

drugs is that the crystal forms for the free base and hydrochloride exist in distinctly different conformations (Koch & Germain, 1972). Considerations of this factor will be important in arriving at sound conclusions concerning the probable *in vivo* conformation of these molecules.

While the exact mode of action of these compounds is unknown, the study of molecules of equal or greater activity but possessing pronounced structural differences will help in establishing the essential conformational features required to produce biological activity.

We thank Drs C. Cain and J. Kleis of the McNeil Laboratories for supplying the material used in this investigation and the University of Arizona Computing Center for generous support.

Computer programs used in the solution, refinement,

and analysis of this structure include: Raymond's *UCFACS*, Dewar's *FAME*, Germain's *MULTAN*, Zalkin's *FORDAP*, Busing & Levy's *ORFLS* and *ORFFE*, and Johnson's *ORTEP*.

References

- CAMERMAN, N. & CAMERMAN, A. (1972). *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 8553–8556.
 CHOTHIA, C. H. & PAULING, P. J. (1969). *Nature, Lond.* **223**, 919–921.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635–651.
 KOCH, M. H. J. & GERMAIN, G. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 121–125.
 SCHAEFER, J. P. (1967). *Chem. Commun.* pp. 743–744.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 1890

Nouvel Affinement de la Structure Cristalline du Bis(pyridine-2 Carboxylato) Cuivre (II), Hydraté

PAR RENÉ FAURE, HENRI LOISELEUR ET GERMAINE THOMAS-DAVID

Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude Bernard, Lyon I,
43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 1 mars 1973, accepté le 3 mai 1973)

Crystals of hydrated bis(pyridine-2-carboxylato)copper(II), also known as copper picolinate are triclinic, space group $P\bar{1}$: $a = 5.122$, $b = 7.717$, $c = 9.216$ Å; $\alpha = 101.07$, $\beta = 95.60$, $\gamma = 101.45^\circ$. The structure was determined by means of a Patterson function calculated with intensities collected on an automatic four-circle diffractometer using Mo $K\alpha$ radiation. The final R is 0.032 for the 2827 observed reflexions. The molecule is symmetrical around the copper atom, which is octahedrally coordinated by two nitrogen atoms, two carboxylic oxygen atoms and two other carboxylic oxygen atoms belonging to two molecules situated at $\pm a$ along [100]. The water molecules are in interstitial positions, making hydrogen bonds of two types: aqueous oxygen \cdots carboxylic oxygen and aqueous oxygen \cdots aqueous oxygen (with an equal distribution). These results and those of Takenaka, Utsumi, Yamamoto, Furusaki & Nitta [*Nippon Kagaku Zasshi* (1970), **91**(10), 928–935] are compared.

Introduction

La structure du picolate de cuivre a déjà été déterminée par Takenaka, Utsumi, Yamamoto, Furusaki & Nitta (1970) à partir d'intensités photographiques (λ Cu $K\alpha$) estimées visuellement. Nous avons, dans le même temps, entrepris la résolution des structures du pyridyl-2 acétate de cuivre dihydraté (Faure & Loiseleur, 1972) et du picolate de cuivre. Une particularité intéressante pour ce picolate pouvait être d'élucider le taux d'hydratation trouvé variable selon les auteurs, les exemples les plus récents étant les suivants: anhydre (Kleinstein & Webb, 1971), monohydrate (D'Ascenzo & Wendlandt, 1970), dihydrate (Gillard, Laurie & Stephens, 1968). Pour notre part, selon le mode de pré-

paration décrit précédemment (Thomas, 1960), nous avons obtenu, par analyse thermogravimétrique, un taux d'hydratation pouvant varier selon les conditions atmosphériques (humidité, température) entre zéro et deux molécules d'eau (Faure, 1973). Nos résultats seront comparés à ceux obtenus par Takenaka *et al.* (1970).

Données expérimentales

Groupe $P\bar{1}$

$a = 5,122$	$b = 7,717$	$c = 9,216$ Å
$\alpha = 101,07$	$\beta = 95,60$	$\gamma = 110,45^\circ$
$V = 329,6$ Å ³	$M = 343,54$	
$D_m = 1,72$	$D_c = 1,73$ g cm ⁻³	$Z = 1$
$F(000) = 175$	$\mu = 17,5$ cm ⁻¹	(λ Mo $K\alpha$)

Nombre de réflexions mesurées: 2827; R final 0,032.

Takenaka et al. (1970)

(Maille après permutation)

Groupe $P\bar{1}$		
$a = 5,13 \pm 0,01$	$b = 7,64 \pm 0,01$	$c = 9,23 \pm 0,02 \text{ \AA}$
$\alpha = 74,9 \pm 0,3$	$\beta = 95,5 \pm 0,3$	$\gamma = 108,7 \pm 0,3^\circ$
$V = 330,8 \pm 0,7 \text{ \AA}^3$		
$D_m = 1,73$	$D_c = 1,73 \text{ g cm}^{-3}$	$Z = 1$
	$\mu = 26,1 \text{ cm}^{-1}$	$(\lambda \text{ Cu } K\alpha)$

Nombre de réflexions mesurées: 1027; R final 0,085.

Les paramètres de la maille ont été affinés sur diffractomètre à quatre cercles Siemens AED au moyen de 12 réflexions de forte intensité réparties dans l'espace. Le cristal utilisé était un parallélépipède de dimensions $0,18 \times 0,23 \times 0,8 \text{ mm}$. Les intensités de 3140 réflexions indépendantes ont été examinées en radiation $\text{Mo } K\alpha$ sur le même diffractomètre par la technique de mesure à cinq points. Parmi ces mesures, 313 réflexions trop faibles ont été éliminées, si bien que nous avons disposé de 2827 réflexions indépendantes, qui ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation; l'absorption a été négligée.

Détermination et affinement de la structure

Nous avons vérifié avant l'enregistrement que le cristal de picolate de cuivre était un dihydrate en effectuant un thermogramme sur les cristaux appartenant à la même préparation. Du fait du taux d'hydratation pouvant être variable, le cas le plus général pour le groupe d'espace a d'abord été considéré: $P1$. On constate vite que l'atome de cuivre est chélaté symétriquement par deux groupements picolato, et que deux molécules d'eau apparaissent en position interstitielle, symétriques entre elles par rapport à l'atome de cuivre. Le groupe $P\bar{1}$ a alors été retenu. En reprenant pour tous les atomes, autres que ceux d'hydrogène, les coordonnées mesurées d'après la fonction de Patterson, l'indice R est de 0,30. L'affinement des positions en isotropie fournit en qua-

tre cycles un indice R de 0,15. Le calcul d'une synthèse différence a alors permis de localiser les atomes d'hydrogène du cycle pyridinique et un atome d'hydrogène aqueux, situé entre l'atome d'oxygène aqueux et celui d'oxygène carboxylique non coordonné. Un affinement en quatre itérations concernant les atomes lourds en anisotropie et les coordonnées des atomes d'hydrogène fait décroître l'indice R jusqu'à 0,058. La pondération était $W = (2|F_o|_{\min} + |F_o| + 2F_o^2/|F_o|_{\max})^{-1}$. Cette pondération a alors été remplacée par une autre du type $w = (a + bF_o)^{-2}$, ($a_{\text{final}} = 0,16$; $b_{\text{final}} = 0,02$). Une nouvelle synthèse différence permet de repérer deux pics résiduels pratiquement symétriques par rapport à l'atome d'oxygène aqueux et situés à environ 1 Å de cet atome. Nous avons dû admettre une équirépartition du second atome d'hydrogène aqueux dans chaque pic, la centrosymétrie ne pouvant être visiblement respectée que statistiquement. Cinq nouvelles itérations portant sur les mêmes paramètres que précédemment et sur les coordonnées des deux nouveaux sites localisés ($R = 0,033$), suivis de cinq autres portant en plus sur les facteurs de température isotrope des atomes d'hydrogène ont conduit à un indice R final de 0,032. Par ailleurs, en essayant de faire varier le taux d'occupation de l'atome d'oxygène aqueux, O(3), nous avons constaté que si on lui donne une valeur initiale de 50%, il prend une valeur très proche de 100% au bout de trois itérations d'affinement: le cristal de picolate de cuivre utilisé s'est donc comporté pratiquement comme un dihydrate. Mais on peut aussi imaginer qu'un taux d'hydratation éventuellement plus réduit se traduirait par une augmentation de la valeur des facteurs de température de l'atome d'oxygène aqueux.

Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique affinés sont présentés dans le Tableau 1. La liste des facteurs de structure observés et calculés est conservée par ailleurs.*

* Cette liste a été déposée au dépôt d'archives de la National Lending Library, Angleterre (Supplementary Publication No. SUP 30130). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. *Picolate de cuivre: coordonnées relatives, facteurs d'agitation thermique, avec déviations standard*

L'expression utilisée pour la correction de température est: $\exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl)$.

Les paramètres de Cu, N, C et O sont multipliés par 10^4 .

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cu	0	0	0	260 (1)	105 (1)	73 (1)	108 (1)	-11 (1)	1 (1)
N	114 (3)	2308 (2)	1389 (2)	259 (5)	116 (2)	75 (1)	88 (3)	9 (2)	13 (1)
C(1)	-1720 (3)	3001 (2)	839 (2)	261 (5)	107 (2)	82 (2)	84 (3)	32 (2)	26 (2)
C(2)	-1883 (4)	4685 (3)	1584 (2)	376 (7)	120 (3)	105 (2)	122 (4)	48 (3)	29 (2)
C(3)	-29 (5)	5683 (3)	2930 (3)	477 (9)	122 (3)	107 (2)	110 (4)	45 (4)	-4 (2)
C(4)	1824 (5)	4947 (3)	3503 (2)	415 (9)	158 (4)	91 (2)	89 (5)	6 (3)	-10 (2)
C(5)	1851 (4)	3245 (3)	2709 (2)	329 (7)	152 (3)	81 (2)	102 (4)	-6 (3)	3 (2)
C(6)	-3563 (3)	1788 (2)	-644 (2)	267 (5)	119 (2)	84 (2)	92 (3)	16 (2)	31 (2)
O(1)	-5573 (3)	2147 (2)	-1165 (2)	369 (6)	165 (3)	112 (2)	161 (3)	-10 (2)	25 (2)
O(2)	-2893 (3)	409 (2)	-1254 (2)	323 (5)	135 (2)	84 (1)	122 (3)	-9 (2)	6 (1)
O(3)	-7180 (7)	440 (7)	-4395 (3)	632 (14)	588 (13)	123 (3)	259 (11)	-40 (5)	-48 (5)

Tableau 1 (suite)

	x	y	z	B
H(1)	-0,312 (6)	0,507 (4)	0,119 (3)	1,1 (0,5) Å ²
H(2)	0,001 (8)	0,682 (5)	0,336 (4)	3,2 (0,8)
H(3)	0,313 (7)	0,558 (5)	0,455 (4)	2,5 (0,7)
H(4)	0,309 (6)	0,281 (4)	0,301 (3)	1,3 (0,5)
H(5)	-0,686 (10)	0,088 (7)	-0,349 (6)	4,4 (0,9)
H(6)	-0,688 (18)	-0,053 (12)	-0,420 (9)	3,1 (2,4)
H(7)	-0,884 (21)	-0,010 (17)	-0,494 (13)	5,9 (2,5)

Description de la structure

Nos résultats coïncident parfaitement avec la description donnée par Takenaka *et al.* (1970). La Fig. 1 schématise une molécule de picolate de cuivre: sur la partie de droite sont données la numérotation des atomes et les distances de liaison en Å; sur la partie de gauche figurent les angles en °.

L'entourage de l'atome de cuivre est un octaèdre symétrique dont la base est presque un carré plan constitué par les atomes d'oxygène carboxylique et d'azote de deux groupements picolato. Les sommets sont des atomes d'oxygène carboxylique non coordonnés appartenant aux molécules voisines translattées respectivement de $+a$ et $-a$ le long de [100].

Nous avons constaté que l'atome de cuivre n'appartient pas au plan pyridinique: sa distance au plan moyen est de 0,15₂ Å. Nous avons observé également une légère déviation du groupement carboxylate par rapport au plan pyridinique qui traduit une rotation du groupement autour de l'axe C(1)–C(6).

En ce qui concerne les molécules d'eau, la liaison hydrogène 'eau...oxygène carboxylique non coordonné' et les deux types de liaisons hydrogène 'eau...eau' statistiquement répartis une fois sur deux, sont clairement mises en évidence (voir Tableau 2).

Il n'est pas possible de donner au second atome d'hydrogène aqueux un taux d'occupation de 100% à un site et de 0 à l'autre. Si tel était le cas, comme le groupe est centrosymétrique, il y aurait tantôt deux atomes d'hydrogène distants de moins de 1 Å entre deux molécules d'eau voisines, tantôt aucun atome d'hydrogène entre elles. Cette manière dont les molécules d'eau sont liées entre elles (une liaison statistiquement répartie) et au reste du cristal (une seule liaison, égale à 2,921 Å) explique certainement leur départ rapide par chauffage et la diversité des taux d'hydratation notée par différents auteurs.

Tableau 2. Liaisons hydrogène

1	2	3	d_{12}	d_{23}	d_{13}	$\widehat{123}$	Taux d'occupation en % de l'atome d'hydrogène
O(3)–H(5)...	O(1)		0,82 (5) Å	2,11 (5) Å	2,921 (4) Å	174 (5)°	100
O(3)–H(6)...	O(3 ^{1'})		0,87 (8)	1,97 (8)	2,819 (7)	170 (8)	50
O(3)–H(7)...	O(3 ^{2'})		0,86 (8)	1,94 (8)	2,766 (6)	175 (8)	50

Notation pour la transformation des coordonnées.

i	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}
ii	$x+1$	y	z
iii	$\bar{x}-1$	\bar{y}	\bar{z}
iv	$\bar{x}-1$	\bar{y}	$\bar{z}-1$
v	$\bar{x}-2$	\bar{y}	$\bar{z}-1$

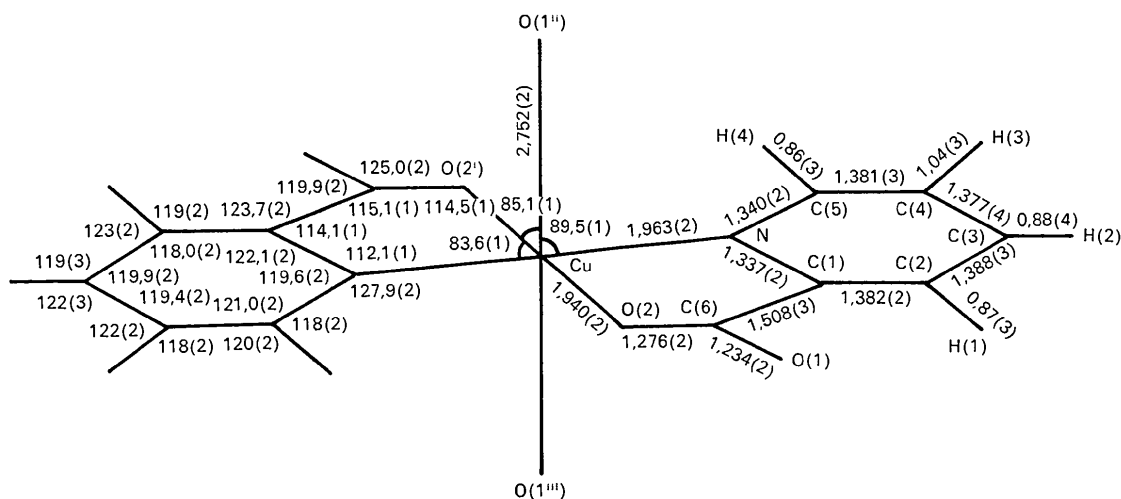


Fig. 1. Molécule de picolate de cuivre. Distances (Å) et angles (°) de liaison avec déviations standard.

Discussion des résultats

Les distances et angles obtenus par Takenaka *et al.* (1970) sont souvent voisins des nôtres (Tableaux 3 et 4), mais donnés avec des déviations standard 4 fois plus grandes. Toutefois dans le cycle pyridinique de Takenaka *et al.* (1970) les deux distances C-N sont assez différentes 1,351 (12) et 1,312 (12) au lieu de 1,337 (2) et 1,340 (2) pour ce travail. Pour l'entourage de l'atome de cuivre, Takenaka *et al.* donnent 1,935 (9) Å pour la liaison Cu-O et 1,974 (12) Å pour la liaison Cu-N alors que nous avons respectivement obtenu 1,940 (2) et 1,963 (2) Å, valeurs d'autre part très voisines de celles obtenues par Stephens (1970) pour le composé d'addition: picolate de cuivre, thiocyanate de potassium $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{COO})_2 \cdot \text{KSCN}$: Cu-O = 1,942 (5) et Cu-N = 1,961 (6) Å.

Tableau 3. Distances interatomiques

	Takenaka <i>et al.</i>	
Cu—N	1,963 (2) Å	1,974 (12) Å
N—C(1)	1,337 (2)	1,312 (12)
C(1)—C(2)	1,382 (2)	1,383 (13)
C(2)—C(3)	1,388 (3)	1,378 (14)
C(3)—C(4)	1,377 (4)	1,374 (16)
C(4)—C(5)	1,381 (3)	1,369 (14)
C(5)—N	1,340 (2)	1,351 (12)
C(1)—C(6)	1,508 (3)	1,519 (13)
C(6)—O(1)	1,234 (2)	1,222 (12)
C(6)—O(2)	1,276 (2)	1,297 (11)
O(2)—Cu	1,940 (2)	1,935 (9)
Cu—O(1 ⁱⁱ)	2,752 (2)	2,754 (11)

Acta Cryst. (1973). **B29**, 1893

X-ray Diffraction Determination of the Crystal Structure of 1,3,5-Triacetylbenzene

BY B. H. O'CONNOR*

Department of Physics, University of Western Australia, Nedlands, Western Australia

(Received 2 April 1973; accepted 29 April 1973)

The crystal structure of 1,3,5-triacetylbenzene has been solved and refined using 2058 intensity data collected on a Hilger & Watts diffractometer with Cu K α radiation out to 0.632 Å⁻¹ in $\sin \theta/\lambda$. The crystals are monoclinic, space group $P2_1/c$, and have unit-cell dimensions $a = 8.386$ (3), $b = 16.333$ (5), $c = 7.644$ (3) Å, $\beta = 93.69$ (3)°, with four molecules per unit cell. The positional and thermal (anisotropic for non-hydrogen atoms and isotropic for hydrogens) parameters were refined by block-diagonal least-squares calculations on $|F|^2$ with spherical-atom scattering factors. Difference maps evaluated with the X-ray data and parameters from the complementary neutron study [O'Connor & Moore (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1903–1909] contain features consistent with the expected bonding density. The systematic differences between the X-ray and neutron thermal parameters are due principally to the use of the spherical-atom approximation in the X-ray analysis.

Introduction

The limitations of the conventional structure-factor formalism used in analysing X-ray and neutron diffrac-

* Present address: Department of Physics, Western Australian Institute of Technology, Bentley, Western Australia.

Tableau 4. Angles

		Takenaka <i>et al.</i>
Cu—N—C(1)	112,1 (1)°	112,1 (5)°
N—C(1)—C(2)	122,1 (2)	122,1 (8)
N—C(1)—C(6)	114,1 (1)	115,2 (8)
C(6)—C(1)—C(2)	123,7 (2)	122,7 (8)
C(1)—C(2)—C(3)	118,0 (2)	117,6 (9)
C(2)—C(3)—C(4)	119,6 (2)	120,5 (10)
C(3)—C(4)—C(5)	119,4 (2)	118,7 (10)
C(4)—C(5)—N	121,0 (2)	120,8 (10)
C(5)—N—C(1)	119,9 (2)	120,4 (9)
C(5)—N—Cu	127,9 (2)	127,3 (5)
C(1)—C(6)—O(1)	119,9 (2)	121,4 (7)
C(1)—C(6)—O(2)	115,1 (1)	113,4 (7)
O(1)—C(6)—O(2)	125,0 (2)	125,2 (8)
C(6)—O(2)—Cu	114,5 (1)	115,0 (5)
O(2)—Cu—N	83,6 (1)	83,5 (3)

Références

- D'ASCENZO, G. & WENDLANDT, W. W. (1970). *Anal. Chim. Acta*, **50**(1), 79–91.
- FAURE, R. (1973). Thèse, Lyon.
- FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2733–2740.
- GILLARD, R. D., LAURIE, S. H. & STEPHENS, F. S. (1968). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2588–2589.
- KLEINSTEIN, A. & WEBB, G. A. (1971). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 405–412.
- STEPHENS, F. S. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2377–2379.
- TAKENAKA, A., UTSUMI, H., YAMAMOTO, T. & FURUSAKI, A. & NITTA, I. (1970). *Nippon Kagaku Zasshi*, **91**(10), 928–935.
- THOMAS, G. (1960). Thèse, Lyon.