	-7.21	-7.79
2	5	7.31	7.20	-4	0	15.43	15.50
2	6	11.16	10.89	-4	1	15.07	16.30
2	7	-8.48	-7.30	-4	2	-16.09	-16.78
2	8	-6.29	-6.11	-4	4	14.97	16.81
2	9	-13.96	-12.24	-4	5	-2.64	11.96
2	10	-15.62	-16.58	-4	6	-9.85	8.31
1	0	-14.01	-12.55	-4	7	-14.16	-16.17
1	1	27.15	29.49	-4	8	-16.14	-16.73
1	2	11.88	9.08	-4	1	13.50	15.78
1	3	10.15	10.31	-5	3	11.11	12.07
1	4	-9.79	-6.90	-5	4	6.55	6.98
1	5	-12.03	-10.56	-5	5	-11.52	-12.52
1	7	-18.32	-19.07	-5	7	-17.00	-18.58
1	9	12.99	13.63	-5	9	13.97	15.04
1	10	-10.56	-10.08	-5	0	14.36	15.19
1	11	13.50	11.47	-6	3	11.52	10.72
0	0	7.00	8.32	-6	6	-8.37	-9.26
0	1	17.36	15.63	-6	7	-9.03	-9.18
0	2	13.55	13.43	-6	8	9.34	9.41
0	3	10.10	9.52				
0	4	-18.57	-17.28				
0	5	-5.28	-5.86				

Pour le calcul des $F_c(hkl)$, nous avons écrit un programme général (Goursolle, 1969).

L'affinement a donc été repris avec une agitation anisotrope pour tous les atomes sauf ceux d'hydrogène affectés d'un coefficient d'agitation thermique moyen de 2.

En quatre nouveaux cycles le coefficient de reliabilité R est passé à $R=0.088$.

Discussion des résultats

Le Tableau 2 comporte:

- les coordonnées atomiques en fraction de maille
- au-dessous de chacune d'elles leurs écarts-types calculés en admettant une distribution normale des différences entre facteurs de structure observés et calculés.
- l'écart-type σ sur la position de l'atome.

Dans le Tableau 3 sont donnés:

- les coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes à l'exception des atomes d'hydrogène.
- les écarts types correspondants.

A partir des coordonnées atomiques nous avons cal-

Tableau 2. Positions atomiques

		x	y	z	σ	B_i
Azote	1	-0,5704	0,2780	0,7598		
		0,0007	0,0004	0,0010	0,011 Å	
Carbone	2	-0,6411	0,3510	0,7309		
		0,0009	0,0004	0,0012	0,013	
Carbone	3	-0,8150	0,3621	0,6280		
		0,0009	0,0004	0,0011	0,013	
Carbone	4	-0,9191	0,2973	0,5605		
		0,0008	0,0004	0,0011	0,013	
Carbone	5	-0,8456	0,2233	0,5919		
		0,0009	0,0004	0,0012	0,013	
Carbone	6	-0,6729	0,2169	0,6902		
		0,0010	0,0004	0,0013	0,014	
Carbone	7	-0,5229	0,4177	0,8079		
		0,0010	0,0005	0,0013	0,014	
Carbone	8	-0,3705	0,4262	0,7126		
		0,0011	0,0005	0,0015	0,016	
Carbone	9	-0,2366	0,4904	0,8085		
		0,0014	0,0007	0,0019	0,021	
Carbone	10	-1,1066	0,3085	0,4563		
		0,0009	0,0004	0,0011	0,013	
Azote	11	-1,2154	0,2509	0,4746		
		0,0008	0,0004	0,0010	0,012	
Soufre	12	-1,1655	0,3846	0,3152		
		0,0002	0,0001	0,0003	0,002	
Hydrogène	13	-0,8925	0,4167	0,5833		1,37
Hydrogène	14	-0,9071	0,1731	0,5529		1,37
Hydrogène	15	-0,6165	0,1627	0,6937		1,37
Hydrogène	16	-0,4703	0,4051	0,9506		1,37
Hydrogène	17	-0,6010	0,4717	0,8099		1,37
Hydrogène	18	-0,2933	0,3745	0,7158		1,37
Hydrogène	19	-0,4332	0,4407	0,5625		1,37
Hydrogène	20	-0,1929	0,4760	0,9476		1,37
Hydrogène	21	-0,3249	0,5477	0,7969		1,37
Hydrogène	22	-0,1457	0,4975	0,7392		1,37
Hydrogène	23	-1,3428	0,2620	0,3875		1,37
Hydrogène	24	-1,1617	0,2089	0,5737		1,37

Tableau 3. Coefficients d'agitation thermique anisotrope

		B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
Azote	1	0,0065	0,0021	0,0098	0,0004	0,0030	0,0000
		0,0010	0,0002	0,0016	0,0011	0,0023	0,0008
Carbone	2	0,0062	0,0018	0,0069	-0,0020	0,0017	0,0002
		0,0011	0,0002	0,0018	0,0013	0,0027	0,0009
Carbone	3	0,0057	0,0020	0,0052	-0,0010	0,0052	0,0001
		0,0011	0,0003	0,0018	0,0012	0,0026	0,0009
Carbone	4	0,0053	0,0017	0,0038	-0,0004	0,0054	0,0003
		0,0011	0,0002	0,0017	0,0012	0,0025	0,0008
Carbone	5	0,0082	0,0015	0,0099	-0,0002	0,0036	-0,0004
		0,0012	0,0002	0,0020	0,0013	0,0029	0,0009
Carbone	6	0,0086	0,0020	0,0111	0,0002	0,0030	0,0008
		0,0013	0,0003	0,0021	0,0014	0,0031	0,0010
Carbone	7	0,0082	0,0027	0,0101	-0,0024	0,0010	-0,0011
		0,0013	0,0003	0,0022	0,0015	0,0031	0,0010
Carbone	8	0,0144	0,0023	0,0159	0,0013	0,0142	-0,0019
		0,0016	0,0003	0,0025	0,0016	0,0036	0,0012
Carbone	9	0,0187	0,0040	0,0316	-0,0032	0,0237	-0,0061
		0,0021	0,0004	0,0038	0,0024	0,0051	0,0016
Carbone	10	0,0057	0,0019	0,0058	-0,0005	0,0018	0,0010
		0,0011	0,0003	0,0018	0,0013	0,0026	0,0009
Azote	11	0,0071	0,0026	0,0111	0,0034	-0,0020	0,0023
		0,0011	0,0003	0,0016	0,0013	0,0024	0,0008
Soufre	12	0,0088	0,0019	0,0074	0,0016	-0,0002	0,0014
		0,0003	0,0001	0,0004	0,0004	0,0007	0,0002

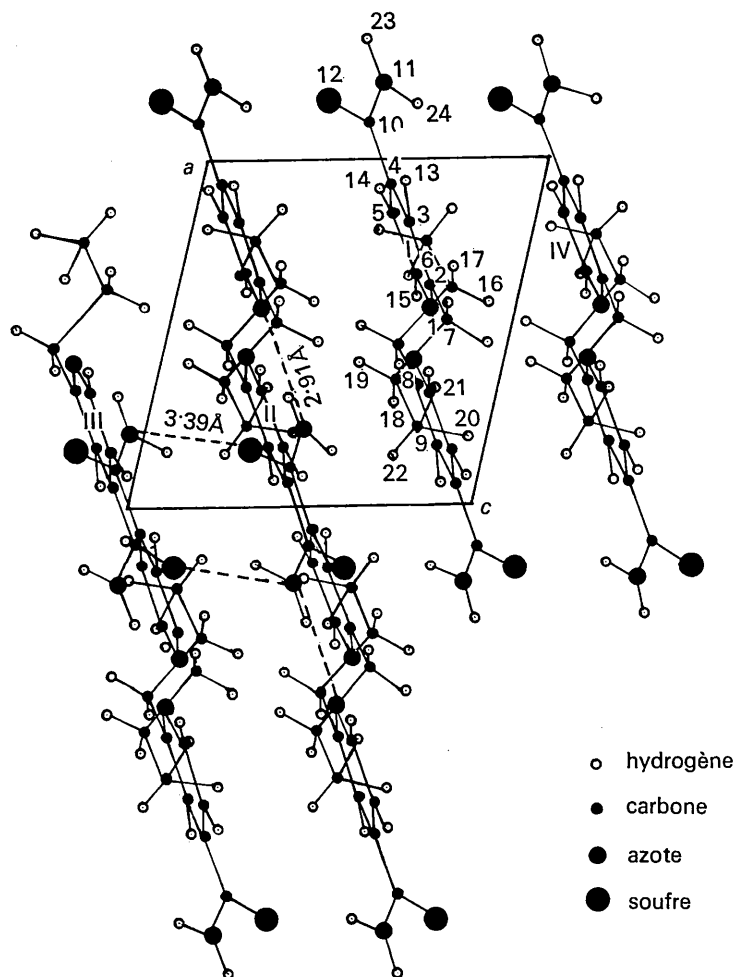


Fig. 1. Projection parallèlement à [010].

culé les longueurs et les angles de liaison dans une molécule ainsi que les écarts-types correspondants.

Les distances interatomiques figurent dans le Tableau 4 et les angles dans le Tableau 5.

Nous avons d'autre part déterminé l'équation du plan moyen du cycle pyridinique

$$x + 0.1163y - 1.6153z + 14.1163 = 0$$

Tableau 4. Longueurs de liaisons

	Distance	σ		Distance
N(1)—C(2)	1,36 Å	0,017 Å	C(3)—H(13)	1,1 Å
C(2)—C(3)	1,41	0,018	C(5)—H(14)	1,0
C(3)—C(4)	1,40	0,018	C(5)—H(15)	1,0
C(4)—C(5)	1,39	0,019	C(7)—H(16)	1,1
C(5)—C(6)	1,39	0,020	C(7)—H(17)	1,1
C(6)—N(1)	1,35	0,018	C(8)—H(18)	1,1
C(4)—C(10)	1,51	0,018	C(8)—H(19)	1,1
C(10)—N(11)	1,33	0,018	C(9)—H(20)	1,1
C(10)—S(12)	1,67	0,015	C(9)—H(21)	1,2
C(2)—C(7)	1,50	0,020	C(9)—H(22)	1,0
C(7)—C(8)	1,53	0,022	N(11)—H(23)	1,1
C(8)—C(9)	1,57	0,027	N(11)—H(24)	1,0

Tableau 5. Angles de liaisons

Angles		σ	Angles		σ
C(6)—N(1)—C(2)	117° 40'	0° 50'	C(4)—C(5)—C(6)	118° 30'	0° 50'
N(1)—C(2)—C(3)	121° 00'	0° 50'	C(5)—C(6)—N(1)	124° 20'	0° 60'
N(1)—C(2)—C(7)	116° 20'	0° 50'	C(2)—C(7)—C(8)	112° 00'	1° 00'
C(7)—C(2)—C(3)	122° 40'	0° 50'	C(7)—C(8)—C(9)	111° 30'	1° 10'
C(2)—C(3)—C(4)	119° 50'	0° 50'	C(4)—C(10)—N(11)	114° 20'	0° 50'
C(3)—C(4)—C(5)	118° 30'	0° 60'	C(4)—C(10)—S(12)	121° 10'	0° 40'
C(3)—C(4)—C(10)	120° 10'	0° 50'	N(11)—C(10)—S(12)	124° 20'	0° 50'
C(10)—C(4)—C(5)	121° 20'	0° 50'			

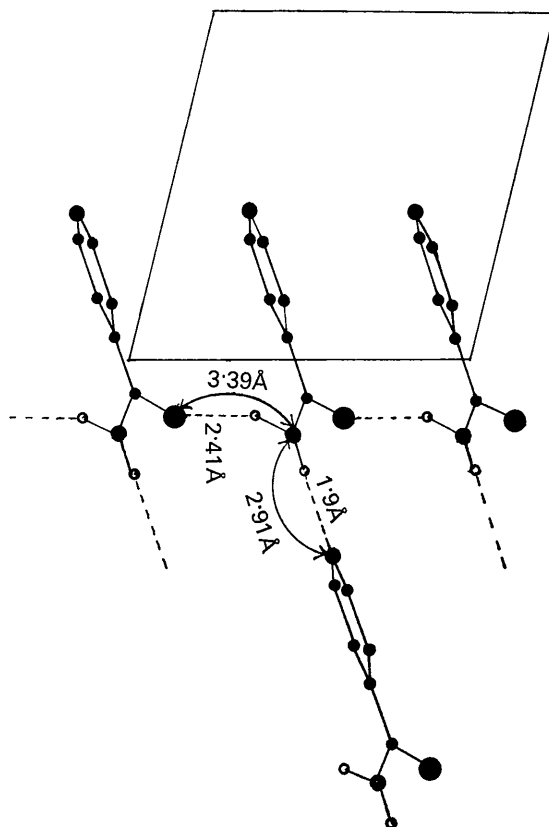


Fig. 2. Liaisons hydrogène.

Ce cycle est pratiquement plan: les distances à ce plan des différents atomes liés au cycle sont petites (Tableau 6).

Tableau 6. Distances au plan moyen du cycle

Azote	1	0,001	Carbone	7	0,002
Carbone	2	-0,012	Carbone	10	-0,037
Carbone	3	0,015	Hydrogène	13	0,064
Carbone	4	-0,007	Hydrogène	14	0,036
Carbone	5	-0,004	Hydrogène	15	0,150
Carbone	6	0,007			

Remarquons, par ailleurs, que les longueurs des quatre liaisons C-C du cycle pyridinique varient de 1.39 à 1.42 Å. Les liaisons C-N sont très voisines (1.35 et 1.36 Å). En ce qui concerne les angles, ils varient de 117°4 à 124°1. Il est à noter que la dissymétrie du cycle due aux deux liaisons C-N plus courtes, se retrouve dans les angles puisque l'angle C-N-C est le plus petit (117°4) du cycle et les angles C-C-N sont tous les deux supérieurs à 120°.

Quant aux trois atomes S(12), C(10), N(11) du groupement thiocarbamoyle, ils déterminent un plan dont l'équation est:

$$x - 1.1462y - 1.6619z + 21.0103 = 0.$$

Il faut remarquer que l'atome C(4) est pratiquement dans ce plan; il s'en écarte de 0.12 Å ce qui est très faible.

Les trois liaisons du groupe thiocarbamoyle sont coplanaires. On vérifie que la somme des trois angles qu'elles font entre elles est égale à 360°: l'atome C(10) est donc hybridé en sp^2 .

Les longueurs des liaisons semblent indiquer une distribution électronique particulière qui ne correspond pas exactement à une double liaison C=S et à une liaison C-N simple.

La liaison C-N a une longueur de 1.33 Å peu différente de celles qu'on trouve dans le cycle pyridinique et plus généralement dans les composés hétérocycliques (non saturés).

La longueur C-S (1.67 Å) est nettement plus longue que celle de la double liaison C=S (1.56 Å); elle se rap-

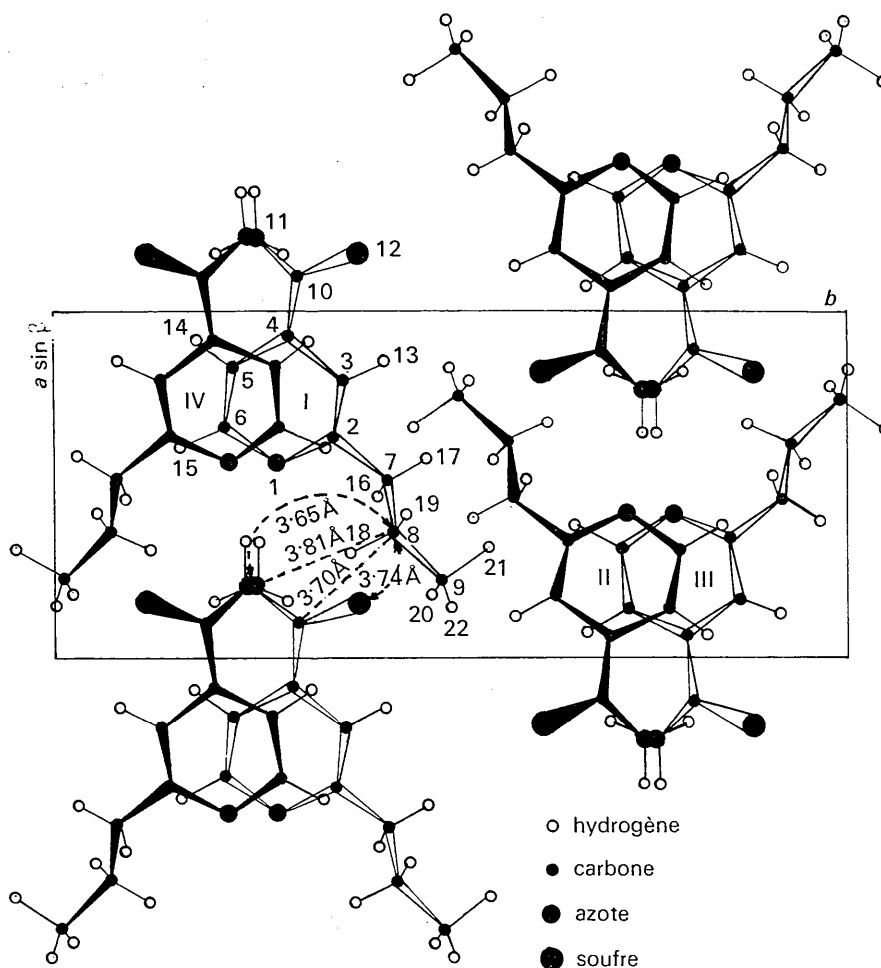


Fig. 3. Projection parallèle à [001].

proche de la liaison C-S hétérocyclique de valeur moyenne 1.73 Å. L'angle dièdre φ des plans du cycle pyridinique et du groupe thiocarbamoylé a pour valeur 34°. L'atome de soufre est au-dessous du plan du cycle (à 0.78 Å), l'atome d'azote est au-dessus (à 0.70 Å). Cette rotation du groupe S-C-NH₂ est due à son encombrement; la distance entre les atomes S et H(13), lié au carbone C(3), est de 2.63 Å; elle est inférieure à la somme des rayons de van der Waals (3 Å).

Toutes ces valeurs caractéristiques, à savoir: longueur C-N et C-C du cycle pyridinique; C-S du groupe thiocarbamoylé ainsi que les angles NH₂-C-S et φ semblent être des grandeurs assez constantes dans tous les dérivés de cette série (Colleter & Gadret, 1967, 1968*a,b*).

Nous avons d'ailleurs déjà indiqué qu'on les retrouve dans des dérivés voisins comme la thiourée, l'éthylène thiourée, l'acide thiobarbiturique, la benzamide ... (Colleter & Gadret, 1967; Goursolle, 1969).

Enfin notons les traits les plus importants du groupement propyle. Les trois atomes C(7), C(8), C(9) de cette chaîne déterminent un plan d'équation:

$$x - 1.8127y + 1.5619z + 9.2825 = 0.$$

L'atome C(2) du cycle se trouve lui aussi très près de ce plan (à 0.15 Å): il en est de même pour l'hydrogène H(22) fixé sur le C(9) (à 0.21 Å).

Les atomes d'hydrogène sont disposés symétriquement de part et d'autre. Le plan de la chaîne propyle fait un angle dièdre $\varphi' = 69^\circ$ avec le plan du cycle.

Remarquons que l'agitation thermique des atomes C(7), C(8), C(9) et l'écart-type sur leurs coordonnées va en augmentant quand on s'éloigne du cycle; cela se traduit par une incertitude sur la position du C(9), ce qui rend peu significatives d'une part la distance C(8)-C(9) (1.57 Å) et d'autre part la position des hydrogènes du méthyle terminal.

Liaison hydrogène

Nous avons porté dans le Tableau 7 les distances intermoléculaires les plus courtes et en regard la somme des rayons de van der Waals qui leur correspondent.

Tableau 7. Distances interatomiques entre molécules voisines

	Distances interatomiques	Sommes des rayons de van der Waals
N(1, I) ... N(11, IV + a)	2,91 Å	3,75 Å
N(1, I) ... C(6, IV)	3,48	3,35
N(1, I) ... C(5, IV)	3,63	3,35
N(1, I) ... N(11, I + a)	3,88	3,75
N(11, I) ... S(12, IV)	3,36	4,00
N(11, I) ... C(10, IV)	3,61	3,35
C(8, I) ... N(11, IV + a)	3,65	3,35
C(8, I) ... C(10, I + a)	3,70	3,60
C(8, I) ... S(12, I + a)	3,74	3,65
C(8, I) ... C(8, II)	4,18	3,60
C(2, I) ... C(5, IV)	3,66	3,60
C(2, I) ... C(6, IV)	3,67	3,60

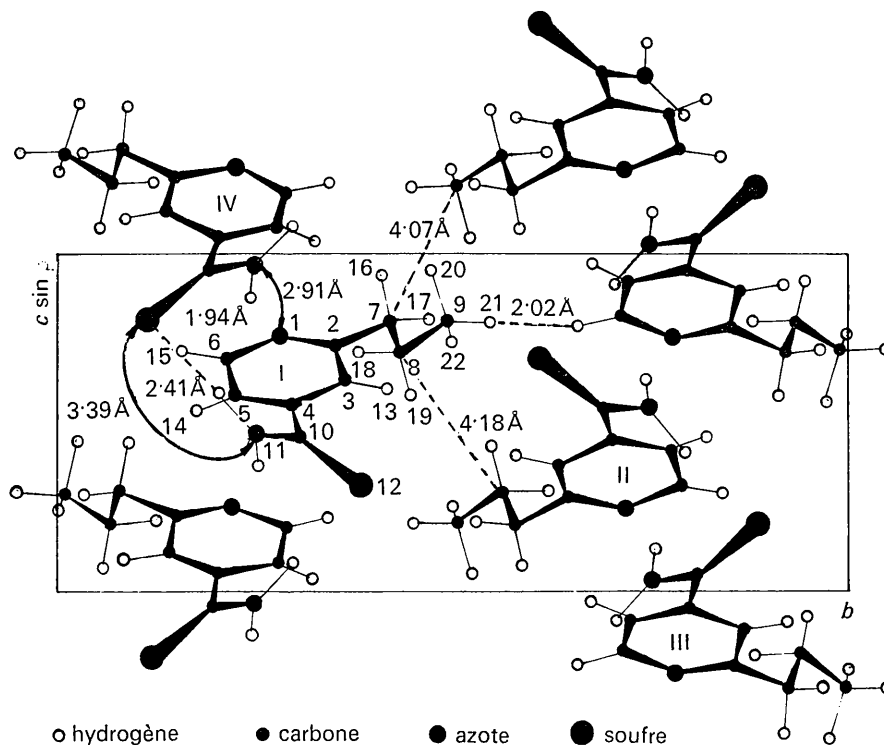


Fig. 4. Projection parallèlement à [100].

Tableau 7 (suite)

	Distances interatomiques	Sommes des rayons de van des Waals
C(5, I)····C(4, IV)	3,68	3,60
C(5, I)····S(12, IV)	3,79	3,65
C(5, I)····C(10, IV)	3,80	3,60
C(6, I)····C(5, IV)	3,70	3,60
C(6, I)····C(4, IV)	3,72	3,60
C(6, I)····C(6, IV)	3,89	3,60
C(3, I)····C(5, IV)	3,81	3,60
C(4, I)····C(5, IV)	3,88	3,60
C(7, I)····C(6, III+c)	3,94	3,60
C(9, I)····C(9, II+c)	4,09	3,60

Sur la projection effectuée parallèlement à [010] (Fig. 1) on voit nettement, orientés suivant la direction [201], des enchaînements de molécules associées par liaison hydrogène N(1,I)-H(23,I)-N(11,IV+a) (2.91 Å); l'angle de cette liaison est de 148°36.

Sur la même projection on voit des liaisons S(IV)---H(24,I)-N(11,I) (3.39 Å). On a rarement observé des liaisons de ce type qui semblent pourtant être un caractère constant de ce genre de structure (Colleter & Gadret, 1967, 1968a, b). L'angle N-H-S a pour valeur 155°23. Ces deux sortes de liaisons hydrogène, formant un angle de 103°, organisent des couches dans lesquelles les molécules sont réparties de part et d'autre du plan de glissement (010) presque perpendiculairement à celui-ci (angle de 86°5). Ces liaisons hydrogène sont représentées sur la Fig. 2. Sur cette projection parallèle à [010], une molécule sur deux a été effacée (les chaînes propyle ne sont pas représentées pour simplifier le dessin). Entre ces couches, les chaînes propyle de deux molécules se déduisant par inversion sont voisines et remplissent un espace peu dense.

Forces de van der Waals

Outre les liaisons hydrogène, les forces de van der Waals contribuent à assurer la cohésion cristalline entre molécules d'une même couche, superposées de part et d'autre du plan de glissement (Fig. 3).

Les distances les plus courtes entre les cycles pyridiniques sont de l'ordre de 3.60 Å; l'angle entre les plans moyens des cycles de deux molécules superposées a pour valeur 7°.

Les enchaînements moléculaires parallèles, dûs à la liaison hydrogène de N---H-N (2.91 Å) (Fig. 4), constituent des feuillets contenant approximativement les noyaux pyridiniques. Les contacts entre deux enchaîne-

ments voisins s'effectuent entre atomes d'hydrogène, H(15) relié au cycle de la molécule III+c et H(21) relié au C(9) de la chaîne propyle de la molécule I; leur distance (2.02 Å) est inférieure à la somme des rayons de van der Waals. Ces contacts, dans une direction sensiblement perpendiculaire aux liaisons N---H-N fournissent la seule explication de la constitution des feuillets.

Entre ces feuillets, signalons la proximité du C(8) de la molécule I avec le groupe thiocarbamoyle de la molécule I+a [C(8)-C(10): 3.70; C(8)-S: 3.74 Å] (Fig. 3).

D'autre part, ce même carbone 8 semble en contact assez lâche avec le N(11) de la molécule IV+a (3.65 Å). Ce qui semble le situer approximativement entre les groupes thiocarbamoyles de deux molécules superposées (I+a et IV+a).

Conclusion

En résumé l'assemblage cristallin est constitué par des enchaînements de molécules, antiparallèles suivant la direction [201], formant des feuillets parallèles.

Le lien entre molécules d'un même enchaînement s'établit par une liaison hydrogène N---H-N: il est donc étroit. En revanche les chaînes constituant le même feuillet semblent avoir entre elles des contacts limités au niveau du noyau pyridinique et du groupe propyle.

Entre molécules empilées le long du plan de glissement on note des liaisons hydrogène S---H-N et des forces de van der Waals entre cycles pyridiniques superposés qui constituent de la sorte, des couches moléculaires dont la cohésion semble grande.

Il faut retenir l'absence d'un empilement régulier de ces cycles contrairement à ce qui caractérise la structure de la thiocarbamoyl-4-pyridine (base) (Colleter & Gadret, 1967) et à un degré moindre celles du chlorhydrate et bromhydrate d'éthionamide (Colleter & Gadret, 1968a, b).

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). Communication personnelle.
 COLLETER, J. C. & GADRET, M. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **9**, 3463.
 COLLETER, J. C. & GADRET, M. (1968a). *Acta Cryst.* **B24**, 513.
 COLLETER, J. C. & GADRET, M. (1968b). *Acta Cryst.* **B24**, 519.
 COLLETER, J. C., GADRET, M. & GOURSOLLE, M. (1968). *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, **107**, 170.
 GOURSOLLE, M. (1969). Thèse doctorat en pharmacie, Bordeaux.