

best plane (Table 3) 0.0025 Å]. The angle between the best planes of the five- and six-membered rings is only 46.6°, much less than those in 2-(2,6-dimethylphenyl)iminothiazolidine and its N(1)-acylated (with 2-methylbenzoic acid) derivative (Argay, Kálmán, Nahlovski & Ribár, 1975) (83.0, 82.2 and 86.4° respectively). The steric hindrance of the *ortho*-methyl groups cannot permit a stronger interaction of the dimethylphenyl moieties with the p_z orbital of the N(2) atoms. Their π -electron sextet can interact with the lone pair of N(2). The π -electron cloud of the unsubstituted phenyl ring of the title compound interacts simultaneously with both the p_z orbitals and the lone pair of the N atom thus forming a slightly stronger $C_\phi-N(2) = 1.408$ Å multiple bond than those in dimethylphenyl-substituted derivatives. This partly explains the relatively longest (1.284 Å) C=N double bond in the compounds discussed [1.276 (5), 1.264 (5) and 1.250 (7) Å respectively].

The C(3)–N(2)–C(4) bond angle (123.5°), as expected, is somewhat greater than in 2-(2,6-dimethylphenyl)iminothiazolidine (119.6, 118.3°).

The imino form can exist as two geometrical isomers *Z* and *E* (*syn-anti*). Nevertheless, the formation of dimers around the centres of symmetry (Fig. 2), maintained by an NH...N bond [N(1)...N(2) = 2.97, N(H1)...N(2) = 2.17 Å, \angle NH...N = 170°], per-

mits only the *Z* isomers. Further details on this point are discussed in the preceding paper.

The authors thank Professor L. Golič (Ljubljana) for data collection on his Enraf–Nonius CAD-4 automatic diffractometer and Dr L. Toldy (Budapest) for the crystals and his kind interest. Thanks are due to Dr P. Engel (Bern) for computer programs. This study was supported by the Research Foundation of the Socialist Autonomous Province of Voivodina (Yugoslavia).

References

- ARGAY, GY., KÁLMÁN, A., NAHLOVSKI, Á. & RIBÁR, B. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1956–1961.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 PÁRKÁNYI, L., KÁLMÁN, A. & NÓGRÁDI, M. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2716–2718.
 RABINOWITZ, J. (1969). *Helv. Chim. Acta*, **52**, 255–261.
 SOHÁR, P. & TOLDY, L. (1973). *Acta Chim. (Budapest)*, **75**, 99–110.
 TAMÁS, J. & TOLDY, L. (1970). *Tetrahedron Lett.* pp. 2173–2176.
 TOLDY, L. & LIPTÁK, J. (1970). *Tetrahedron Lett.* pp. 4319–4322.
 TOLDY, L., SOHÁR, P., FARAGÓ, K., TÓTH, I. & BARTALITS, L. (1970). *Tetrahedron Lett.* pp. 2167–2171.

Acta Cryst. (1977), **B33**, 108–111

(5SR, 6SR, 7RS)-7-Phenylacetamino-3-methyl-4,4,7-trimethoxycarbonyl- Δ 2-cephem

VON E. F. PAULUS

Hoechst AG, 6230 Frankfurt am Main-80, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 23. April 1976; angenommen am 18. Juni 1976)

Abstract. Triclinic, $P\bar{1}$, $a = 14.42$ (2), $b = 8.081$ (9), $c = 12.19$ (1) Å, $\alpha = 108.87$ (8), $\beta = 121.45$ (8), $\gamma = 91.8$ (1)°; $C_{21}H_{22}N_2O_8S$, $Z = 2$, $M_r = 462.2$, $D_x = 1.382$ g cm⁻³, m.p. 169°C. The S atom and the phenylacetamino group are *cis* to the β -lactam ring. The N atom of the β -lactam ring is only 0.030 Å above the plane of its ligands.

Einführung. Die Kristalle wurden von Herrn Dr Kühlein (Hoechst AG) hergestellt (Kühlein & Jensen, 1974).

Die Röntgenintensitäten erfassten wir auf einem rechnergesteuerten Einkristalldiffraktometer der Fa. Siemens [Fünfwertmessung (Hoppe, 1965); Mo $K\alpha$ -Strahlung; $\theta_{\max} = 28^\circ$; 2764 Reflexe wurden ver-

messen, weitere 2800 infolge einer zu geringen Intensität nicht weiter berücksichtigt]. Das Strukturproblem konnte mit den Methoden der direkten Phasenbestimmung (Germain & Woolfson, 1968; Germain, Main & Woolfson, 1970) gelöst werden. Die Strukturparameterverfeinerung wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate mit vollständiger Matrix durchgeführt. Die Verfeinerung wurde abgebrochen, als die grösste Änderung eines Parameters kleiner als 10% der jeweiligen Standardabweichung war. Keiner der 10 grössten Peaks einer Differenzfouriersynthese der Elektronendichte (0,4 bis 0,6 e Å⁻³) konnte chemisch sinnvoll als Lage eines Wasserstoffatoms gedeutet werden. Der *R*-Wert ($R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| \times 100\%$) beträgt 7,4% (2764 Reflexe). Die Atomform-

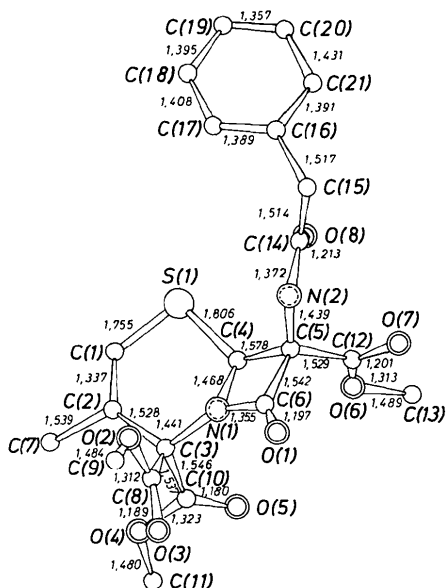


Fig. 1. *cis*-C₂₁H₂₂N₂O₈S. Projektion auf die beste Ebene durch alle Atome des Moleküls (I) mit eingetragenen Bindungslängen (Å). Standardabweichung $\bar{\sigma}$: S-C 0,006; O-C 0,007; N-C 0,007; C-C 0,008 Å.

faktoren zusammen mit den Korrekturen für anomale Streuung wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen. Die Berechnungen erfolgten auf einer Siemens 4004/151 mit einem von

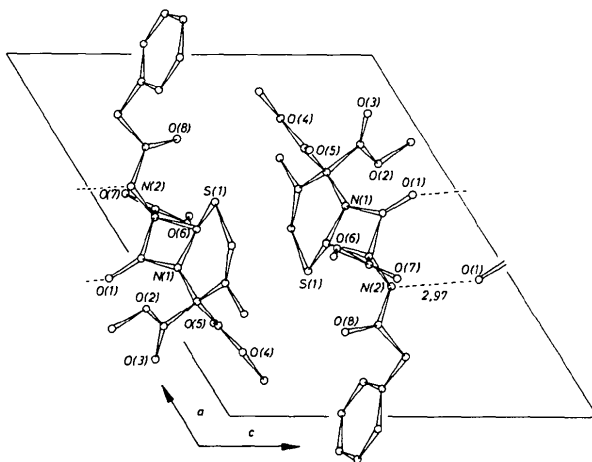


Fig. 2. Elementarzelleninhalt von *cis*-C₂₁H₂₂N₂O₈S. Die H-Brücken sind gestrichelt angedeutet.

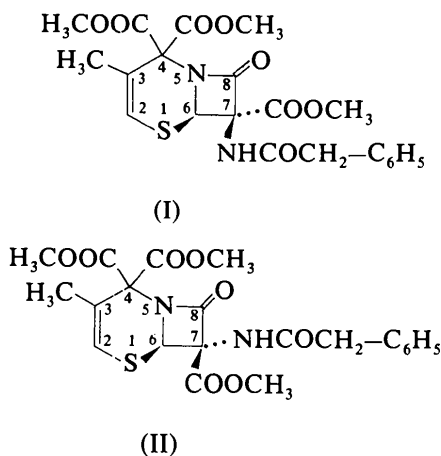
Tabelle 1. Atomkoordinaten und Koeffizienten der isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren für *cis*-C₂₁H₂₂N₂O₈S

Die Koordinaten sind in Einheiten der Zellkonstanten angegeben. Die Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren stellen die Werte dar, wie sie sich vor Beginn der Verfeinerung der anisotropen Temperaturkoeffizienten ergaben. Die Standardabweichungen sind in Klammern in Einheiten der letzten Dezimalstelle angegeben. Für die anisotropen Temperaturfaktoren gilt der Ausdruck $\exp[-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + 2b_{12}hk + 2b_{13}hl + 2b_{23}kl)]$. Tabelliert sind die B_{ik} -Werte [$B_i = b_{ik}/(a_i^* \cdot a_j^*)$]; a_1^* , a_2^* , a_3^* bedeuten die Gitterkonstanten der reziproken Zelle a^* , b^* , c^*].

Atome	x	y	z	$B_{iso}(\text{Å}^2)$	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S(1)	0,4061 (1)	0,3153 (2)	0,5296 (2)	3,4 (1)	3,6 (1)	3,6 (1)	2,5 (1)	0,2 (1)	1,2 (1)	0,5 (1)
O(1)	0,6173 (3)	0,6132 (5)	1,0082 (4)	3,4 (1)	3,5 (2)	4,8 (2)	2,1 (2)	1,0 (3)	1,4 (3)	1,5 (3)
O(2)	0,7007 (3)	0,2703 (6)	0,8873 (4)	4,4 (1)	4,5 (2)	4,4 (2)	4,6 (2)	1,3 (4)	2,3 (4)	2,4 (4)
O(3)	0,8454 (4)	0,5072 (7)	1,0002 (5)	5,8 (2)	4,4 (3)	7,0 (3)	4,9 (3)	0,2 (5)	0,9 (4)	3,1 (5)
O(4)	0,8245 (4)	0,5979 (6)	0,7722 (5)	5,2 (1)	4,7 (2)	6,3 (3)	6,3 (3)	1,4 (4)	3,9 (5)	2,4 (4)
O(5)	0,7372 (4)	0,7879 (6)	0,8384 (5)	5,1 (1)	6,4 (3)	3,1 (2)	6,9 (3)	0,4 (4)	4,5 (5)	1,0 (4)
O(6)	0,4647 (3)	0,8823 (5)	0,7629 (4)	3,6 (1)	5,0 (2)	3,3 (2)	4,2 (2)	1,2 (3)	3,1 (4)	1,8 (3)
O(7)	0,3864 (3)	0,8450 (5)	0,8720 (4)	4,0 (1)	4,4 (2)	4,5 (2)	4,6 (2)	1,5 (4)	3,2 (4)	1,6 (4)
O(8)	0,2327 (3)	0,5074 (6)	0,5660 (4)	4,0 (1)	3,1 (2)	6,1 (3)	3,5 (2)	0,6 (4)	1,1 (4)	2,8 (4)
N(1)	0,5863 (4)	0,5238 (6)	0,7860 (4)	2,6 (1)	2,8 (2)	3,2 (2)	2,2 (2)	0,6 (4)	1,4 (4)	0,9 (3)
N(2)	0,3617 (4)	0,4746 (6)	0,7626 (5)	2,9 (1)	2,4 (2)	3,3 (2)	3,1 (2)	-0,1 (4)	1,4 (4)	1,3 (4)
C(1)	0,5228 (5)	0,2427 (7)	0,5398 (6)	3,3 (2)	4,2 (3)	3,3 (3)	3,5 (3)	1,2 (5)	2,6 (5)	1,7 (5)
C(2)	0,6322 (5)	0,3121 (7)	0,6404 (6)	3,3 (2)	4,4 (3)	3,1 (3)	3,2 (3)	0,9 (5)	2,5 (5)	1,1 (5)
C(3)	0,6785 (5)	0,4721 (7)	0,7793 (6)	2,6 (2)	2,5 (3)	3,0 (3)	3,0 (3)	0,7 (4)	1,7 (5)	1,0 (5)
C(4)	0,4806 (4)	0,5356 (7)	0,6716 (5)	2,6 (1)	2,3 (3)	3,0 (3)	1,9 (2)	0,5 (4)	0,8 (4)	0,2 (4)
C(5)	0,4472 (4)	0,5980 (7)	0,7801 (5)	2,2 (1)	2,3 (3)	3,1 (3)	2,2 (2)	0,7 (4)	1,2 (4)	1,3 (4)
C(6)	0,5653 (5)	0,5858 (7)	0,8863 (6)	2,9 (2)	3,0 (3)	2,5 (3)	2,7 (3)	0,1 (4)	1,5 (5)	1,0 (4)
C(7)	0,7173 (6)	0,2190 (9)	0,6213 (7)	5,4 (2)	5,6 (4)	5,7 (4)	6,3 (4)	2,6 (7)	4,4 (7)	0,9 (6)
C(8)	0,7532 (5)	0,4212 (9)	0,9041 (7)	3,7 (2)	3,5 (3)	3,9 (3)	3,4 (3)	0,9 (5)	1,9 (6)	1,5 (5)
C(9)	0,7603 (6)	0,2069 (9)	1,0024 (7)	5,3 (2)	6,9 (4)	6,6 (4)	5,0 (4)	3,5 (7)	3,2 (7)	4,5 (7)
C(10)	0,7497 (5)	0,6414 (9)	0,8009 (6)	3,5 (2)	3,7 (3)	3,8 (3)	2,9 (3)	0,3 (5)	1,7 (5)	1,1 (5)
C(11)	0,8997 (6)	0,7490 (11)	0,7913 (9)	6,8 (3)	5,6 (4)	7,9 (5)	9,2 (5)	-2,4 (7)	4,7 (8)	2,6 (8)
C(12)	0,4285 (4)	0,7885 (8)	0,8091 (7)	2,9 (2)	2,4 (3)	3,7 (3)	2,4 (3)	0,4 (5)	1,3 (5)	0,8 (5)
C(13)	0,4449 (6)	1,0664 (7)	0,7839 (7)	4,4 (2)	6,9 (4)	1,9 (3)	5,8 (4)	2,0 (5)	3,7 (7)	1,9 (5)
C(14)	0,2534 (5)	0,4453 (8)	0,6523 (6)	3,3 (2)	3,7 (3)	4,0 (3)	2,9 (3)	0,3 (5)	1,8 (5)	1,2 (5)
C(15)	0,1656 (5)	0,3345 (9)	0,6506 (6)	4,2 (2)	2,9 (3)	6,3 (4)	3,3 (3)	-2,0 (5)	1,2 (5)	1,1 (6)
C(16)	0,0742 (5)	0,2061 (8)	0,5020 (6)	3,3 (2)	2,8 (3)	4,0 (3)	4,0 (3)	0,1 (5)	1,8 (5)	2,0 (5)
C(17)	0,0958 (6)	0,0552 (9)	0,4327 (7)	4,5 (2)	5,0 (4)	3,9 (3)	4,8 (4)	0,5 (6)	3,0 (7)	1,3 (6)
C(18)	0,0089 (8)	-0,0635 (10)	0,2958 (9)	5,9 (2)	7,8 (5)	4,9 (4)	6,2 (5)	-0,2 (8)	4,4 (9)	1,8 (7)
C(19)	-0,0978 (7)	-0,0316 (12)	0,2304 (8)	5,5 (2)	5,6 (5)	6,3 (5)	5,4 (4)	-0,7 (8)	2,2 (8)	2,9 (8)
C(20)	-0,1175 (6)	0,1171 (12)	0,2989 (9)	5,3 (2)	3,9 (4)	7,1 (5)	6,4 (5)	0,8 (7)	2,0 (7)	4,4 (9)
C(21)	-0,0314 (6)	0,2410 (9)	0,4381 (7)	4,6 (2)	3,3 (3)	5,2 (4)	5,5 (4)	0,7 (6)	2,0 (6)	3,3 (7)

uns entwickelten Programmsystem. Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind in den Tabellen 1 und 2 sowie in Fig. 1 und 2 zusammengefasst.*

Diskussion. An der Verbindung (II) (5*RS*, 6*RS*, 7*RS*) der gleichen Strukturformel, aber mit einem Schmelzpunkt von 136°C, war bereits früher eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt worden (Kobelt & Paulus, 1974a).



Im Gegensatz zu dem damaligen Ergebnis sollte in der Verbindung (I) die Phenylacetaminogruppe bezüglich des β -Lactamringes in *cis*-Stellung zum Schwefelatom stehen (Kühlein & Jensen, 1974). Bei der Verbindung (II) ist der Thiazinring in Position 5,6

in *trans*-Stellung an den β -Lactamring ankondensiert, das Stickstoffatom des β -Lactamringes ragt 0,13 Å aus seiner Ligandenebene heraus.

Wie die Abbildungen zeigen, konnte bei der Verbindung (I) die vorgeschlagene Konfiguration bestätigt werden: Die Phenylacetaminogruppe steht in *cis*-Stellung zum Schwefelatom. Die relative Konfiguration des Moleküls ist (5*SR*, 6*SR*, 7*RS*). Das Stickstoffatom des β -Lactamringes ragt nur 0,030 Å aus seiner Ligandenebene heraus.

Die beiden diastereomeren Verbindungen mit Schmelzpunkten bei 136 bzw. 169°C unterscheiden sich nicht nur in der Konfiguration: In Verbindung (II) kommt O(8) dem Stickstoffatom des β -Lactamringes so nahe (3,05 Å), dass N(1) für ein Δ 2-Cephem ungewöhnlich weit (0,13 Å) aus seiner Ligandenebene herausgedrängt wird; in Verbindung (I) erleidet das Stickstoffatom des β -Lactamringes keine zusätzliche sterische Hinderung, es liegt keine anomale Abweichung von einer planaren Stickstoffkonfiguration vor. In 3,7-Dimethyl-4,4,7-trimethoxycarbonyl- Δ 2-cephem ragt das Stickstoffatom 0,025 (Kobelt & Paulus, 1974b) und in Phenoxyethyl- Δ 2-desacetoxylcephalosporin 0,065 Å (Sweet & Dahl, 1970) aus seiner Ligandenebene heraus. Im zuletzt genannten Δ 2-Cephem ist der Thiazinring an den β -Lactamring *cis* ankondensiert.

Der N-Carbonylabstand im β -Lactamring ist bei beiden Diastereomeren praktisch gleich gross (1,355 bzw. 1,36 Å), obwohl die Stickstoffatome unterschiedlich weit aus ihrer Ligandenebene herausstehen. Bei zwei früher untersuchten Δ 3-Cephemen, (2*RS*, 5*RS*, 6*SR*) - 3 - Methyl - 2,4 - dimethoxycarbonyl - Δ 3 - cephem (Paulus, 1974a) und (+)-7-Benzylidenamino-7-methoxycarbonyl-4-carbo(*p*-methoxy-benzyloxy)- Δ 3-cephem (Paulus, 1974b), wurden N-Carbonylabstände von 1,383 bzw. 1,379 Å beobachtet, die Auslenkung des N-Atoms aus seiner Ligandenebene beträgt 0,196

* Die Liste der Strukturaktoren ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32011: 17 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 2. Bindungswinkel (°) in *cis*-C₂₁H₂₂N₂O₈S

Die Standardabweichungen sind in Klammern in Einheiten der letzten Dezimalstelle angegeben. Atome aus benachbarten Molekülen sind gestrichelt und Wasserstoffbrückenbindungen gepunktet angedeutet.

C(1)—S(1)—C(4)	97,7 (3)	C(2)—C(3)—C(8)	110,9 (5)	O(4)—C(10)—O(5)	125,9 (6)
C(6)—O(1)···HN(2')	149,1 (4)	C(2)—C(3)—C(10)	114,3 (5)	O(4)—C(10)—C(3)	110,7 (6)
C(8)—O(2)—C(9)	116,6 (5)	C(8)—C(3)—C(10)	106,9 (5)	O(5)—C(10)—C(3)	123,4 (6)
C(10)—O(4)—C(11)	116,1 (6)	S(1)—C(4)—N(1)	109,7 (4)	O(6)—C(12)—O(7)	124,3 (6)
C(12)—O(6)—C(13)	116,5 (5)	S(1)—C(4)—C(5)	117,8 (4)	O(6)—C(12)—C(5)	114,3 (5)
C(3)—N(1)—C(4)	126,6 (4)	N(1)—C(4)—C(5)	86,3 (4)	O(7)—C(12)—C(5)	121,4 (6)
C(3)—N(1)—C(6)	136,7 (5)	N(2)—C(5)—C(4)	118,2 (4)	O(8)—C(14)—N(2)	120,9 (6)
C(4)—N(1)—C(6)	96,6 (4)	N(2)—C(5)—C(6)	111,0 (4)	O(8)—C(14)—C(15)	124,4 (6)
C(5)—N(2)—C(14)	117,2 (5)	N(2)—C(5)—C(12)	111,6 (5)	N(2)—C(14)—C(15)	114,7 (5)
C(5)—N(2)H···O(1')	124,2 (3)	C(4)—C(5)—C(6)	85,1 (4)	C(14)—C(15)—C(16)	110,8 (5)
C(14)—N(2)H···O(1')	114,7 (4)	C(4)—C(5)—C(12)	113,5 (5)	C(15)—C(16)—C(17)	120,2 (6)
S(1)—C(1)—C(2)	130,0 (5)	C(6)—C(5)—C(12)	115,1 (4)	C(15)—C(16)—C(21)	118,8 (6)
C(1)—C(2)—C(3)	123,8 (5)	O(1)—C(6)—N(1)	133,5 (6)	C(17)—C(16)—C(21)	121,0 (6)
C(1)—C(2)—C(7)	118,8 (5)	O(1)—C(6)—C(5)	134,7 (5)	C(16)—C(17)—C(18)	119,0 (7)
C(3)—C(2)—C(7)	117,2 (5)	N(1)—C(6)—C(5)	91,8 (4)	C(17)—C(18)—C(19)	120,8 (7)
N(1)—C(3)—C(2)	109,1 (5)	O(2)—C(8)—O(3)	125,8 (6)	C(18)—C(19)—C(20)	119,6 (8)
N(1)—C(3)—C(8)	108,4 (5)	O(2)—C(8)—C(3)	110,1 (5)	C(19)—C(20)—C(21)	121,3 (7)
N(1)—C(3)—C(10)	107,2 (5)	O(3)—C(8)—C(3)	124,0 (6)	C(16)—C(21)—C(20)	118,3 (7)

bzw. 0,187 Å. Es ist also kein Zusammenhang zwischen dem Abstand des N-Atoms von seiner Ligandenebene und dem N-Carbonylabstand im β -Lactamring zu erkennen.

Zumindest in den hier diskutierten Fällen trifft die These (van Heyningen & Ahern, 1968) nicht zu, dass der N-Carbonylabstand in Cephemen mit dem Abstand des Stickstoffatoms von seiner Ligandenebene zunimmt und damit auch die Reaktivität dieser Bindung. Aufgrund dieser These hatte man gefolgert, dass zwar $\Delta 3$ -Cepheme eine antibiotische Wirksamkeit gegen die Synthese von Bakterienzellwänden entfalten können, aber nicht die $\Delta 2$ -Cepheme (Sweet & Dahl, 1970).

Im Kristall werden schwache Wasserstoffbrückenbindungen (2,969 Å) zwischen dem Stickstoffatom der Phenylacetaminogruppe und dem Lactamsauerstoffatom von zwei verschiedenen Molekülen ausgebildet (Fig. 2).

Acta Cryst. (1977), **B33**, 111–113

4',6,7-Trihydroxyflavylium Chloride Monohydrate; a Synthetic Anthocyanidin

BY KATHUHIKO UENO

Research Institute for Polymers and Textiles, Sawatari 4, Kanagawa-ku, Yokohama 221, Japan

AND NORIO SAITO

Chemical Laboratory, Meiji-gakuin University, Minato-ku, Tokyo 108, Japan

(Received 25 March 1976; accepted 12 June 1976)

Abstract. $C_{15}H_{11}O_4 \cdot Cl \cdot H_2O$, orthorhombic, $Pca2_1$, $a = 29.819$ (5), $b = 6.196$ (1), $c = 7.634$ (1) Å, $U = 1410.5$ (3) Å³ with $Z = 4$, $D_m = 1.456$, $D_x = 1.463$ g cm⁻³, F.W. 308.7, $R = 0.042$ for 1266 observed reflexions. The benzopyrylium portion of the molecule is approximately planar, and the phenyl ring makes an angle of 5.9° with this plane.

Introduction. Anthocyanidins are a group of glycosidic pigments responsible for various shades of colour from blue to pink in plants. The common constituent of all anthocyanins and anthocyanidins was established by Willstätter and later by Robinson (Bentley, 1962) to be the 2-phenylbenzopyrylium or flavylium cation. The colour of these substances is sensitive to hydroxyl, methoxyl and glycosidyl substitution. More dramatic colour variations *in vivo* take place with copigmentation, metal complexing and pH changes (Hayashi, 1962; Harborne, 1965). To understand these it is necessary to determine the anthocyanidin structures in detail.

Literatur

- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B25**, 91–96.
 HEYNINGEN, E. VAN & AHERN, L. K. (1968). *J. Med. Chem.* **11**, 933–936.
 HOPPE, W. (1965). *Angew. Chem.* **77**, 484–492.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Bd. III, S. 201–216. Birmingham: Kynoch Press.
 KOBELT, D. & PAULUS, E. F. (1974a). *Acta Cryst.* **B30**, 1605–1607.
 KOBELT, D. & PAULUS, E. F. (1974b). *Acta Cryst.* **B30**, 1608–1610.
 KÜHLEIN, K. & JENSEN, H. (1974). *Liebigs Ann.* **S.** 369–402.
 PAULUS, E. F. (1974a). *Acta Cryst.* **B30**, 2915–2917.
 PAULUS, E. F. (1974b). *Acta Cryst.* **B30**, 2918–2920.
 SWEET, R. M. & DAHL, L. F. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 5489–5507.

The sample was synthesized by Hayashi (1933). Single crystals were prepared by slow evaporation from ethanolic hydrochloric acid. They were orange plates elongated along the b axis. The space groups $Pca2_1$ and $Pcam$ were indicated by the systematic absences on Weissenberg photographs of $h0l$ and $0kl$ reflexions with h and l odd respectively. The density was measured by flotation in a mixture of n -hexane and carbon tetrachloride.

Measurements of lattice constants and intensities up to 153° in 2θ were made on a Rigaku four-circle diffractometer using Cu $K\alpha$ radiation monochromatized by graphite. A crystal of dimensions 0.05 × 0.2 × 0.1 mm was used. The $2\theta/\omega$ scan technique was applied with a scan rate of 2°(2 θ) min⁻¹. Background counts were made for 20 s at the beginning and end of each scan. The reflexions with $|F_o|$ less than $20\sigma(|F_o|)$ were measured up to three times and the accumulated counts were used. Out of 1441 independent reflexions measured, 1226 had $|F_o|$ values larger than $3\sigma(|F_o|)$. No correction was made for absorption ($\mu = 26.8$ cm⁻¹).