

Fig. 4. Projection de la structure suivant b .

En utilisant la définition d'Altona, Geise & Romers (1968) pour décrire le cycle D d'une stéroïde nous pouvons affirmer que la forme présente est intermédiaire entre la demi-chaise et l'enveloppe α ($\Delta = -14,9^\circ$ et $\varphi_m = 42,7^\circ$). Les valeurs sont identiques à celles trouvées pour le composé 7α ; une substitution 7α ou 7β ne modifie donc pas la forme du cycle D .

La Fig. 4 représente la projection de la structure suivant l'axe b . La fonction acide de la chaîne butyrique est liée à l'oxygène du cycle A par une liaison hydrogène de longueur 2,70 Å. Les molécules ainsi accrochées s'enroulent autour d'un axe hélicoïdal parallèlement à l'axe b . Entre les divers blocs hélicoïdaux il n'existe que de faibles liaisons de van der Waals pour assurer la cohésion du cristal.

Les auteurs remercient M. Bucourt de la Société Roussel Uclaf pour avoir soumis le problème et fourni les échantillons.

Références

- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 13–32.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst. A27*, 368–376.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 568–571

Bis-thioacétate de Nickel β Picoline (1:2)

PAR M. M. BOREL, A. GEFFROUAI ET M. LEDÉSERT

Laboratoire de Chimie Minérale B, Laboratoire de Cristallographie–Minéralogie, Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide (LA 251), UER de Sciences, Université de Caen, 14032 Caen Cédex, France

(Reçu le 23 juillet 1976, accepté le 24 septembre 1976)

Abstract. $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2\beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (b phase), monoclinic, space group $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 11,933$ (11), $b = 11,191$ (11), $c = 15,136$ (15) Å, $\beta = 111,70$ (1) $^\circ$, $V = 1878$ Å 3 , $d_m = 1,37$ (2), $d_c = 1,38$ g cm $^{-3}$. The structure was solved by the heavy-atom method from 2501 intensities collected with an automatic diffractometer. The final R is 0,044. The coordination of the Ni^{2+} ion is six. The atoms of O, S and N are *cis*.

Introduction. Ce travail entre dans le cadre d'une étude thermo-chimique et structurale des thioacétates métalliques.

Par analogie avec de nombreux acétates solvatés de formule $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{L}$ nous attendions pour les thioacétates $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2\text{L}$ une structure octaédrique avec une disposition *trans* respectivement pour les deux soufres, les deux oxygènes et les deux azotes.

Dans le composé $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (Borel, Geffrouais & Ledésert, 1976) le nickel présente effectivement un environnement octaédrique constitué par les deux oxygènes, les deux soufres et les deux azotes. Mais si les deux atomes de soufre sont en position *trans*, en revanche les deux atomes d'azote et les deux atomes d'oxygène sont en position *cis*.

Il nous a semblé intéressant de voir si cette particularité se retrouvait lorsque l'on remplaçait la pyridine par la β ou la γ picoline.

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2\beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ est obtenu par action de la β picoline en solution alcoolique sur $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO-S})_2 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. On obtient par agitation une solution vert émeraude qui, après filtration et évaporation partielle, laisse précipiter des cristaux verts.

Des diagrammes de poudre ont mis en évidence l'existence de deux formes cristallines (a et b).

Une étude sur monocristal à l'aide d'une chambre de Weissenberg et d'une chambre de précession a permis la détermination des paramètres de la maille et du groupe spatial de chacune des deux formes.

Les paramètres de la forme a , triclinique, sont: $a = 8,68$, $b = 14,47$, $c = 8,36$ Å; $\alpha = 92,4$, $\beta = 113,8$, $\gamma = 88,6^\circ$; $Z = 2$, $d_m = 1,40$ (2), $d_c = 1,37$ g cm $^{-3}$. Groupes d'espace possibles $P1$ ou $P\bar{1}$. Mais la présence d'une macle, nous a empêché de déterminer la structure de cette forme.

Les paramètres cristallins de la forme b , monoclinique ($P2_1/c$), ont été précisés à l'aide d'un diffractomètre automatique. Les cristaux sont parfois allongés suivant l'axe a . Ils sont limités par le prisme $\{011\}$ et le pinacoïde $\{100\}$. Les cristaux instables à l'air ont été enfermés dans des tubes en verre de Lindemann.

Les intensités diffractées ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre quatre cercles CAD-4 Enraf/Nonius avec le rayonnement $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0,71069$ Å) fourni par un monochromateur à lame de graphite. Les mesures ont été faites jusqu'à l'angle de Bragg $\theta = 35^\circ$. La mesure de trois réflexions de con-

trôle toutes les heures a permis de corriger sur les mesures les effets de la décomposition du cristal. Les réflexions ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation, nous n'avons pas fait de correction d'absorption ($\mu r = 0,3$). Sur 4069 réflexions seules 2501 réflexions satisfaisant au test $I > 3\sigma(I)$ ont été utilisées pour résoudre et affiner la structure.

La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd. La position du nickel a été déduite de l'étude des pics de Harker de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Les atomes de soufre, d'oxygène, d'azote et de carbone ont été placés successivement à l'aide de séries de Fourier et de séries différence tridimensionnelles. Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotrope ont été affinés par la méthode des moindres carrés avec matrice complète; l'indice R est alors 0,076. Trois itérations sur les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotropes ont conduit aux indices $R = 0,044$ et $R_w = 0,052$. Les facteurs de diffusion atomique pour Ni^{2+} , S, O, N et C sont ceux de Cromer & Waber (1965). On a tenu compte de la dispersion anormale pour le nickel (Cromer, 1965).

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont rassemblés 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 32168: 15 pp.). 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. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique anisotropes ($\times 10^4$)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ni	2138,7 (6)	4209,0 (6)	4144,9 (6)	52,4 (5)	56,1 (5)	42,1 (5)	-6,7 (5)	17,6 (4)	-2,4 (5)
S(1)	3898 (1)	4235 (2)	3695 (1)	55 (1)	82 (1)	49 (1)	-1 (2)	22 (1)	2 (1)
O(1)	1656 (3)	4332 (4)	2648 (3)	72 (3)	83 (4)	47 (3)	-8 (3)	9 (2)	-5 (3)
C(1)	2697 (5)	4305 (5)	2636 (4)	76 (5)	54 (4)	51 (4)	-1 (4)	25 (3)	-4 (4)
C(2)	2849 (7)	4326 (7)	1690 (5)	141 (8)	118 (8)	40 (4)	28 (7)	45 (5)	8 (5)
S(2)	1698 (2)	2041 (1)	4024 (1)	113 (2)	59 (1)	64 (1)	-14 (1)	38 (1)	-7 (1)
O(2)	377 (4)	3828 (4)	4050 (3)	70 (4)	93 (4)	66 (3)	-18 (3)	31 (3)	-14 (3)
C(3)	404 (6)	2720 (6)	3993 (5)	90 (6)	98 (7)	49 (4)	-36 (5)	34 (4)	-13 (4)
C(4)	-740 (7)	2011 (8)	3862 (7)	126 (8)	156 (10)	111 (7)	-90 (8)	69 (7)	-40 (7)
N(1)	2857 (4)	4141 (4)	5597 (3)	64 (4)	66 (4)	46 (3)	-7 (3)	22 (3)	0 (3)
C(5)	3900 (5)	3572 (5)	6054 (5)	67 (5)	61 (5)	50 (4)	-5 (4)	17 (4)	6 (3)
C(6)	4381 (5)	3411 (5)	7030 (5)	74 (5)	74 (5)	48 (4)	-18 (4)	15 (4)	5 (4)
C(7)	3732 (6)	3844 (6)	7562 (5)	90 (7)	107 (7)	62 (5)	-8 (5)	32 (5)	-3 (5)
C(8)	2635 (6)	4448 (7)	7071 (6)	105 (7)	131 (9)	57 (5)	1 (6)	47 (5)	-14 (5)
C(9)	2227 (5)	4596 (7)	6100 (5)	81 (6)	101 (6)	46 (5)	-1 (5)	39 (4)	-13 (4)
C(10)	5572 (6)	2746 (7)	7486 (5)	75 (6)	119 (8)	67 (5)	18 (5)	10 (4)	23 (5)
N(2)	1912 (4)	6042 (4)	4128 (3)	62 (4)	67 (4)	37 (3)	5 (3)	16 (3)	2 (3)
C(11)	2848 (5)	6798 (5)	4499 (4)	82 (6)	65 (5)	35 (4)	-10 (4)	22 (4)	-6 (3)
C(12)	2719 (6)	8039 (6)	4392 (5)	119 (7)	70 (5)	46 (4)	-9 (5)	40 (4)	-5 (4)
C(13)	1557 (7)	8488 (6)	3895 (5)	140 (8)	79 (6)	52 (5)	23 (6)	37 (5)	9 (4)
C(14)	601 (7)	7710 (7)	3537 (5)	108 (7)	100 (7)	58 (5)	36 (6)	21 (5)	15 (5)
C(15)	792 (6)	6487 (6)	3649 (5)	72 (5)	91 (6)	53 (5)	20 (5)	16 (4)	7 (4)
C(16)	3826 (7)	8836 (6)	4792 (6)	142 (9)	86 (7)	95 (6)	-554 (6)	37 (6)	-24 (5)

Discussion. Une projection de la structure suivant [010] est donnée sur la Fig. 1. Les distances interatomiques et les angles calculés à partir des paramètres finals sont rassemblés dans le Tableau 2.

Les équations des plans moyens figurent dans le Tableau 3. Dans les limites des erreurs expérimentales, on peut considérer que les groupements thioacétates et les molécules de β picoline sont plans.

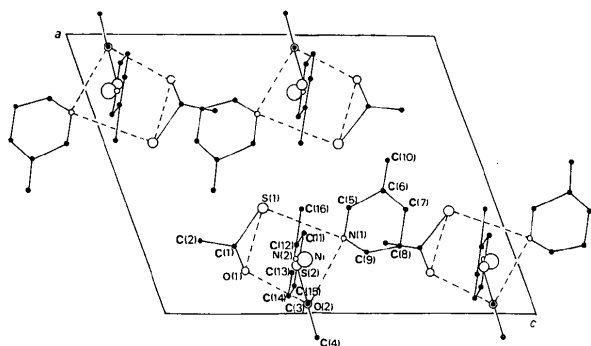


Fig. 1. Projection de la structure suivant [010].

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles (°)

Coordination du nickel

Ni—O(1)	2,127 (5)	Ni—O(2)	2,097 (5)
Ni—S(1)	2,435 (2)	Ni—S(2)	2,476 (2)
Ni—N(1)	2,045 (4)	Ni—N(2)	2,068 (4)

Groupements thioacétates

C(1)—S(1)	1,713 (5)	O(1)—C(1)—S(1)	118,8 (4)
C(1)—O(1)	1,249 (8)	O(1)—C(1)—C(2)	118,8 (5)
C(1)—C(2)	1,509 (11)	S(1)—C(1)—C(2)	122,4 (5)
C(3)—S(2)	1,705 (5)	O(2)—C(3)—S(2)	119,2 (4)
C(3)—O(2)	1,245 (8)	O(2)—C(3)—C(4)	118,8 (5)
C(3)—C(4)	1,527 (11)	S(2)—C(3)—C(4)	122,0 (5)

Molécules de β picoline

N(1)—C(5)	1,340 (7)	C(9)—N(1)—C(5)	119,5 (5)
C(5)—C(6)	1,383 (10)	N(1)—C(5)—C(6)	123,5 (6)
C(6)—C(7)	1,395 (11)	C(5)—C(6)—C(7)	118,1 (6)
C(7)—C(8)	1,416 (11)	C(6)—C(7)—C(8)	117,8 (6)
C(8)—C(9)	1,378 (10)	C(7)—C(8)—C(9)	120,7 (6)
C(9)—N(1)	1,352 (9)	N(1)—C(9)—C(8)	120,3 (6)
C(6)—C(10)	1,525 (9)	C(5)—C(6)—C(10)	119,8 (6)
		C(7)—C(6)—C(10)	122,1 (6)
		C(15)—N(2)—C(11)	119,5 (5)
N(2)—C(11)	1,347 (7)	N(2)—C(11)—C(12)	122,4 (6)
C(11)—C(12)	1,400 (10)	C(11)—C(12)—C(13)	117,5 (6)
C(12)—C(13)	1,404 (11)	C(12)—C(13)—C(14)	119,7 (6)
C(13)—C(14)	1,377 (11)	C(13)—C(14)—C(15)	120,0 (6)
C(14)—C(15)	1,387 (10)	C(14)—C(15)—N(2)	120,8 (6)
C(15)—N(2)	1,358 (9)	C(11)—C(12)—C(16)	119,5 (6)
C(12)—C(16)	1,522 (9)	C(13)—C(12)—C(16)	122,9 (6)

Comme dans le composé solvaté par la pyridine, le nickel a un environnement octaédrique.

Mais les six atomes S(1) et S(2), O(1) et O(2), N(1) et N(2) sont respectivement en position *cis* sur l'octaèdre de coordination du nickel.

Tableau 3. Equation des plans moyens calculés par la méthode des moindres carrés dans un système orthonormé défini par $X // a$, $Y // b$, et $Z // c^*$

Entre crochets, nom de l'atome, distance au plan et écart-type en Å.

Ion thioacétate

Plan (1): C(1), C(2), O(1), S(1)

$$0,0386X + 0,9990Y + 0,0224Z - 4,9885 = 0$$

C(1)	0,0027,	0,0059	O(1)	-0,0010,	0,0042
C(2)	-0,0009,	0,0079	S(1)	0,0000,	0,0013

Plan (2): C(3), C(4), O(2), S(2)

$$0,2948X - 0,0824Y + 0,9520Z - 5,4522 = 0$$

C(3)	0,0129,	0,0072	O(2)	-0,0047,	0,0063
C(4)	-0,0040,	0,0091	S(2)	-0,0002,	0,0017

Molécules de β picoline

Plan (3): N(1), C(5), C(6), C(7), C(8), C(9), C(10)

$$0,4935X + 0,8666Y - 0,0744Z - 5,0484 = 0$$

N(1)	-0,0058,	0,0046	C(8)	-0,0028,	0,0079
C(5)	-0,0042,	0,0064	C(9)	0,0134,	0,0068
C(6)	0,0089,	0,0064	C(10)	0,0033,	0,0075
C(7)	-0,0076,	0,0072			

Plan (4): N(2), C(11), C(12), C(13), C(14), C(15), C(16)

$$-0,1569X + 0,0525Y + 0,9862Z - 5,3600 = 0$$

N(2)	-0,0078,	0,0047	C(14)	0,0064,	0,0078
C(11)	0,0203,	0,0063	C(15)	-0,0146,	0,0068
C(12)	0,0120,	0,0070	C(16)	-0,0184,	0,0084
C(13)	0,0042,	0,0078			

Tableau 4. Distances intermoléculaires < 4 Å

S(1)—C'(5)	3,51 (1)	C(1)—C'(10)	3,93 (1)
S(1)—C'(6)	3,74 (1)	C(2)—C'(4)	3,81 (1)
S(1)—C'(7)	3,82 (1)	C(2)—C'(5)	3,73 (1)
S(1)—C'(10)	3,98 (1)	C(2)—C'(6)	3,51 (1)
S(1)—C''(10)	3,87 (1)	C(2)—C'(7)	3,80 (1)
S(2)—C'(7)	3,97 (1)	C(2)—C'(10)	3,76 (1)
S(2)—C''(8)	3,90 (1)	C(2)—C''(10)	3,81 (1)
S(2)—C'(13)	3,98 (1)	C(3)—C'(14)	3,57 (1)
S(2)—C'(14)	3,91 (1)	C(3)—C''(14)	3,97 (1)
O(1)—C'(4)	3,68 (1)	C(4)—C'(13)	3,90 (1)
O(1)—C'(13)	3,80 (1)	C(4)—C'(14)	3,89 (1)
O(1)—C'(14)	3,19 (1)	C(4)—C''(14)	3,78 (1)
O(2)—C'(8)	3,88 (1)	C(4)—C'(15)	3,82 (1)
O(2)—C'(9)	3,51 (1)	C(7)—C'(16)	3,99 (1)
O(2)—C'(14)	3,86 (1)	C(8)—C'(15)	3,96 (1)
C(1)—C'(4)	3,98 (1)	C(9)—C'(15)	3,95 (1)
C(1)—C'(6)	3,94 (1)	C(16)—C'(16)	3,71 (1)
C(1)—C'(7)	3,75 (1)		

Les distances Ni—O, Ni—S et Ni—N ont des valeurs voisines dans les deux composés.

L'examen des distances intermoléculaires inférieures à 4 Å (Tableau 4) montre que la cohésion de la structure cristalline est assurée par des contacts de van der Waals.

Références

- BOREL, M. M., GEFFROUAI, A. & LEDÉSERT, M. (1976). *Acta Cryst.* B32, 2385–2387.
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* 18, 17–23.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* 18, 104–109.

Acta Cryst. (1977). B33, 571–574

Bis-thioacétate de Nickel γ Picoline (1:2)

PAR M. M. BOREL, A. GEFFROUAI ET M. LEDÉSERT

Laboratoire de Chimie Minérale B, Laboratoire de Cristallographie—Minéralogie, Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide (LA 251), UER de Sciences, Université de Caen, 14032 Caen Cédex, France

(Reçu le 23 juillet 1976, accepté le 24 septembre 1976)

Abstract. Ni(CH₃COS)₂·2 γ C₆H₇N (*b* phase), orthorhombic, space group *Pnna*, *Z* = 4, *a* = 16·155 (15), *b* = 13·221 (10), *c* = 8·743 (8) Å, *V* = 1867 Å³, *d_m* = 1·39 (2), *d_c* = 1·40 g cm⁻³. The structure was solved by the heavy-atom method from 1067 intensities collected with an automatic diffractometer. The final *R* is 0·063. The coordination of the Ni²⁺ ion is six. The two N atoms are *cis*.

Introduction. Dans le cadre d'une étude thermo-chimique et structurale des thioacétates métalliques, nous avons déterminé la structure du thioacétate de nickel solvaté par la pyridine et la β picoline (Borel, Geffrouais & Ledéser, 1976, 1977).

Ces deux composés ont une structure mono-nucléaire avec coordination octaédrique, les groupements thioacétates jouent le rôle de ligand bidentate, la pyridine et la β picoline le rôle de ligand unidentate. L'intérêt des résultats obtenus réside surtout dans la disposition de ces coordinats autour du nickel: les deux molécules d'amine sont toujours en position *cis* mais les groupements thioacétates se disposent de deux façons différentes: les deux oxygènes et les deux soufres également en position *cis* avec la β picoline, les deux oxygènes en position *cis* et les deux soufres en position *trans* avec la pyridine. La différence de disposition des coordinats pourrait être due à la présence du méthyl en 3 sur le cycle pyridine. Cette hypothèse nous a amené à déterminer la structure du composé solvaté par la γ picoline, la présence du méthyl en 4 sur le cycle pyridine ne détruisant pas la symétrie du cycle.

Ni(CH₃COS)₂·2 γ picoline est obtenu par action de la γ picoline en solution alcoolique sur

Ni(CH₃COS)₂·0,5C₂H₅OH. On obtient par agitation une solution vert émeraude qui, après filtration et évaporation partielle, laisse précipiter des cristaux verts.

Comme avec le composé solvaté avec la β picoline nous avons mis en évidence deux formes cristallines (*a* et *b*). Une étude sur monocristal à l'aide d'une chambre de Weissenberg et d'une chambre de précession a permis la détermination des paramètres de la maille et du groupe spatial de chacune des deux formes.

Les paramètres de la forme *a*, orthorhombique, sont: *a* = 14,58 (2), *b* = 19,11 (2), *c* = 13,72 (2) Å; *Z* = 8, *d_m* = 1,36 (2), *d_c* = 1,37 g cm⁻³. Groupe d'espace compatible avec les extinctions observées *P*2₁2₁2₁. La mauvaise qualité des cristaux nous a empêché de déterminer la structure de cette forme.

Les paramètres cristallins de la forme *b*, orthorhombique, ont été précisés à l'aide d'un diffractomètre automatique. Les cristaux sont allongés suivant l'axe *b*. La forme la plus développée est le pinacoïde {100}. Il est accompagné du prisme {101}. En bout les cristaux sont limités par le pinacoïde {010} et parfois la dipyramide {111}.

Les cristaux instables à l'air ont été enfermés dans des tubes en verre de Lindemann. Les intensités diffractées ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre quatre cercles CAD-4 Enraf-Nonius avec le rayonnement Mo *K* α (λ = 0,71069 Å) fourni par un monochromateur à lame de graphite. Les mesures ont été faites jusqu'à l'angle de Bragg θ = 40°. La mesure de trois réflexions de contrôle toutes les heures a permis de corriger sur les mesures les effets de la décomposition du cristal. Les réflexions ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation, nous n'avons pas