

Tableau 4. *Hypophosphite de magnésium hexahydraté. Longueurs et cosinus directeurs des axes principaux d'agitation thermique des atomes de Mg, P, et O*

	<i>j</i>	$\sqrt{u_j^2}$	Cosinus directeurs par rapport à		
			<i>ox</i>	<i>oy</i>	<i>oz</i>
Mg	1	0,160	0,755	0,656	0
	2	0,160	0,638	-0,770	0
	3	0,158	0	0	-1
P	1	0,188	0,749	0	-0,663
	2	0,142	0	1	0
	3	0,142	0,663	0	0,749
O(1)	1	0,262	0,747	0,665	0
	2	0,164	0,665	-0,747	0
	3	0,143	0	0	1
O(2)	1	0,132	0,629	0,608	-0,485
	2	0,152	0,773	-0,425	0,470
	3	0,267	0,080	-0,671	-0,737
O(3)	1	0,179	0,213	-0,727	0,652
	2	0,160	0,926	-0,064	-0,373
	3	0,126	0,313	0,684	0,659

Conclusion

Nous avons donc obtenu un empilement très différent de celui admis jusqu'ici. Il apparaît un réseau de liai-

sons hydrogène, pratiquement de même longueur, entre les molécules d'eau du cation $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ et l'anion PO_2H_2^- . Ces nombreuses liaisons réparties entre un anion et tous les cations l'entourant assurent la cohésion de l'édifice cristallin et expliquent la stabilité de ce composé. De plus, il apparaît que l'oxygène des molécules d'eau est hybridé sp^2 .

Références

- AKUMOTO, Y. (1965). Thesis, Univ. of Tokyo.
 BAUR, W. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1361-1369.
 BRAIBANTI, A., TIRIPICCHIO, A., MANOTTI-LANFREDI, A. M. & BIGOLI, F. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 354-361.
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390-397.
 GUILLERMET, J. (1970). Thèse, Paris.
 HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*. New York: Benjamin.
 LOOPSTRA, B. O. (1958). *Joint Estab. Nucl. Energy Res. Rep. Publ. n° 15*, 64.
 MATSUZAKI, T. & IITAKA, Y. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1933-1938.
 PÉDRAZUELA, A. R., GARCÍA-BLANCO, S. & RIVOIR, L. (1953). *An. Soc. esp. Fis. Quím.* **49**, 255-262.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 1119

Structure Moléculaire de la Bis(diméthyl-2,3 benzothiazoline)

PAR ERIKA MILER-SRENGER

Laboratoire de Cristallochimie, Tour 44, 11 Quai Saint Bernard, Paris 5e, France

(Reçu le 29 juin 1972, accepté le 23 novembre 1972)

Crystals of bis-(2,3-dimethylbenzothiazoline) are monoclinic, space group $P2_1/a$, with two molecules in a unit cell of dimensions $a=17.67$, $b=6.16$ and $c=7.66$ Å, $\beta=105.4^\circ$. The crystal structure was solved by three-dimensional Patterson and Fourier syntheses using the heavy-atom technique. The atomic parameters were refined by full-matrix least-squares calculations. Hydrogen atoms were located by a difference Fourier synthesis and their positional parameters refined. The final R index was 8.3% for 1321 observed reflexions collected by the multiple-film method using $\text{Cu K}\alpha$ radiation. An S-C bond of 1.86 Å is observed. The molecular geometry around the central C-C bond compares well with that observed in hexamethylethane. The dihedral angle between the benzene and the five-membered ring is 15° .

Introduction

L'étude radiocristallographique de l'anhydrobase du diméthyl-2,3 benzothiazole a révélé une liaison S(II)-C(sp^3) anormalement longue (1,86 Å) dans la partie benzothiazoline de la molécule (Miler-Srenger, 1969). Ces résultats semblaient expliquer une des hypothèses émises sur la réactivité de ce composé (Larivé & Denilauler, 1961). Afin de savoir si cette distance inhabituelle est propre à la molécule de la diméthyl-2,3 benzothiazoline, ou si elle ne représente qu'une exception,

nous avons entrepris l'analyse structurale de la bis-(diméthyl-2,3 benzothiazoline).

Partie expérimentale

Les cristaux ont été synthétisés par C. Goumont dans les laboratoires de recherches de Kodak-Pathé (Goumont, 1969).

La bis(diméthyl-2,3 benzothiazoline) cristallise sous forme de prismes aplatis, incolores, dans l'ensemble presque tous maclés.

Les données cristallographiques sont les suivantes.

Formule brute	$C_{18}N_2S_2H_{20}$
Z	2
Groupe spatial	$P2_1/a$
a	17,67 (3) Å
b	6,160 (15)
c	7,66 (2)
β	105,4° (2)
V	803 Å ³
D_c	1,348g cm ⁻¹
D_m (par flottaison dans une solution d'iodure de potassium)	1,33
Coefficient d'absorption linéaire pour $K\alpha$ du cuivre	28 cm ⁻¹

1327 réflexions ($hk0-hk6$) ont été enregistrées par la méthode photographique des films superposés à l'aide d'un goniomètre de Weissenberg en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre. Les intensités des taches de diffrac-

tion ont été mesurées au moyen d'un densitomètre Huët, puis corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. La correction de Phillips a été appliquée pour tenir compte des déformations des taches. Des valeurs arbitraires, correspondant à la moitié de la plus faible intensité mesurable, ont été attribuées aux réflexions non observées. La mise à l'échelle des strates a été effectuée par la méthode statistique de Wilson; on a admis un coefficient moyen de température de 2,4 Å².

Détermination de la structure et affinement

L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle a permis de localiser les positions des atomes de soufre. La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés ont été extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

Tableau 1. Coordonnées atomiques et coefficients des ellipsoïdes d'agitation thermique

Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses. Tous les nombres sont multipliés par 10⁴.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S(1)	4279 (0,5)	2618 (1)	814 (1)	20 (0,3)	132 (2)	53 (2,5)	13 (0,5)	19 (1)	11 (1)
C(2)	5034 (2)	448 (5)	979 (5)	11 (1)	137 (8)	38 (7)	4 (2)	0,6 (2)	-0,3 (5)
N(3)	4824 (2)	-1227 (5)	2125 (4)	13 (1)	205 (9)	35 (6)	9 (2)	8 (2)	40 (5)
C(4)	4055 (2)	-1069 (6)	2320 (5)	16 (1)	165 (9)	13 (7)	2 (2)	6 (2)	-10 (5)
C(5)	3676 (2)	-2614 (6)	3090 (6)	22 (1)	222 (12)	36 (9)	1 (3)	16 (2)	12 (6)
C(6)	2911 (3)	-2185 (8)	3234 (6)	24 (1)	276 (13)	82 (10)	-19 (3)	23 (3)	1 (8)
C(7)	2534 (2)	-283 (8)	2572 (6)	15 (1)	343 (15)	78 (9)	11 (3)	15 (2)	-7 (8)
C(8)	2903 (2)	1264 (7)	1776 (5)	15 (1)	264 (12)	60 (8)	18 (3)	10 (2)	-3 (7)
C(9)	3667 (2)	848 (6)	1658 (5)	14 (1)	191 (10)	19 (7)	9 (2)	9 (2)	-6 (5,5)
C(10)	5833 (2)	1477 (7)	1786 (6)	19 (1)	225 (11)	24 (8)	-16 (3)	1 (2)	-29 (7)
C(11)	5396 (3)	-2418 (7)	3456 (7)	21 (1)	235 (13)	37 (10)	14 (3)	1 (2)	22 (6)

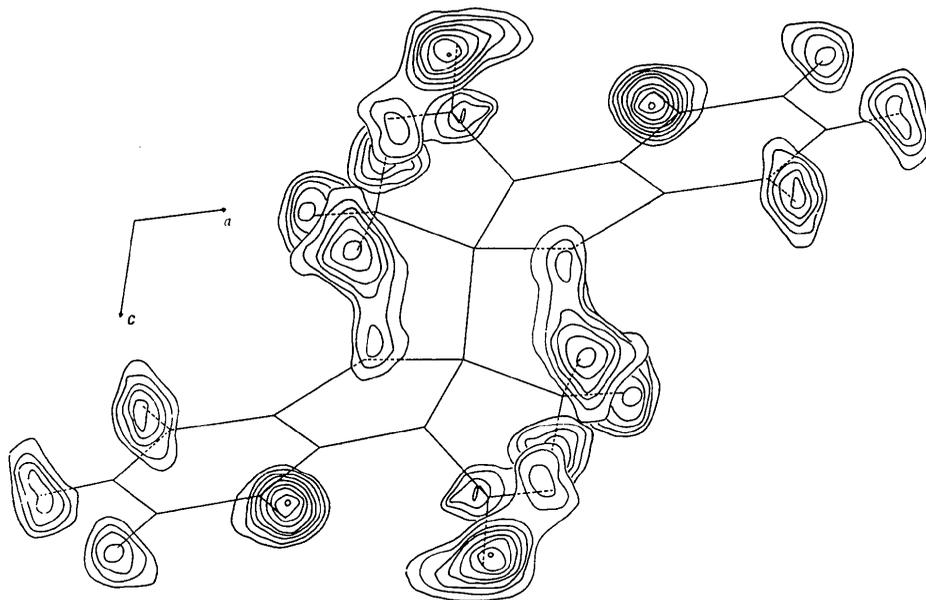


Fig. 1. Sections de la fonction série différence passant par les positions probables des atomes d'hydrogène et projetées sur le plan ac . L'intervalle entre les courbes d'égale densité électronique est de 0,1 eÅ⁻³ à partir de 0,2 eÅ⁻³.

L'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés a été entrepris sur l'ordinateur CDC 3600 en utilisant le programme *SAPHIR*, version mo-

difiée de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962). Les coordonnées atomiques, les facteurs d'échelle et les coefficients d'agitation thermique isotrope, puis anisotrope ont été affinés jusqu'à ce que l'indice d'accord R ait atteint la valeur de 0,135. A ce stade, une série différence a mis en évidence les positions des 10 atomes d'hydrogène. Les coefficients d'agitation thermique isotrope attribués à ces atomes ont été ceux des atomes de carbone auxquels ils sont liés.

Avant d'achever l'affinement des paramètres atomiques, nous avons éliminé, parmi les réflexions observées, 6 facteurs de structures, affectés par l'extinction secondaire, et relatifs aux plans: (200), (110), (111), ($\bar{2}$ 12), (201) et (012). Dans les calculs suivants, nous n'avons introduit que 110 réflexions non mesurables, celles dont les valeurs calculées ont été $F_c \geq \frac{1}{3}F_o$. Le poids à appliquer aux divers facteurs de structure a été évalué selon la méthode de Cruickshank (1961) en considérant séparément les facteurs de structure non observés.

Après avoir réajusté les facteurs d'échelle, l'affinement des coordonnées de tous les atomes et des facteurs de température anisotropes des atomes de carbone, d'azote et de soufre a été poursuivi jusqu'à ce que les variations des paramètres soient égales ou inférieures à $0,1\sigma$. L'indice d'accord a atteint les valeurs de 8,5 et 8,3%, suivant qu'il est tenu compte ou non des facteurs de structure non observés. Le coefficient $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (m - n)]^{1/2}$ est égal à 1,015, m étant le nombre d'observations, et n le nombre des paramètres variables indépendants.

Nous trouvons dans le Tableau 1 les coordonnées atomiques et les coefficients de l'ellipsoïde d'agitation thermique des atomes de carbone, d'azote et de soufre. Les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotrope des atomes d'hydrogène sont donnés

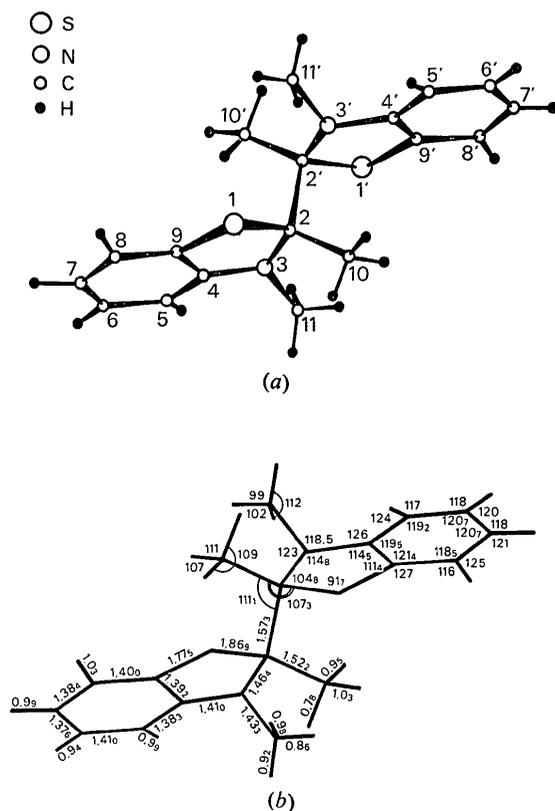


Fig. 2. (a) Bis(diméthyl-2,3 benzothiazoline). (b) Distances interatomiques (Å) et angles de valence ($^{\circ}$).

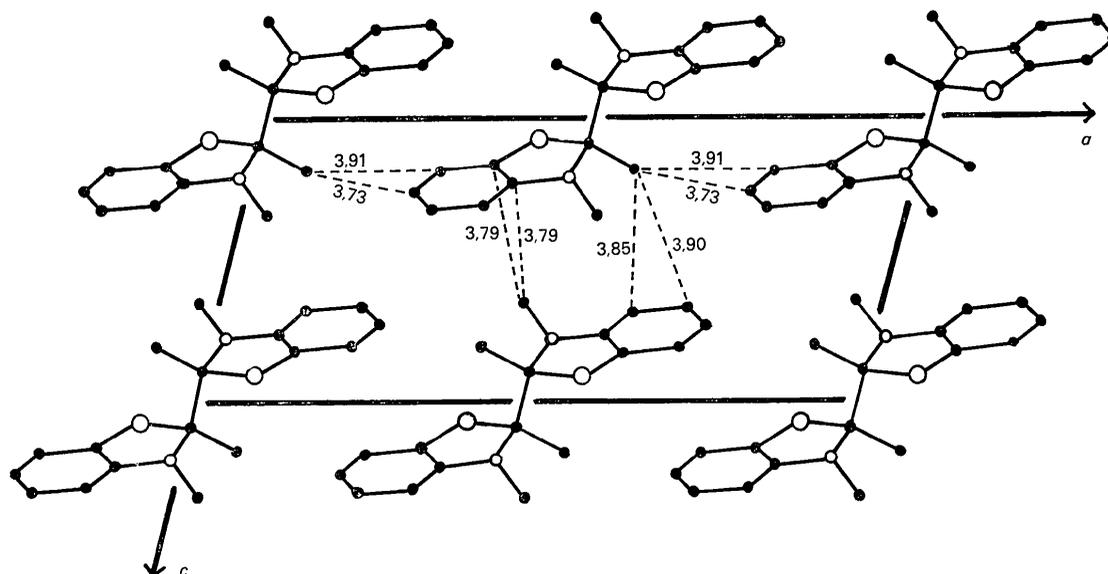


Fig. 3. Contact intermoléculaire. Les distances sont données en Å.

dans le Tableau 2; à côté de chaque quantité est indiqué l'écart-type.*

Tableau 2. *Coordonnées et facteurs de température isotropes des atomes d'hydrogène*

Les écarts-types sont indiqués à côté des valeurs correspondantes.
Les valeurs des coordonnées et des écarts-types sont multipliées par 10^3 .

	x	y	z	B (Å ²)
H(5)	390 (3)	-407 (8)	350 (6)	2,3
H(6)	266 (3)	-322 (9)	380 (7)	3,0
H(7)	200 (3)	-2 (7)	274 (6)	2,4
H(8)	267 (3)	275 (7)	130 (6)	2,2
H1(10)	591 (3)	271 (8)	112 (7)	2,3
H2(10)	584 (3)	182 (8)	277 (8)	2,3
H3(10)	628 (3)	40 (8)	180 (6)	2,3
H1(11)	532 (3)	-397 (8)	324 (6)	2,2
H2(11)	545 (3)	-207 (7)	466 (8)	2,2
H3(11)	588 (3)	-225 (7)	342 (6)	2,2

La Fig. 1 représente les sections de la fonction série différence passant par les positions des atomes d'hydrogène et projetées sur le plan *ac*. Les courbes d'égale densité électronique sont tracées tous les $0,1 \text{ e}\text{Å}^{-3}$ à partir de $0,2 \text{ e}\text{Å}^{-3}$ ($\sigma_0 = 0,1 \text{ e}\text{Å}^{-3}$).

Description de la molécule

Les valeurs des distances interatomiques et des angles de valence sont indiquées sur la Fig. 2(b). Les erreurs moyennes des distances interatomiques sont respectivement 0,006, 0,004, 0,003 et 0,05 Å pour les liaisons C-C, C-N, C-S et C-H. L'écart-type moyen correspondant aux angles de valence entre les atomes de carbone, d'azote et de soufre est 0,3 et $3,3^\circ$, quand les

Tableau 3. *Déplacements quadratiques moyens des atomes en Å suivant chacun des trois axes des ellipsoïdes d'agitation thermique avec les écarts-types correspondants*

Toutes les valeurs sont multipliées par 10^3 .

	u_1	u_2	u_3
S(1)	101 (3)	143 (1)	188 (1)
C(2)	98 (8)	132 (5)	164 (5)
N(3)	82 (11)	137 (5)	206 (4)
C(4)	50 (21)	154 (5)	180 (5)
C(5)	83 (16)	178 (5)	207 (6)
C(6)	127 (10)	182 (6)	240 (6)
C(7)	124 (8)	157 (6)	259 (6)
C(8)	120 (9)	140 (6)	232 (5)
C(9)	59 (18)	141 (5)	196 (5)
C(10)	69 (16)	167 (5)	217 (5)
C(11)	96 (13)	180 (6)	220 (6)

* La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible à la National Lending Library, Angleterre (Publication Supplémentaire No. SUP 30084). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

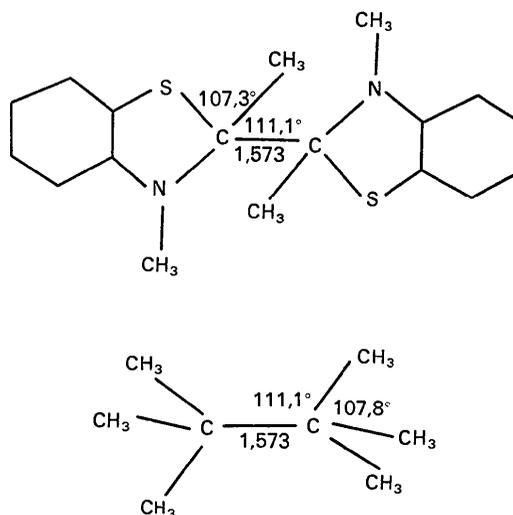
atomes d'hydrogène rentrent en considération. Dans les discussions qui suivent, nous avons appliqué un facteur multiplicatif 2 à ces valeurs.

Dans le Tableau 3 figurent les composantes du déplacement quadratique moyen des atomes suivant chacun des trois axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique.

Longueurs de liaisons et angles

Nous observons dans cette molécule deux liaisons anormalement longues: celle de C(2)-C(2'), ($1,57_3 \text{ Å}$) d'une part, et celle de S(1)-C(2) ($1,86_9 \text{ Å}$) d'autre part.

L'allongement de la liaison C(2)-C(2') de $0,04 \text{ Å}$ (la valeur normale d'une liaison C(sp^3)-C(sp^3) est $1,533 \text{ Å}$) est significatif: $\Delta/\sigma = 0,040/0,012 = 3,3$. La longueur de cette liaison et les angles de valence C(10)-C(2)-S(1) ($107,3^\circ$) et C(10)-C(2)-C(2') ($111,1^\circ$) concordent avec les résultats obtenus pour l'hexaméthyle éthane (Bartell, 1966). Bartell attribue l'allongement de la liaison centrale dans ce composé aux forces de van der Waals intramoléculaires, ce qui devrait être aussi le cas dans la bis(diméthyl-2,3 benzothiazoline).



La liaison S(1)-C(2) ($1,869 \text{ Å}$) est une liaison S(II)-C(sp^3) anormalement longue. Le groupement méthyle étant un donneur d'électrons, il pourrait perturber la liaison C-S qui se déformerait pour minimiser l'énergie totale de répulsion entre les électrons.

Dans l'imino-2 phényl-5 thiazolidinone-4 (Plastas & Stewart, 1969) et le méthoxycarbonylméthylène-5 piperidino-2 Δ^2 thiazolinone-4 (Cameron & Hair, 1971) où une délocalisation des électrons se produit à travers la partie N-C-N-C de la molécule, la liaison S(1)-C(2) n'est pas affectée malgré la présence des substituants donneurs d'électrons en position 2.

A titre de comparaison, nous citons dans le Tableau 4 les longueurs de liaison C(2)-S(1) et C(5)-S(1) enregistrées dans la molécule de thiazoline avec différents substituants en position 2.

Tableau 4. Longueurs des liaisons S-C enregistrées dans la molécule de thiazoline avec différents substituants en position 2

	Liaison en Å	
	S(1)-C(2)	S(1)-C(5)
Méthoxycarbonylméthylène-5 piperidino-2 Δ^2 thiazolinone-4 (Cameron & Hair, 1971)	1,782	1,718
Imino-2 phényl-5 thiazolidinone-4 (Plastas & Stewart, 1969)	1,754	1,818
(Hydroxy-2 éthylamino)-2 thiazoline-2 (Miller <i>et al.</i> , 1964)	1,77	1,79
Méthyl-3 benzothiazoline thione-2 (Wheatley, 1961)	1,77	1,78
Phényl-5 thiazolidinedione-2,4 (Matthews, 1964)	1,776	1,81
Benzoylimino-2 méthyl-3 thiazolidone-5 (Steeple, 1961)	1,79	1,78
Anhydrobase du diméthyl-2,3 benzothiazole (Miler-Srenger, 1969)	1,86 ₁	1,75 ₁
Bis(diméthyl-2,3 benzothiazoline)	1,86 _s	1,77 _s

Planéité de la molécule

L'équation du plan moyen a été déterminée par la méthode de Schomaker, Waser, Marsh & Bergman (1959). Les calculs ont été effectués par le programme NRC 22 (Ahmed & Pippy, 1967). Les équations des plans moyens passant par 6 et 5 atomes de carbone du noyau benzénique ainsi que les distances des atomes à ces plans, sont données dans le Tableau 5.

Tableau 5. Les équations des plans moyens: $lX + mY + nZ - p = 0$ sont établies par rapport à un système d'axes orthogonaux où X coïncide avec l'axe a , Y est dans le plan ab et Z est le long de l'axe c^*

Les distances d_i des atomes au plan moyen et les écarts-types relatifs à ces distances sont exprimés en Å.

Equations des plans moyens relatifs à deux groupes d'atomes de carbone du noyau benzénique

$$A \quad 0,1383X - 0,4289Y - 0,8927Z + 2,1673 = 0$$

$$B \quad 0,1374X - 0,4330Y - 0,8909Z + 2,1606 = 0$$

	Distance des atomes aux plans moyens et écarts-types correspondants	
	A d_i (Å)	B d_i (Å)
C(4)†	-0,005 (3)	0,000 (3)
C(5)†	0,010 (4)	
C(6)†	-0,008 (5)	-0,001 (5)
C(7)†	-0,000 (4)	0,001 (4)
C(8)†	0,003 (4)	-0,000 (4)
C(9)†	0,001 (3)	-0,000 (3)
S(1)	-0,085 (1)	-0,090 (1)
C(2)	0,201 (3)	0,202 (3)
N(3)	-0,028 (3)	-0,022 (3)
C(5)		0,019 (4)
C(10)	-0,776 (4)	-0,774 (4)
C(11)	-0,694 (5)	-0,682 (5)
	$\chi^2 = 11,184$	$\chi^2 = 0,077$

† Atomes inclus dans le calcul.

La molécule de la bis(diméthyl-2,3 benzothiazoline) est centrosymétrique, et par conséquent les deux moitiés de la molécule sont parallèlement déplacées l'une par rapport à l'autre.

L'angle dièdre formé par les plans passant par les atomes C(6), C(7) et C(8) d'une part, et S(1), C(2), N(3) d'autre part, est 14,8°. Preuss, Hoppe, Hecht-fischer & Zechmeister (1971) ont constaté que l'angle dièdre entre le noyau benzénique et des cycles condensés dépend du nombre d'atomes dans ce dernier. La

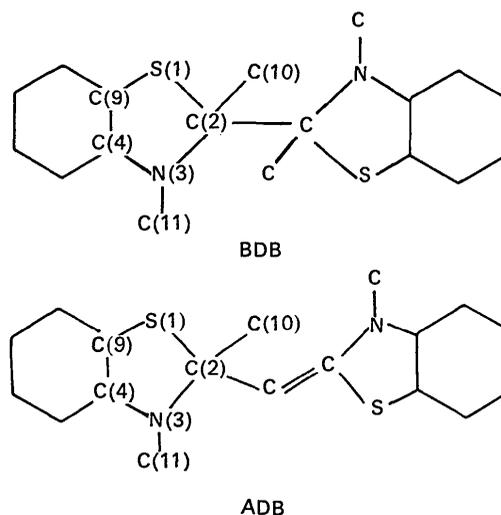
valeur de 17,8° observée dans la molécule du diméthyl-2,2 thioindoxyl-dioxyde-1,1 est du même ordre de grandeur que la valeur de l'angle dièdre déterminé pour la bis(diméthyl-2,3 benzothiazoline).

Contact intermoléculaire

Les distances intermoléculaires les plus courtes (Fig. 3) correspondent à des contacts de van der Waals.

Conclusion

Afin de comparer la configuration moléculaire de la bis(diméthyl-2,3 benzothiazoline) (BDB) avec la partie benzothiazoline de l'anhydrobase du diméthyl-2,3 benzothiazole (ADB), les longueurs de liaisons des deux composés sont données dans le Tableau 6.



Le raccourcissement des liaisons S(1)-C(9) et N(3)-C(4) dans l'ADB par rapport à celles du BDB pourrait être significatif et indiquerait une plus forte interaction dans l'ADB entre le benzène et l'hétérocycle.

Nous observons une différence significative entre les distances interatomiques N-CH₃ dans les deux composés ainsi que l'ouverture de l'angle C(11)-N(3)-C(2) de 118° dans l'ADB à 123° dans le BDB. L'encombrement stérique plus important de la BDB pourrait en être la cause.

Tableau 6. Longueurs de liaisons en Å de la bis(diméthyl-2,3-benzothiazoline) et de l'anhydrobase du diméthyl 2,3 benzothiazole

Les écarts-types correspondants sont indiqués entre parenthèses.

	BDB	ADB
S(1)–C(2)	1,869 (3)	1,861 (9)
C(2)–N(3)	1,464 (4)	1,490 (9)
N(3)–C(4)	1,409 (4)	1,370 (9)
S(1)–C(9)	1,775 (3)	1,751 (8)
N(3)–C(11)	1,433 (4)	1,478 (9)
C(2)–C(10)	1,522 (6)	1,520 (10)
C—C	1,390 (6)	1,400 (11)
moyen du benzène		

Nous retrouvons dans les deux composés la même distance S(II)–C(sp³) anormalement longue, ce qui est une preuve que la déformation de cette liaison est propre à la molécule de la diméthyl-2,3 benzothiazoline.

Je suis reconnaissante à Mademoiselle C. Stora pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail. Je présente tous mes remerciements à M H. Larivé et à ses collaborateurs pour m'avoir proposé le sujet de ce travail et préparé des cristaux. Je tiens également à remercier Mademoiselle M. Poujade de l'aide qu'elle m'a apportée dans l'exécution des calculs.

Acta Cryst. (1973). B29, 1124

The Crystal Structure of Methylene Blue Thiocyanate

BY ANDREE KAHN-HARARI,* R. E. BALLARD,† AND E. K. NORRIS

School of Chemical Sciences, University of East Anglia, Norwich NOR 88C, England

(Received 17 January 1973; accepted 22 January 1973)

The crystal structure of methylene blue thiocyanate comprises parallel planes 3·38 Å apart in which lie all atoms except the methyl hydrogens. Methylene blue molecules in adjacent planes are paired in anti-parallel fashion, the relative orientation being consistent with that suggested from n.m.r. and optical studies for the dimeric molecule in solution.

Spectroscopic studies of solutions containing polymers of planar, dipolar molecules like methylene blue (see Fig. 1) indicate a 'sandwich' structure in which aromatic planes are parallel and permanent dipole moments are opposed (Ballard & Park, 1970; Ballard & Gardner, 1971, Blears & Danyluk, 1967). We now report an X-ray study of methylene blue thiocyanate.

Experimental

Methylene blue thiocyanate was prepared by the addition of excess potassium thiocyanate to an aqueous solution

Références

- AHMED, F. R. & PIPPY, M. E. (1967). NRC 22, Division of Pure Physics, Nat. Res. Council, Ottawa, Canada.
 BARTELL, L. S. (1966). *Trans. ACA*, 2, 134–155.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 CAMERON, A. F. & HAIR, N. J. (1971). *J. Chem. Soc. (B)*, pp. 1733–1736.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, pp. 45–46. Oxford: Pergamon Press.
 GOUMONT, C. (1969). Thèse, C.N.A.M.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, p. 202. Birmingham: Kynoch Press.
 LARIVÉ, H. & DENNILAULER, R. (1961). *Chimia*, 15, 115–126.
 MATTHEWS, B. W. (1964). *Acta Cryst.* 17, 1413–1420.
 MILER-SRENGER, E. (1969). *Bull. Soc. Chim. France*, no. 11, pp. 3970–3981.
 MILLER, R. A. L., ROBERTSON, J. M., SIM, G. A., CLAPP, R. C., LONG, L. JR & HASSELSTROM (1964). *Nature, Lond.* 202, 287–288.
 PLASTAS, L. & STEWART, J. (1969), *J. Chem. Soc. (D)*, 14, 811.
 PREUSS, L., HOPPE, W., HECHTFISCHER, S. & ZECHMEISTER, K. (1971). *Acta Cryst.* B27, 920–932.
 STEEPLE, H. (1961). *Acta Cryst.* 14, 847–855.
 SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* 12, 600–604.
 WHEATLEY, P. J. (1961). *J. Chem. Soc.* pp. 4379–4382.

of methylene blue (B.D.H. standard stain) at 22°C. Yellow-green crystals suitable for X-ray diffraction were obtained in the form of laths by the slow cooling of an ethanolic solution in a Dewar vessel over a period of two days.

A crystal of maximum dimension ~0·1 cm was mounted parallel to the *c* axis along its long edge. Using Cu K α radiation ($\lambda = 1\cdot5418$ Å) oscillation and precession photographs were obtained. The multifilm technique was employed to obtain integrated equi-inclination Weissenberg photographs for *hk* 0–3. The unit cell was found to be orthorhombic with the following dimensions at 22°C;

$$\begin{aligned} a &= 16\cdot83 \pm 0\cdot03 \text{ \AA} \\ b &= 14\cdot66 \pm 0\cdot03 \\ c &= 6\cdot75 \pm 0\cdot02 . \end{aligned}$$

* Present address: Centres d'Etudes de Chimie Métallurgique 15, Rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, France.

† Author to whom correspondence should be addressed.