

Fig. 4. Half-normal probability plot for the comparison of bond lengths and bond angles of the two crystallographically independent molecules (excluding hydrogen atoms). The solid line represents unit slope.

molecules. The comparisons of the bond lengths and bond angles are shown in Fig. 4. Results derived from data containing a random normal distribution of error should give a linear plot of zero intercept and unit slope.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 312–315

## Cyan(2,2-dimethyl-1,2,4-triazol-3-yl)formylmethanid, eine zwitterionische Verbindung

VON ALFRED GIEREN UND VIKTOR LAMM

*Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung für Strukturforschung I, 8033 Martinsried/München, Bundesrepublik Deutschland*

(Eingegangen am 17. Mai 1977; angenommen am 22. August 1977)

**Abstract.**  $C_7H_8N_4O$ , orthorhombic, *Pnma*,  $a = 13.169(7)$ ,  $b = 7.129(3)$ ,  $c = 8.799(5)$  Å,  $V = 826.1$  Å<sup>3</sup>,  $M_r = 164.2$ ,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.320$ ,  $D_m = 1.316$  g cm<sup>-3</sup>. The molecule has the symmetry *m*, occupying a special position on the crystallographic mirror plane. The bond lengths show that the bonding relations are mainly described by four zwitterionic resonance formulae. The molecular configuration

However, the slope of the least-squares line is 1.5 indicating that the bond lengths and bond angles of the two independent molecules do not agree as well as they are predicted to on the basis of the e.s.d.'s in the positional parameters.

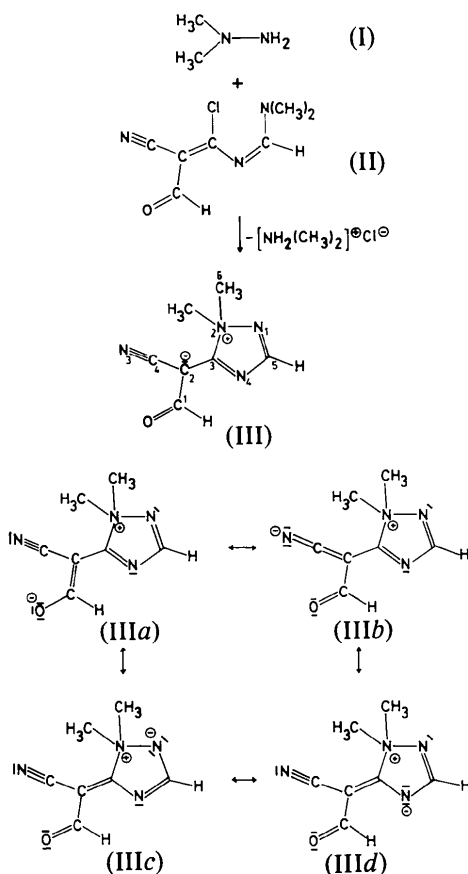
The support of the Robert A. Welch Foundation to S. S. C. Chu is gratefully acknowledged. The authors wish to thank Dr A. L. Ternay Jr of the University of Texas at Arlington for kindly providing the samples.

### References

- ABRAHAMS, S. C. & KEVE, E. T. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 157–165.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 CHU, S. S. C. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1690–1696.  
 CHU, S. S. C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1082–1087.  
 CHU, S. S. C. & CHUNG, B. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2253–2259.  
 CHU, S. S. C. & CHUNG, B. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1616–1618.  
 CHU, S. S. C. & MANGION, M. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2134–2136.  
 HAMILTON, W. C. & ABRAHAMS, S. C. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 215–218.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, pp. 201–207. Birmingham: Kynoch Press.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 SHIONO, R. (1971). Tech. Rep. 49, Crystallography Department, Univ. of Pittsburgh.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

allows a weak intramolecular hydrogen bond, forming a five-membered chelate ring.

**Einleitung.** Durch Umsetzung von 1,1-Dimethylhydrazin (I) mit *N*<sup>2</sup>-(1-Chlor-2-cyan-3-oxo-1-propenyl)-*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>-dimethylformamidin (II) konnte die farblose Titelverbindung (III) synthetisiert werden (Klemm, Prüsse & Baron, 1976). Um die primär über



spektroskopische Methoden (IR,  $^1\text{H-NMR}$ , UV, MS) abgeleitete Konstitution von (III) abzusichern und zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse in (III) haben wir eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt. Geeignete Kristalle konnten aus 1,4-Dioxan als Lösungsmittel gewonnen werden. Der für die Messungen verwendete Kristall hatte die folgenden

Tabelle 1. Relative Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ; für H  $\times 10^3$ ) mit Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Stelle

	x	y	z
N(1)	794 (11)	2500	3885 (18)
N(2)	1446 (10)	2500	5241 (17)
N(3)	3358 (16)	2500	8418 (22)
N(4)	2460 (11)	2500	3119 (17)
O	5163 (10)	2500	5481 (19)
C(1)	4362 (15)	2500	4818 (30)
C(2)	3371 (13)	2500	5511 (22)
C(3)	2507 (12)	2500	4613 (21)
C(4)	3342 (14)	2500	7121 (24)
C(5)	1441 (14)	2500	2803 (24)
C(6)	1209 (11)	759 (20)	6150 (18)
H(1)	430 (21)	250	368 (34)
H(2)	50 (14)	81 (23)	642 (18)
H(3)	166 (11)	78 (21)	711 (17)
H(4)	138 (12)	-27 (24)	546 (18)
H(5)	125 (15)	250	173 (24)

Abmessungen:  $0,48 \times 0,42 \times 1,2$  mm. Die angegebenen Gitterkonstanten wurden auf einem lochstreifengesteuerten Einkristalldiffraktometer der Fa. Siemens bestimmt. Die Laue-Symmetriegruppe und die systematischen Auslöschungen liessen die Raumgruppen  $Pnma$  und  $Pn2_1a$  zu. Eine  $E$ -Wert-Statistik und das Ergebnis der Strukturanalyse legten die zentrosymmetrische Raumgruppe  $Pnma$  fest. Mit Hilfe des erwähnten Einkristalldiffraktometers wurden mit Cu  $K\alpha$ -Strahlung (Ni-Filter) 849 unabhängige Reflexe {Fünf-Wert-Messung [‘five point measurement’] (Hoppe, 1969),  $\theta/2\theta$ -Abtastung} bis zu einem maximalen  $\theta$ -Winkel von  $70^\circ$  vermessen. 33 Reflexe mit  $I \leq 2\sigma$ , wurden als unbeobachtet eingestuft.

Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms PHASDT (Zechmeister & Hoppe, 1970). Eine mit 117  $E$ -Werten berechnete Fourier-Synthese bildete alle Nichtwasserstoffatome ab, wobei die zwölf höchsten Maxima die Atomlagen charakterisierten. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (vollständige Matrix, Einheitsgewichte) lieferte einen  $R$ -Wert ( $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ ) von 0,089 für die beobachteten Reflexe. Im Laufe der Verfeinerung waren nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren die H-Atomlagen in einer Differenz-Fourier-Synthese aufgefunden worden. Die H-Atome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen. Bei den letzten Verfeinerungszyklen wurden 21 Strukturfaktoren mit  $| \Delta F | > 2$  ( $| \Delta F | = |F_o| - |F_c|$ ) nicht mehr zur Berechnung der Parameterverschiebungen herangezogen. Berücksichtigt man diese offensichtlich mit systematischen Fehlern behafteten Reflexe auch nicht bei der  $R$ -Wert-Berechnung, dann beträgt dieser 0,054.

Die Computerrechnungen wurden grösstenteils an einer Siemens-4004/150-Anlage unter Verwendung

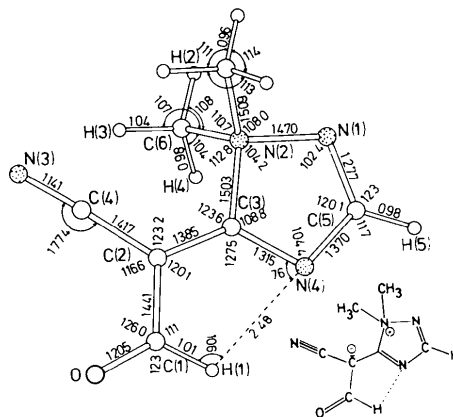


Fig. 1. Molekülstruktur von Cyan(2,2-dimethyl-1,2,4-triazol-3-yl)formylmethanid. Die gemittelten Standardabweichungen betragen für die Abstände 0,024 Å (ausser C-H, H...O = 0,21 Å) und für die Winkel  $1,5^\circ$  (ausser durch H definierte Winkel =  $12^\circ$ ).

einer modifizierten Version (Hoppe, Gassmann & Zechmeister, 1970) des XRAY-67 Programmsystems (Stewart, 1967) ausgeführt. Die Atomformfaktoren für C, N und O wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen. Die Atomformfaktoren für H stammen von Stewart, Davidson & Simpson (1965). In Tabelle 1 sind die Ortskoordinaten der Atome zusammengefasst.\*

**Diskussion.** Die Molekülstruktur von (III) ist in Fig. 1 dargestellt. Die Konstitution eines Cyan(2,2-dimethyl-1,2,4-triazol-3-yl)formylmethanids konnte bestätigt werden. Das Molekül nimmt im Kristall eine spezielle Lage auf der kristallographischen Spiegelebene ein. Es ist bis auf die beiden symmetrieäquivalenten Methylgruppen an N(2) eben. Die Konfiguration an den Bindungen C(2)–C(3) und C(1)–C(2) ist dergestalt, dass N(4), C(3), C(2), C(1) und H(1) ein *all-cis*-System ausbilden, welches eine schwache intramolekulare H-Brücke zwischen H(1) und N(4) [Abstand 2,48 (27) Å] unter Schliessung eines Fünfringes ermöglicht.

Eine Betrachtung der Bindungsabstände zeigt, dass die Bindungsverhältnisse am besten durch die zwitterionischen Grenzstrukturen III(a)–(d) beschrieben werden, wobei diese Grenzstrukturen etwa gleich zu bewichten sind. Die positive Ladung ist an N(2) konzentriert, während die in Formel (III) formal an C(2) lokalisierte negative Ladung primär von N(1), N(3), N(4) und O übernommen wird. In Relation zur Verteilung der Einfach- und Doppelbindungen in den Grenzstrukturen III(a)–(d) ist der Bindungsabstand  $N(1)–C(5) < N(4)–C(3) < N(4)–C(5)$  und der  $C(2)–C(3)$ -Abstand  $< C(1)–C(2)$  und  $C(2)–C(4)$ .

Bei einer Gleichbewichtung der Grenzstrukturen III(a)–(d) sollten die C(2)–C(3)- und die N(4)–C(3)-Bindung den Bindungsgrad 1,5, die C(1)–C(2)- und die N(4)–C(5)-Bindung einen solchen von 1,25 besitzen. Die gefundenen Bindungsabstände sind hiermit in guter Übereinstimmung, wenn man die von Pauling (1962) angegebene Beziehung zwischen Bindungsabstand und Bindungsgrad anwendet. Der Bindungsgrad der Bindung C(2)–C(4) ist identisch mit demjenigen der Bindung C(1)–C(2), wenn man die Verkürzung der ersten Bindung um ca 0,02 Å durch die *sp*-Hybridisierung von C(4) – im Gegensatz zur *sp*<sup>2</sup>-Hybridisierung von C(1) – berücksichtigt. Die Bindungsabstände C(4)–N(3), C(1)–O und C(5)–N(1) sprechen für eine Dreifach- bzw. zwei Doppelbindungen mit nur geringem Doppel- bzw. Einfachbindungsanteil. Die gefundene Bindungslänge für C(4)–N(3) ist mit 1,141 Å praktisch identisch mit

dem C–N-Dreifachbindungsabstand, den wir kürzlich in *r*-9,*t*-2-Chlor-*c*-2-nitroso-*trans*-dekalin-9-carbonitril (1,139 Å) aufgefunden haben (Gieren & Siebels, 1976). Der C(1)–O-Abstand entspricht mit 1,205 Å weitgehend einem Doppelbindungsabstand, wie er bei Aldehyden und Ketonen (1,215 Å) gefunden wird (*Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, 1965). Ähnliche C=O-Abstände werden häufig auch bei Carbonsäureestern und -amiden angegeben. Der N(1)–C(5)-Abstand ist mit 1,277 Å geringfügig länger als der C–N-Doppelbindungsabstand von 1,255 Å (Bayer & Häfelfinger, 1966). Die von N(2) ausgehenden Bindungen sind Einfachbindungen ohne Doppelbindungsanteil. Die N(2)–C-Abstände befinden sich in guter Übereinstimmung mit dem von Birnbaum (1967) mit 1,499 Å angegebenen mittleren N–C-Einfachbindungsabstand für quartäre Ammoniumverbindungen. Die N(2)–N(1)-Bindung ist mit 1,470 Å deutlich länger als der N–N-Abstand von 1,431 Å im N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> (Anderson, Brown & Vilminot, 1973).

Wenn in der Kristallstruktur eine molekulare Spiegelebene kristallographischer Natur ist, kommt nach Kitaigorodsky (1973) vor allem die Raumgruppe *Pnma* in Frage, da sie die grösste Packungsdichte ermöglicht. Die Moleküle liegen auf den kristallographischen Spiegelebenen im Schichtabstand  $b/2 = 3,56$  Å (Fig. 2) und sind innerhalb der Schichten jeweils von sechs nächsten Nachbarn umgeben. Die Schichten sind so angeordnet, dass die Moleküle einer Schicht gegenüber den Molekülen der

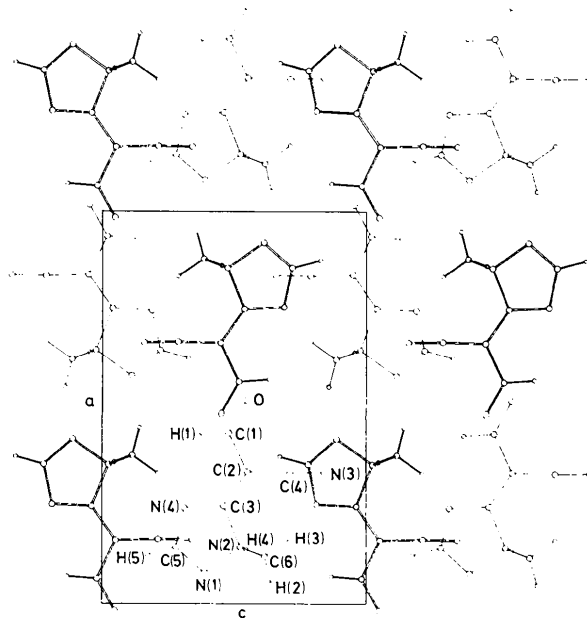


Fig. 2. Projektion der Kristallstruktur auf die (010) Ebene. Die Moleküle auf der Spiegelebene in  $y = 0,75$  sind mit einer stärkeren Strichstärke gezeichnet als die Moleküle auf der Spiegelebene in  $y = 0,25$ .

\* Die Liste der Strukturformfaktoren, die Tabelle der Temperaturfaktoren sowie eine Tabelle mit Bindungsabständen und Bindungswinkeln sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32956: 7 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Nachbarschichten nach Art einer hexagonal dichtesten Kugelpackung jeweils auf Lücke liegen. Daher gibt es in **b**-Richtung kaum Überlappungen der parallelen Molekülteile, so dass eine  $\pi$ -Wechselwirkung bzw. eine Ladungsübertragung (CT-Wechselwirkung) nicht gegeben ist. Nur der Stickstoff der Cyanogruppen schiebt sich jeweils zwischen zwei heterocyclische Ringe. Die kürzesten zwischenmolekularen Kontakt-abstände sind  $N(3)\cdots H(4')$  ( $x + 0,5, \bar{y}, z + 0,5$ ) und  $O\cdots H(5')$  ( $x + 0,5, y, \bar{z} + 0,5$ ) = 2,42 Å. Alle übrigen zwischenmolekularen Atomabstände liegen in der Nähe der Summe der van-der-Waals-Radien oder sind grösser als diese.

Wir danken Herrn Professor E. Daltrozzo für die Überlassung von Kristallen.

#### Literatur

- ANDERSON, M. R., BROWN, I. D. & VILMINOT, S. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2625–2627.  
 BAYER, E. & HÄFELINGER, G. (1966). *Chem. Ber.* **99**, 1689–1703.  
 BIRNBAUM, G. I. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 526–535.

- GIEREN, A. & SIEBELS, H. J. (1976). *Angew. Chem.* **88**, 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 760–761.  
 HOPPE, W. (1969). *Acta Cryst.* **A24**, 67–76.  
 HOPPE, W., GASSMANN, J. & ZECHMEISTER, K. (1970). *Crystallographic Computing*, herausgegeben von F. R. AHMED, S. 26. Copenhagen: Munksgaard.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Bd. III, Table 3.3.1A. Birmingham: Kynoch Press.  
 KITAIGORODSKY, A. I. (1973). *Molecular Crystals and Molecules*, S. 35. New York, London: Academic Press.  
 KLEMM, K., PRÜSSE, W. & BARON, L. (1976). Privatmitteilung, Publikation in Vorbereitung. Forschungslaboratorien der Byk-Gulden-Pharma-Gruppe, Konstanz.  
 PAULING, L. (1962). *Die Natur der Chemischen Bindung*, S. 224. Weinheim: Verlag Chemie.  
 STEWART, J. M. (1967). The XRAY 67 System. Computer Science Centre, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.  
*Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Supplement 1956–1959* (1965). S 21s. London: The Chemical Society.  
 ZECHMEISTER, K. & HOPPE, W. (1970). *Z. Kristallogr.* **132**, 458.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 315–318

## A Reinvestigation of the Structure of Formic Acid (at 98 K)\*

BY INGER NAHRINGBAUER†

*Institute of Chemistry, Uppsala University, Box 531, S-751 21 Uppsala, Sweden*

(Received 24 June 1977; accepted 24 August 1977)

**Abstract.** HCOOH, orthorhombic, space group  $Pna2_1$ ,  $a = 10.241$  (1),  $b = 3.544$  (1),  $c = 5.356$  (1) Å,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.573$  g cm<sup>-3</sup>. Three-dimensional single-crystal X-ray data were collected on a semi-automatic Stoe-Philips Weissenberg diffractometer modified for low-temperature work. The overall structure is the same as that previously reported [Holtzberg, Post & Fankuchen, *Acta Cryst.* (1953), **6**, 127–130]. The formic acid molecules are connected by hydrogen bonds (2.624 Å) to form infinite planar chains. The two C–O distances are significantly different: C=O 1.222 (2) and C–O(H) 1.308 (2) Å. The O=C–O(H) angle is 123.9 (0.2)°. The hydroxyl H is in the *cis* position with respect to the carbonyl O.

**Introduction.** Formic acid (*pro analysi*) was purified by fractional distillation and subsequently sealed in glass capillary tubes with a diameter of 0.25 mm and a wall thickness of 0.02 mm. The water content was less than 0.2%, as verified by NMR measurements. Single crystals were grown by zone melting at a temperature near their melting point (281.5 K).

In order to confirm and study the polymorphism of formic acid as postulated by several authors (Mikawa, Jakobsen & Brasch, 1966; Jakobsen, Mikawa & Brasch, 1967; Zelsmann, Bellon, Marechal & Bullemer, 1970) several crystals were subjected to a preliminary X-ray investigation above and below the proposed transition temperature (207–218 K). The only differences between two complete three-dimensional sets of Weissenberg film data collected at 278 and 98 K, respectively, could be ascribed to differences in thermal motion. A careful analysis of several rotation and zero-layer Weissenberg photographs taken at 278, 248, 223

\* Hydrogen Bond Studies. CXXVII. Part CXXVI: Berglund & Tegenfeldt (1977).

† Present address: Department of Inorganic and Physical Pharmaceutical Chemistry, Biomedical Center, Uppsala University, Box 574, S-751 23 Uppsala, Sweden.