

distance (1.508 Å) is also found in the  $\alpha$ -form, as well as in other substituted acetic acids (Kanters & Roelofsen, 1976). The conformation is synplanar and the dihedral angle  $C(2)-C(1)-O(1)-O(2)/C(1)-C(2)-Cl$  ( $13.8^\circ$ ) is intermediate between those in the two independent molecules of the  $\alpha$ -form,  $0.8$  and  $20.3^\circ$  respectively. From Fig. 1, a projection of the structure along  $a$ , it can be seen that the molecules are arranged as cyclic centrosymmetric dimers by hydrogen bonding of the carboxyl groups. This dimer structure is in accordance with the model proposed by Sinha, Katon & Jakobsen (1975) on the basis of the lack of coincidence in the IR and Raman spectra. Though the cyclic dimer structure nearly always represents the stable form of carboxylic acids (Leiserowitz, 1976) and particularly of the closely related fluoroacetic acid (Kanters & Kroon, 1972), and two modifications of bromoacetic acid (Leiserowitz & von der Brück, 1975), it nevertheless

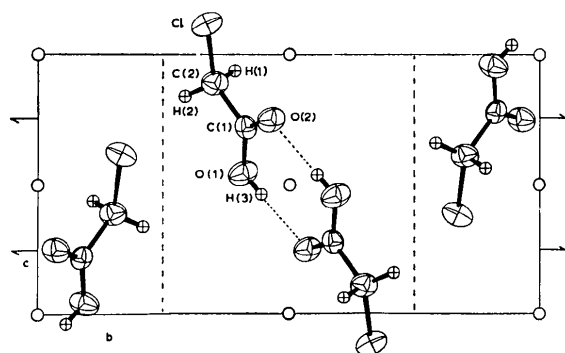


Fig. 1. Projection of the structure along  $a$ . Hydrogen bonds are denoted by dashed lines.

turns out that the stable form of chloroacetic acid adopts the unusual tetramer motif (Kanters & Roelofsen, 1976). In Table 3 characteristic data of dimer structures in crystals of halogenated acetic acids are given together with the data of the tetramer structure of the  $\alpha$ -form of chloroacetic acid. The hydrogen-bond distances in both the  $\alpha$ - and  $\beta$ -forms are larger than those observed in crystals of dimerized acids (average 2.65 Å). The hydrogen-bond donor and acceptor angles of the  $\beta$ -form agree well with the corresponding angles in the other dimers, whereas the  $\alpha$ -form shows large deviations.

#### References

- AUMERAS, M. & MINANGOY, R. (1948). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1100–1107.  
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* A24, 321–323.  
 HOLTZBERG, F., POST, B. & FANKUCHEN, I. (1953). *Acta Cryst.* 6, 127–130.  
 KANTERS, J. A. & KROON, J. (1972). *Acta Cryst.* B28, 1946–1949.  
 KANTERS, J. A. & ROELOFSEN, G. (1976). *Acta Cryst.* B32, 3328–3331.  
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* 9, 635–651.  
 LEISEROWITZ, L. (1976). *Acta Cryst.* B32, 775–802.  
 LEISEROWITZ, L. & VON DER BRÜCK, D. (1975). *Cryst. Struct. Commun.* 4, 647–651.  
 NAHRINGBAUER, I. (1970). *Acta Chem. Scand.* 24, 453–462.  
 SINHA, D., KATON, J. E. & JAKOBSEN, R. J. (1975). *J. Mol. Struct.* 24, 279–291.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.  
 X-RAY system (1972). Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland; implemented and extended by the Dutch X-ray System Group, 1973.

*Acta Cryst.* (1976). B32, 3333

### Études des Propionates Métalliques.

#### VI. Détermination de la Structure Cristalline du Bis-propionato Cuivre(II) Pyridine

PAR M. M. BOREL ET A. LECLAIRE

Laboratoire de Chimie Minérale B et Laboratoire de Cristallographie–Minéralogie, Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide (L.A. 251), U.E.R. de Sciences, Université de Caen, 14032 Caen Cédex, France

(Reçu le 17 mai 1976, accepté le 8 juin 1976)

**Abstract.**  $Cu(CH_3CH_2COO)_2 \cdot C_5H_5N$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 16.204$  (9),  $b = 8.442$  (5),  $c = 11.618$  (7) Å,  $\alpha = 103.9$  (1),  $\beta = 121.0$  (1),  $\gamma = 90.4$  (1) $^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $V = 1308$  Å<sup>3</sup>,  $d_{exp}(25^\circ C) = 1.45$  (3),  $d_{calc} = 1.45$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu_l(Mo K\alpha) = 21.21$  cm<sup>-1</sup>,  $\mu_r(Mo K\alpha) = 0.7$ . The crystal has two independent binuclear units with carboxyl bridges and Cu–Cu bonds = 2.642 (2) and 2.619 (2) Å.

**Introduction.** Ce travail se situe dans le cadre d'une étude structurale et thermo-chimique d'une série de

solvates du propionate de cuivre présentant une structure dimère avec une interaction cuivre–cuivre.

Nous avons commencé cette étude par la détermination des structures cristallines du propionate de cuivre solvaté par la  $\beta$  picoline (Borel, Busnot & Leclaire, 1976a; Borel & Leclaire, 1976) et l' $\alpha$  picoline (Borel, Busnot & Leclaire, 1976c); nous la poursuivons par la structure du bis-propionato cuivre(II) pyridine.

Par action de l'acide propionique sur le carbonate de cuivre(II) dans la pyridine, on obtient par évapora-

tion à température ambiante des cristaux bleus se transformant rapidement à l'air en un produit vert. Par recristallisation dans l'éthanol il apparaît des cristaux verts en forme de plaquettes. Leur composition est d'après l'analyse chimique  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .

Les diagrammes de Bragg, Weissenberg et Buerger ont permis de déterminer le groupe de symétrie et d'obtenir les valeurs approchées des paramètres cristallins (Borel, Busnot & Leclaire, 1976b); celles plus précises qui figurent dans le résumé ont été déduites des mesures effectuées à l'aide du diffractomètre.

Les intensités diffractées ont été collectées par un diffractomètre automatique quatre cercles CAD-4 Enraf-Nonius avec le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ) fourni par un monochromateur à lame de graphite. Les mesures ont été faites jusqu'à l'angle de Bragg  $= 30^\circ$  avec un balayage  $\omega - 2\theta$  d'amplitude  $\Delta = 1,10 + 0,20 \text{ tg } \theta$  et une ouverture du compteur de  $(3,00 + 0,5 \text{ tg } \theta) \text{ mm}$ ; la vitesse de balayage est ajustée de façon à avoir au minimum 4000 coups et le temps de mesure fut limité à 60 s; le fond continu est déterminé en étendant l'intervalle de balayage de 25% sur chaque côté de la réflexion. La mesure de trois réflexions de contrôle toutes les heures a permis de mettre en évidence la décomposition du cristal et d'en corriger les effets sur les mesures. Les réflexions ont été cor-

rigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation, nous n'avons pas fait de correction d'absorption ( $\mu r = 0,7$ ). Sur 4103 réflexions seules 2932 satisfaisant au test  $I > 4\sigma(I)$  ont été utilisées pour résoudre et affiner la structure.

La position des atomes de cuivre a été déduite de la fonction de Patterson tridimensionnelle et les coordonnées des autres atomes ont été déterminées par la méthode de l'atome lourd. Nous avons utilisé les facteurs de diffusion atomique publiés par Cromer & Waber (1965). On a tenu compte de la dispersion anormale du cuivre (Cromer, 1965). Après quatre cycles d'affinement par moindres carrés portant chacun sur les coordonnées atomiques, les coefficients d'agitation thermique isotrope et la constante d'échelle, l'indice  $R$  s'élevait à 0,116.

Nous avons ensuite effectué quatre cycles pour affiner les facteurs d'agitation thermique anisotrope et obtenu un indice  $R$  valant 0,076. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique figurent dans le Tableau 1.\*

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31946: 19 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique ( $\times 10^4$ )

|        | <i>x</i>   | <i>y</i>   | <i>z</i>  | $\beta_{11}$ | $\beta_{22}$ | $\beta_{33}$ | $\beta_{12}$ | $\beta_{13}$ | $\beta_{23}$ |
|--------|------------|------------|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Cu(1)  | -335 (1)   | -943 (2)   | 475 (2)   | 44 (1)       | 209 (3)      | 108 (2)      | 31 (1)       | 43 (1)       | 74 (2)       |
| Cu(2)  | -4103 (1)  | 547 (2)    | 1063 (2)  | 42 (1)       | 159 (3)      | 96 (2)       | 22 (1)       | 32 (1)       | 46 (2)       |
| O(11)  | 1443 (6)   | -261 (12)  | 229 (10)  | 50 (5)       | 268 (22)     | 178 (15)     | 41 (9)       | 57 (7)       | 128 (15)     |
| O(12)  | 886 (6)    | -1843 (12) | 1046 (10) | 62 (5)       | 245 (20)     | 179 (14)     | 50 (9)       | 70 (8)       | 120 (14)     |
| C(11)  | 1529 (9)   | -1307 (19) | 863 (15)  | 53 (8)       | 248 (31)     | 148 (20)     | 51 (12)      | 59 (11)      | 98 (21)      |
| C(12)  | 2520 (10)  | -1917 (21) | 1496 (18) | 63 (9)       | 320 (39)     | 211 (27)     | 83 (16)      | 71 (13)      | 165 (28)     |
| C(13)  | 2660 (17)  | -3003 (41) | 2331 (27) | 157 (20)     | 424 (52)     | 1222 (99)    | 350 (42)     | 210 (29)     | 604 (70)     |
| O(13)  | 920 (8)    | 2394 (13)  | 1435 (11) | 93 (8)       | 261 (24)     | 155 (16)     | 3 (11)       | 69 (9)       | 25 (16)      |
| O(14)  | 370 (8)    | 821 (15)   | 2253 (11) | 102 (8)      | 301 (27)     | 137 (15)     | 53 (12)      | 83 (10)      | 79 (17)      |
| C(14)  | 862 (13)   | 2013 (24)  | 2383 (17) | 85 (13)      | 295 (43)     | 111 (21)     | 55 (19)      | 56 (14)      | 45 (26)      |
| C(15)  | 1455 (17)  | 3141 (30)  | 3905 (22) | 125 (19)     | 379 (55)     | 189 (33)     | -70 (25)     | 59 (20)      | -70 (34)     |
| C(16)  | 2054 (24)  | 4367 (36)  | 4153 (27) | 219 (34)     | 493 (76)     | 212 (41)     | -31 (41)     | 64 (31)      | 63 (46)      |
| N(1)   | -948 (7)   | -2625 (13) | 1085 (10) | 46 (6)       | 187 (21)     | 104 (13)     | 22 (9)       | 37 (7)       | 58 (13)      |
| C(17)  | -579 (9)   | -3978 (18) | 1415 (14) | 53 (8)       | 214 (28)     | 141 (19)     | 30 (13)      | 44 (11)      | 70 (19)      |
| C(18)  | -998 (11)  | -5022 (19) | 1803 (17) | 76 (11)      | 192 (31)     | 211 (25)     | 29 (14)      | 67 (14)      | 100 (23)     |
| C(19)  | -1821 (12) | -4632 (20) | 1861 (18) | 98 (12)      | 232 (34)     | 240 (29)     | 36 (17)      | 108 (17)     | 120 (26)     |
| C(110) | -2186 (11) | -3229 (18) | 1534 (17) | 72 (10)      | 221 (29)     | 205 (24)     | 35 (14)      | 84 (13)      | 101 (22)     |
| C(111) | -1758 (9)  | -2292 (17) | 1128 (14) | 49 (7)       | 191 (28)     | 146 (19)     | 20 (12)      | 51 (10)      | 67 (19)      |
| O(21)  | -4341 (6)  | -1471 (11) | 1467 (9)  | 46 (5)       | 203 (18)     | 152 (13)     | -12 (7)      | 22 (6)       | 85 (12)      |
| O(22)  | -4104 (6)  | 2412 (10)  | 329 (9)   | 57 (6)       | 171 (17)     | 141 (13)     | -7 (8)       | 41 (7)       | 56 (12)      |
| C(21)  | 4913 (11)  | -2408 (16) | 851 (14)  | 90 (10)      | 163 (24)     | 145 (19)     | 55 (13)      | 84 (12)      | 75 (18)      |
| C(22)  | 4802 (11)  | -3828 (17) | 1423 (16) | 102 (12)     | 190 (27)     | 184 (23)     | 32 (14)      | 86 (14)      | 104 (22)     |
| C(23)  | -4299 (15) | -3879 (26) | 2702 (20) | 123 (17)     | 458 (51)     | 220 (30)     | -37 (23)     | 15 (19)      | 221 (33)     |
| O(24)  | 3759 (7)   | 779 (12)   | 241 (10)  | 86 (7)       | 278 (21)     | 154 (15)     | 85 (10)      | 80 (9)       | 80 (14)      |
| O(23)  | -4763 (7)  | 1647 (12)  | 1994 (9)  | 60 (6)       | 285 (23)     | 117 (13)     | 42 (9)       | 52 (8)       | 48 (14)      |
| C(24)  | 4375 (10)  | 1556 (16)  | 1463 (14) | 61 (8)       | 158 (25)     | 102 (17)     | 20 (11)      | 47 (10)      | 37 (17)      |
| C(25)  | 3954 (11)  | 2453 (19)  | 2311 (17) | 82 (11)      | 239 (33)     | 183 (24)     | 29 (16)      | 90 (15)      | 40 (22)      |
| C(26)  | 4620 (14)  | 2623 (27)  | 3862 (18) | 103 (15)     | 515 (57)     | 145 (24)     | 11 (24)      | 78 (17)      | 8 (30)       |
| N(2)   | -2655 (7)  | 1172 (13)  | 2854 (10) | 52 (6)       | 191 (21)     | 95 (14)      | 20 (9)       | 38 (8)       | 49 (14)      |
| C(27)  | -2462 (11) | 1054 (21)  | 4103 (15) | 77 (11)      | 328 (38)     | 110 (19)     | 35 (16)      | 54 (12)      | 89 (22)      |
| C(28)  | 1533 (12)  | -1212 (22) | 4756 (15) | 87 (11)      | 335 (40)     | 92 (18)      | 53 (17)      | 37 (12)      | 77 (22)      |
| C(29)  | 738 (12)   | -1509 (21) | 4896 (17) | 70 (11)      | 299 (38)     | 135 (23)     | 67 (17)      | 33 (13)      | 32 (24)      |
| C(210) | -938 (11)  | 1629 (21)  | 3819 (17) | 64 (10)      | 288 (37)     | 139 (23)     | 23 (15)      | 48 (13)      | 14 (23)      |
| C(211) | -1890 (9)  | 1465 (17)  | 2735 (14) | 46 (7)       | 190 (27)     | 126 (18)     | 5 (11)       | 36 (10)      | 43 (18)      |

**Discussion.** La maille cristalline du propionate de cuivre pyridiné contient deux ensembles dimères centrosymétriques indépendants (Fig. 1). Chaque atome de cuivre est lié à quatre atomes d'oxygène appartenant aux quatre ions propionates de l'ensemble dimère, à un atome d'azote et à l'autre atome de cuivre du groupement. Les principales distances et les principaux angles intramoléculaires sont rassemblés dans le Tableau 2.

Les deux ensembles dimères présentent quelques différences entre eux: les deux interactions  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$  de longueurs respectives 2,642 (2) et 2,619 (2) Å sont significativement différentes ( $t$ ' de Student  $\sim 8,13$ ) (Cruickshank & Robertson, 1953); les liaisons  $\text{Cu}-\text{O}$  sont égales entre elles dans les limites des erreurs et valent en moyenne 1,96 Å. Par contre les liaisons  $\text{Cu}-\text{N}$  de longueurs respectives 2,17 (1) et 2,13 (1) Å sont différentes de façon significative ( $t$ ' de Student  $\sim 2,83$ ). On constate de plus que la distance  $\text{Cu}-\text{N}$  la plus courte correspond à l'interaction  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$  la plus forte.

Les deux molécules de pyridine sont identiques et leurs atomes ne s'éloignent pas significativement de leur plan moyen (Schomaker, Waser, Marsh & Bergman, 1959).  $\text{Cu}(1)$  est quasiment dans le plan du cycle pyridine auquel il est lié ( $\sim 0,02$  Å) alors que  $\text{Cu}(2)$  est nettement en dehors.

La cohésion de l'édifice cristallin est assuré par des

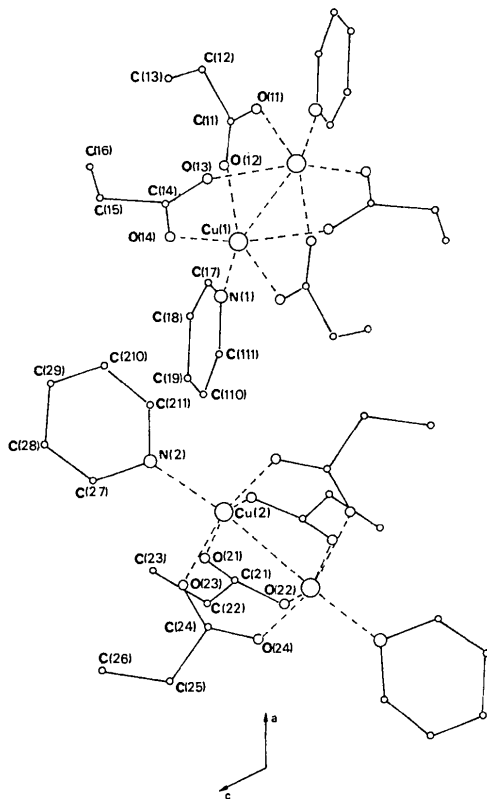


Fig. 1. Projection suivant l'axe  $b$  de la structure de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles ( $^\circ$ )

| Coordination du cuivre        |           |  |           |
|-------------------------------|-----------|--|-----------|
| $\text{Cu}(1)-\text{O}(11)$   | 1,96 (1)  | $\text{Cu}(2)-\text{O}(21)$                | 1,95 (1)  |
| $\text{Cu}(1)-\text{O}(12)$   | 1,96 (1)  | $\text{Cu}(2)-\text{O}(22)$                | 1,96 (1)  |
| $\text{Cu}(1)-\text{O}(13)$   | 1,96 (1)  | $\text{Cu}(2)-\text{O}(23)$                | 1,98 (1)  |
| $\text{Cu}(1)-\text{O}(14)$   | 1,96 (1)  | $\text{Cu}(2)-\text{O}(24)$                | 1,98 (1)  |
| $\text{Cu}(1)-\text{N}(1)$    | 2,17 (1)  | $\text{Cu}(2)-\text{N}(2)$                 | 2,13 (1)  |
| $\text{Cu}(1)-\text{Cu}'(1)$  | 2,642 (2) | $\text{Cu}(2)-\text{Cu}'(2)$               | 2,619 (2) |
| Groupements propionates       |           |  |           |
| $\text{C}(11)-\text{O}(11)$   | 1,25 (2)  | $\text{O}(11)-\text{C}(11)-\text{O}(12)$   | 125 (1)   |
| $\text{C}(11)-\text{O}(12)$   | 1,27 (2)  | $\text{O}(11)-\text{C}(11)-\text{C}(12)$   | 116 (1)   |
| $\text{C}(11)-\text{C}(12)$   | 1,53 (3)  | $\text{O}(12)-\text{C}(11)-\text{C}(12)$   | 119 (1)   |
| $\text{C}(12)-\text{C}(13)$   | 1,44 (3)  | $\text{C}(11)-\text{C}(12)-\text{C}(13)$   | 115 (1)   |
| $\text{C}(14)-\text{O}(13)$   | 1,28 (2)  | $\text{O}(13)-\text{C}(14)-\text{O}(14)$   | 127 (1)   |
| $\text{C}(14)-\text{O}(14)$   | 1,20 (2)  | $\text{O}(13)-\text{C}(14)-\text{C}(15)$   | 119 (1)   |
| $\text{C}(14)-\text{C}(15)$   | 1,56 (3)  | $\text{O}(14)-\text{C}(14)-\text{C}(15)$   | 113 (1)   |
| $\text{C}(15)-\text{C}(16)$   | 1,32 (3)  | $\text{C}(14)-\text{C}(15)-\text{C}(16)$   | 116 (1)   |
| $\text{C}(21)-\text{O}(21)$   | 1,18 (2)  | $\text{O}(21)-\text{C}(21)-\text{O}(22)$   | 128 (1)   |
| $\text{C}(21)-\text{O}(22)$   | 1,35 (2)  | $\text{O}(21)-\text{C}(21)-\text{C}(22)$   | 122 (1)   |
| $\text{C}(21)-\text{C}(22)$   | 1,56 (3)  | $\text{O}(22)-\text{C}(21)-\text{C}(22)$   | 110 (1)   |
| $\text{C}(22)-\text{C}(23)$   | 1,47 (3)  | $\text{C}(21)-\text{C}(22)-\text{C}(23)$   | 111 (1)   |
| $\text{C}(24)-\text{O}(23)$   | 1,20 (2)  | $\text{O}(23)-\text{C}(24)-\text{O}(24)$   | 126 (1)   |
| $\text{C}(24)-\text{O}(24)$   | 1,23 (2)  | $\text{O}(23)-\text{C}(24)-\text{C}(25)$   | 114 (1)   |
| $\text{C}(24)-\text{C}(25)$   | 1,54 (3)  | $\text{O}(24)-\text{C}(24)-\text{C}(25)$   | 120 (1)   |
| $\text{C}(25)-\text{C}(26)$   | 1,54 (3)  | $\text{C}(24)-\text{C}(25)-\text{C}(26)$   | 110 (1)   |
| Molécules de pyridine         |           |  |           |
| $\text{N}(1)-\text{C}(17)$    | 1,34 (2)  | $\text{C}(17)-\text{N}(1)-\text{C}(111)$   | 119 (2)   |
| $\text{C}(17)-\text{C}(18)$   | 1,40 (3)  | $\text{N}(1)-\text{C}(111)-\text{C}(110)$  | 122 (2)   |
| $\text{C}(18)-\text{C}(19)$   | 1,41 (3)  | $\text{C}(111)-\text{C}(110)-\text{C}(19)$ | 119 (2)   |
| $\text{C}(19)-\text{C}(110)$  | 1,37 (3)  | $\text{C}(110)-\text{C}(19)-\text{C}(18)$  | 119 (2)   |
| $\text{C}(110)-\text{C}(111)$ | 1,38 (3)  | $\text{C}(19)-\text{C}(18)-\text{C}(17)$   | 119 (2)   |
| $\text{C}(111)-\text{N}(1)$   | 1,37 (2)  | $\text{C}(18)-\text{C}(17)-\text{N}(1)$    | 121 (2)   |
| $\text{N}(2)-\text{C}(27)$    | 1,35 (2)  | $\text{C}(27)-\text{N}(2)-\text{C}(211)$   | 117 (2)   |
| $\text{C}(27)-\text{C}(28)$   | 1,36 (3)  | $\text{N}(2)-\text{C}(211)-\text{C}(210)$  | 122 (2)   |
| $\text{C}(28)-\text{C}(29)$   | 1,41 (3)  | $\text{C}(211)-\text{C}(210)-\text{C}(29)$ | 120 (2)   |
| $\text{C}(29)-\text{C}(210)$  | 1,39 (3)  | $\text{C}(210)-\text{C}(29)-\text{C}(28)$  | 118 (2)   |
| $\text{C}(210)-\text{C}(211)$ | 1,37 (3)  | $\text{C}(29)-\text{C}(28)-\text{C}(27)$   | 118 (2)   |
| $\text{C}(211)-\text{N}(2)$   | 1,35 (2)  | $\text{C}(28)-\text{C}(27)-\text{N}(2)$    | 124 (2)   |

Tableau 3. Interactions courtes  $< 4$  Å

|                               |          |                               |          |
|-------------------------------|----------|-------------------------------|----------|
| $\text{O}(11)-\text{O}(24)$   | 3,83 (2) | $\text{C}(17)-\text{C}'(29)$  | 3,51 (3) |
| $\text{O}(11)-\text{C}(25)$   | 3,81 (2) | $\text{C}(18)-\text{C}'(29)$  | 3,75 (3) |
| $\text{O}(11)-\text{C}'(211)$ | 3,78 (2) | $\text{C}(18)-\text{C}'(211)$ | 3,87 (3) |
| $\text{O}(12)-\text{C}'(28)$  | 3,76 (2) | $\text{C}(19)-\text{C}'(211)$ | 3,67 (3) |
| $\text{C}(12)-\text{O}(22)$   | 3,44 (2) | $\text{C}(101)-\text{O}(21)$  | 3,77 (2) |
| $\text{C}(12)-\text{O}'(24)$  | 3,98 (2) | $\text{C}(101)-\text{N}(2)$   | 3,91 (3) |
| $\text{C}(12)-\text{C}(25)$   | 3,97 (3) | $\text{C}(101)-\text{C}(211)$ | 3,83 (3) |
| $\text{C}(13)-\text{C}'(16)$  | 3,79 (3) | $\text{C}(111)-\text{N}(2)$   | 3,85 (3) |
| $\text{O}(13)-\text{C}'(28)$  | 3,45 (2) | $\text{C}(111)-\text{C}(201)$ | 3,60 (3) |
| $\text{O}(14)-\text{C}'(28)$  | 3,44 (2) | $\text{C}(111)-\text{C}(211)$ | 3,34 (3) |
| $\text{O}(14)-\text{C}'(29)$  | 3,83 (2) | $\text{C}(22)-\text{C}'(24)$  | 3,96 (3) |
| $\text{C}(14)-\text{C}'(18)$  | 3,81 (3) | $\text{C}(22)-\text{C}'(25)$  | 3,97 (3) |
| $\text{C}(16)-\text{C}'(23)$  | 3,69 (3) | $\text{C}(23)-\text{O}'(23)$  | 3,62 (2) |
| $\text{C}(16)-\text{C}'(27)$  | 3,73 (3) | $\text{C}(23)-\text{C}'(24)$  | 3,94 (3) |
| $\text{C}(16)-\text{C}'(28)$  | 3,77 (3) | $\text{C}(23)-\text{C}'(24)$  | 3,98 (3) |
| $\text{N}(1)-\text{C}'(28)$   | 3,95 (3) | $\text{C}(23)-\text{C}'(25)$  | 3,98 (3) |
| $\text{N}(1)-\text{C}'(29)$   | 3,67 (3) | $\text{C}(29)-\text{C}'(210)$ | 3,75 (3) |
| $\text{C}(17)-\text{C}'(28)$  | 3,76 (3) |                               |          |

contacts de van der Waals; les distances inférieures à 4 Å sont rassemblées dans le Tableau 3.

Les ensembles dimères qui constituent les éléments de la structure des cristaux ont une configuration voisine de ceux observés dans les structures publiées pour les formes  $\alpha$  et  $\beta$  de l'acétate de cuivre pyridiné.

Tableau 4. Environnement du cuivre dans différents carboxylates de cuivre monopyridiné

|   | Cu-Cu       | Cu-N       | Cu-O       |            |
|---|-------------|------------|------------|------------|
| Cu(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> .C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N (i) | 2,642 (2) Å | 2,17 (1) Å | 1,96 (1) Å | 1,95 (1) Å |
|   | 2,619 (2)   | 2,13 (1)   | 1,96 (1)   | 1,96 (1)   |
|   |             |            | 1,96 (1)   | 1,98 (1)   |
| Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N,<br>forme α (ii)    | 2,645 (2)   | 2,186 (8)  | 1,978 (8)  | 1,98 (1)   |
|   |             |            | 1,965 (7)  |            |
|   |             |            | 1,948 (8)  |            |
|   |             |            | 1,928 (8)  |            |
| Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N,<br>forme β (iii)   | 2,630 (3)   | 2,122 (9)  | 1,98 (1)   |            |
|   |             |            | 1,97 (1)   |            |
|   |             |            | 1,98 (1)   |            |
|   |             |            | 1,98 (1)   |            |

Références: (i) cette étude, (ii) Hanic, Stempelova & Hanicova (1964), (iii) Barclay & Kennard (1961).

Nous avons rassemblé dans le Tableau 4 les distances trouvées dans ces trois structures pour l'environnement du cuivre.

#### Références

- BARCLAY, G. A. & KENNARD, C. H. L. (1961). *J. Chem. Soc.* pp. 5244-5251.
- BOREL, M. M., BUSNOT, A. & LECLAIRE, A. (1976a). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 235-238.
- BOREL, M. M., BUSNOT, A. & LECLAIRE, A. (1976b). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2455-2457.
- BOREL, M. M., BUSNOT, A. & LECLAIRE, A. (1976c). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 1557-1559.
- BOREL, M. M. & LECLAIRE, A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1273-1275.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17-23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- CRUICKSHANK, D. W. J. & ROBERTSON, A. P. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 698-705.
- HANIC, F., STEPELOVA, D. & HANICOVA, K. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 633-639.
- SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600-605.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 3336

## 5,6,7,8-Tetrahydro-4H-isoxazolo[4,5-d]azepin-3-ol Monohydrate, a Structural Analogue of GABA

BY LOTTE BREHM AND ANNE LISE NORDAHL LARSEN

Royal Danish School of Pharmacy, Department of Chemistry BC, DK-2100 Copenhagen, Denmark

(Received 12 May 1976; accepted 31 May 1976)

**Abstract.** C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, *M* = 172.19; monoclinic, *P*2<sub>1</sub>/*c*; *a* = 6.809 (3), *b* = 7.475 (2), *c* = 15.771 (4) Å, β = 95.58 (2)°; *Z* = 4, *D<sub>m</sub>*(flotation) = 1.43, *D<sub>x</sub>* = 1.432 g cm<sup>-3</sup>. The title compound has the expected zwitterionic structure. The isoxazole ring is planar, and the seven-membered ring adopts a chair conformation. The crystal structure is stabilized by a network of hydrogen bonds.

**Introduction.** Platelet crystals of C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (Krogsgaard-Larsen & Hjeds, 1974) were obtained by slowly evaporating an aqueous solution at room temperature. X-ray intensities were measured with a Nonius three-circle automatic diffractometer and graphite-monochromated Mo *K*α (λ = 0.71069 Å) radiation. The ω-scan technique with a scan speed of 1.2° min<sup>-1</sup> was employed. The crystal (0.28 × 0.20 ×

0.11 mm) was sealed in a glass capillary and oriented with the *a* axis parallel to the φ axis of the goniostat. Of the 1380 independent reflexions measured in the range 2.5 ≤ θ ≤ 26.0°, 677 had net intensities greater than 3.0σ(*I*), where σ(*I*) is the standard deviation from counting statistics. These were regarded as observed reflexions and used in the refinement procedure. Lorentz and polarization corrections were applied, but no absorption correction was made [μ(Mo *K*α) = 1.22 cm<sup>-1</sup>]. The unit-cell parameters were refined by least-squares techniques using the 2θ angles measured on the diffractometer from 39 reflexions.

The positions of the non-hydrogen atoms were determined by direct methods and refined by full-matrix least-squares techniques [X-RAY system (1972)]. A difference Fourier synthesis phased on the structural parameters so obtained revealed all 12 H atoms. The