

The C(17)—N(1) and C(27)—N(2) lengths are close to those in related amide groups (Pignedoli *et al.*, 1975) and in the peptide bond (Pauling, 1960). The thioamide groups are strictly planar. The C(11)—N(1) and C(21)—N(2) lengths are nearly equal to that in acetanilide (Brown, 1966).

The intramolecular S(1)···N(1') and S(2)···N(2') distances are 2·888 and 2·887 Å, with S···H distances of 2·27 Å, and N—H···S angles of 123 and 122° respectively. The H(1) and H(2) positions located in the final difference map show no tendency to deviate from the S(1), C(17), C(17'), N(1') plane and its equivalent in molecule (2) respectively, indicating the trigonal hybridization of the N atoms.

A significant difference between molecules (1) and (2) is found in the torsion angles; C(16)—C(11)—N(1)—C(17) is 5·7 (9)° and C(26)—C(21)—N(2)—C(27) 23·3 (9)°. The former value is very much smaller than that of 20·0° in acetanilide (Brown, 1966). The enhanced planarity of molecule (1) appears to be achieved at the expense of bond-angle strain about N(1) and C(11). S(1)···H(16) and S(2)···H(26) are significantly shorter than the sum of the van der Waals radii. There are no unusually close contacts between the molecules.

Contrary to expectation, the crystal structure does not directly explain the dipole moment mentioned above. However, three possibilities may be considered: rotations about the central C—C and amide C—N bonds, and a hybridization change for N to *sp*³. The

last two may be rejected, since the C—N lengths show considerable double-bond character. Therefore, the structure in solution probably has some rotation about the central C—C bond owing to the intramolecular steric repulsion between S(1) and H(1'). The centrosymmetric conformation in the crystal may be due to the crystal-field effect.

The authors are grateful to Professor S. Katagiri of Hirosaki University for supplying the specimen.

References

- AYERST, E. M. & DUKE, J. R. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 588–590.
 BROWN, C. J. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 442–445.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 72–98. Birmingham: Kynoch Press.
 KATAGIRI, S., KUDO, M. & YAMADA, M. (1978). Local Meeting of the Chemical Society of Japan, Yamagata 1A13.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., p. 282. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 PIGNEDOLI, A., PEYRONEL, G. & ANTOLINI, L. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1903–1906.
 TRUTER, M. R. (1960). *J. Chem. Soc.* pp. 997–1007.
 VALLE, G., COJAZZI, G., Busetti, V. & MAMMI, M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 468–477.
 WHEATLEY, P. J. (1965). *J. Chem. Soc.* pp. 396–402.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1930–1933

2,2'-Bichinolinium-dijodtrichlorid

VON AXEL PARLOW UND HANS HARTL

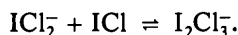
*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstrasse 34/36,
 D-1000 Berlin 33, Bundesrepublik Deutschland*

(Eingegangen am 9. April 1979; angenommen am 25. Mai 1979)

Abstract. C₁₈H₁₃N₂⁺.Cl₃I₂⁻, orthorhombic, *Pbcn*, *a* = 4·532 (2), *b* = 22·773 (6), *c* = 19·729 (6) Å, *Z* = 4, *V* = 2036 Å³, *D*_c = 2·01 Mg m⁻³. The crystal structure has been determined from three-dimensional single-crystal X-ray data; the final *R* value is 0·024 for 2027 reflexions. The I₂Cl₃⁻ anion is *V*-shaped like the penta-iodide ion I₅⁻. The I—Cl distances are 2·718 (2) Å for the bridging Cl and 2·417 (2) Å for the terminal Cl atoms. The proton of the biquinolinium cation is disordered and coordinated alternatively to either of the two N atoms.

Einleitung. Neben den seit langem bekannten Pentahalogenidanionen der Typen Y₅⁻ und XY₄⁻ sind seit einiger Zeit auch stabile Verbindungen der Zusammensetzung X₂Y₃⁻ zugänglich (Yagi & Popov, 1967). Im Gegensatz zu den beiden erstgenannten Anionentypen, deren Molekülstrukturen röntgenografisch ermittelt sind (I₅⁻: *V*-förmig gewinkelt; ICl₄⁻: quadratisch planar), war die Struktur des Typs X₂Y₃⁻ bisher unbekannt. Zur Diskussion der Molekülstruktur standen lediglich IR-Spektren und der Syntheseweg zur Verfügung. Verbindungen mit dem Dijodtrichloridanion I₂Cl₃⁻ entstehen

aus den entsprechenden Chloriden mit geeigneten, voluminösen Kationen bei schrittweiser Anlagerung von Jodmonochlorid:



2,2'-Bichinolin wird in konzentrierter Salzsäure gelöst und die Lösung bis zur Abscheidung hellgelber Kristalle des Bichinolinium-hydrochlorids eingeengt. Letzteres wird in 1,2-Dichloräthan/Tetrachlorkohlenstoff (1:1) gelöst, die Lösung mit überschüssigem ICl versetzt und mit warmem CCl_4 verdünnt. Nach wenigen Stunden kristallisieren orange gefärbte Kristalle des 2,2'-Bichinolinium-dijodtrichlorids aus.

Die Raumgruppe wurde aus Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen bestimmt, die Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anhand indizierter Reflexe einer Guinieraufnahme verfeinert ($\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung, Si als Eichsubstanz). Die Reflexstatistik ($0kl$ für $k = 2n$, $h0l$ für $l = 2n$ und $hk0$ für $h + k = 2n$ vorhanden) und die Kristallstrukturaufklärung lassen lediglich die Raumgruppe $Pbcn$ zu.

Zur Vermessung auf einem rechnergesteuerten Siemens-Diffraktometer ($\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung, Zr-Filter, $\theta/2\theta$ -Abtastung) wurde ein Kristall von $0,8 \times 0,1 \times 0,1$ mm in einer abgeschmolzenen Glaskapillare verwendet. Im Beugungswinkelbereich $\theta \leq 26^\circ$ wurden 2027 kristallografisch unabhängige Reflexe vermessen; davon wurden 372 Reflexe mit Intensitäten $\leq 2\sigma(I)$ als unbeobachtet eingestuft.

Die Kristallteilstruktur der Halogenatome wurde aus Pattersonsynthesen, die der Stickstoff- und Kohlenstoffatome aus anschließenden Differenzfouriersynthesen ermittelt. Die Verfeinerung nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate konvergierte bei einem gewichteten R -Wert von 2,4% (ungewichtet 4,7%). Dabei wurden anisotrope Temperaturfaktoren, eine Absorptionskorrektur (Programm *ABSCOR*; Burnham, 1966) für $\mu = 3,52 \text{ mm}^{-1}$ und eine Gewichtung der Reflexe mit $w = 1/\sigma(I)$ berücksichtigt.

Tabelle 1. Atomkoordinaten (in Bruchteilen der Gitterkonstanten)

	x	y	z
I	0,1871 (1)	0,11325 (2)	0,15232 (3)
Cl(1)	0,3564 (5)	0,04863 (8)	0,06329 (9)
Cl(2)	0,0	0,1887 (1)	0,25
N	0,802 (1)	0,3402 (2)	0,2025 (2)
C(2)	0,899 (1)	0,3935 (3)	0,2207 (3)
C(3)	0,826 (2)	0,4460 (3)	0,1848 (3)
C(4)	0,643 (2)	0,4416 (3)	0,1290 (4)
C(5)	0,337 (2)	0,3775 (4)	0,0547 (3)
C(6)	0,229 (2)	0,3214 (3)	0,0385 (3)
C(7)	0,308 (2)	0,2723 (3)	0,0788 (3)
C(8)	0,500 (2)	0,2770 (3)	0,1325 (3)
C(9)	0,610 (1)	0,3345 (3)	0,1481 (3)
C(10)	0,529 (1)	0,3854 (3)	0,1104 (3)

Die Atomformfaktoren für die Atome C, N, I und Cl und die Koeffizienten für den Realteil der Dispersionskorrektur für I und Cl wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1968) entnommen. Die aus Differenzfouriersynthesen teilweise lokalisierbaren Wasserstoffatome wurden wegen ihres geringen Streubeitrages nicht in die Verfeinerungsrechnungen einbezogen.

Die endgültigen Lageparameter sind in Tabelle 1, die intramolekularen Abstände und Winkel des Bichinoliniumkations in Tabelle 2 aufgelistet. Die Abstände und Winkel innerhalb des I_2Cl_3^- -Anions zeigt Fig. 1.*

* Die Liste der Strukturformfaktoren und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34493: 12 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 2. Intramolekulare Atomabstände (Å) und Winkel (°) des Bichinoliniumkations

N—C(2)	1,340 (8)	N—C(2)—C(3)	123,4 (5)
C(2)—C(3)	1,428 (9)	C(2)—C(3)—C(4)	118,3 (6)
C(3)—C(4)	1,38 (1)	C(3)—C(4)—C(10)	119,1 (6)
C(4)—C(10)	1,43 (1)	C(4)—C(10)—C(5)	122,4 (7)
C(10)—C(5)	1,412 (9)	C(10)—C(5)—C(6)	120,5 (7)
C(5)—C(6)	1,41 (1)	C(5)—C(6)—C(7)	120,0 (6)
C(6)—C(7)	1,42 (1)	C(6)—C(7)—C(8)	122,1 (6)
C(7)—C(8)	1,37 (1)	C(7)—C(8)—C(9)	117,2 (6)
C(8)—C(9)	1,433 (9)	C(8)—C(9)—N	118,0 (5)
C(9)—C(10)	1,43 (1)	C(9)—N—C(2)	119,8 (5)
C(9)—N	1,388 (8)	C(4)—C(10)—C(9)	120,2 (6)
C(2)—C(2')	1,477 (8)	C(5)—C(10)—C(9)	117,4 (7)
		C(8)—C(9)—C(10)	122,8 (6)
		N—C(9)—C(10)	119,2 (5)
		N—C(2)—C(2')	114,4 (5)
		C(3)—C(2)—C(2')	122,2 (6)

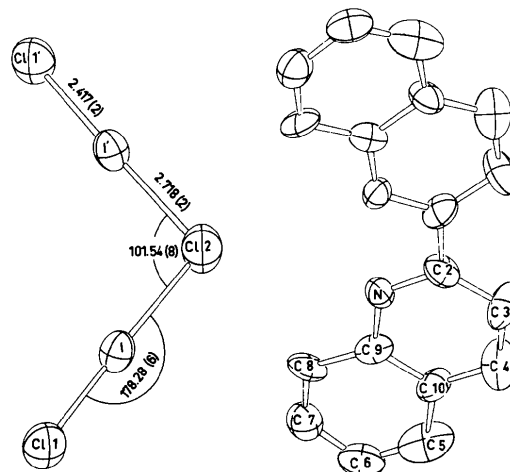


Fig. 1. Struktur des Ionenpaares 2,2'-Bichinolinium-dijodtrichlorid mit den I—Cl-Bindungsängen (Å) und -winkeln (°).

Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem XRAY 76 durchgeführt (Stewart, 1976).

Diskussion. Das Dijodtrichloridanion $I_2Cl_3^-$ besitzt eine V-förmige Struktur. Zwei Moleküle ICl sind über das positiv polarisierte Jod unter einem Winkel von $101,54^\circ$ an ein Chloratom gebunden (Fig. 1). Das $I_2Cl_3^-$ -Ion besitzt innerhalb der erreichten Genauigkeit der Strukturaufklärung die Eigensymmetrie $2mm (C_{2v})$. Die maximale Abweichung eines Halogenatoms von der durch die fünf Atome gebildeten besten Ebene ist mit $0,002 \text{ \AA}$ kleiner als die Standardabweichung der Halogen-Lageparameter.

Die Bindung am Jod innerhalb der Gruppierung Cl(1)–I–Cl(2) kann als Dreizentren-Vierelektronenbindung ($3z,4e$) beschrieben werden (Rundle, 1962), wie sie auch in α - und β -ICl (Boswijk, van der Heide, Vos & Wiebenga, 1956; Carpenter & Richards, 1962) und ICl_2^- -Verbindungen auftritt (z.B. Soled & Carpenter, 1973). Nach Hassel & Rømming (1967) vergrößert sich in Atomanordnungen $X-Y-Z$ mit ($3z,4e$)-Bindungen der Abstand $X-Y$ ($X, Y = \text{Halogen}$) um so stärker, je kürzer (stärker) die Bindung $Y-Z$ ($Z = \text{Donator, wie Halogen, N, S, O u.a.}$) wird. Im $I_2Cl_3^-$ ist die Bindung I–Cl zum endständigen Chloratom um $0,11 \text{ \AA}$ länger als die I–Cl-Einfachbindung im gasförmigen ICl (Weidner, 1947) und vergleichbar mit den I–Cl-Bindungslängen im festen ICl ($2,35$ bis $2,44 \text{ \AA}$). Sie ist aber kürzer als der I–Cl-Abstand in ICl_2^- -Verbindungen ($2,55 \text{ \AA}$) und in Donator–Akzeptorkomplexen des ICl, wie z.B. Pyridin·ICl ($2,510 \text{ \AA}$; Rømming, 1972).

Die Struktur des $I_2Cl_3^-$ -Ions lässt sich aus der Struktur des dimeren Jodtrichlorids ableiten, wenn man bei letzterem drei Chloratome entfernt. Die beiden unterschiedlichen I–Cl-Bindungsabstände und die Bindungswinkel Cl–I–Cl bzw. I–Cl–I im $I_2Cl_3^-$ (Fig. 1) sind den entsprechenden Werten im $(ICl_3)_2$ sehr ähnlich (Fig. 2).

Die besten Ebenen (maximale Abweichung: $0,03 \text{ \AA}$) der beiden Chinolingruppen des Bichinoliniumkations (Eigensymmetrie C_2) sind um einen Winkel von $16,6^\circ$ um die Bindung C(2)–C(2') gegeneinander verdreht, die beiden N-Atome nehmen eine *cis*-Stellung ein. Die intramolekularen Abstände und Winkel (Tabelle 2) zeigen keine auffälligen Unterschiede gegenüber vergleichbaren Heteroaromaten.

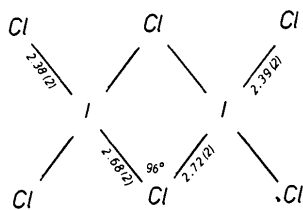


Fig. 2. Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) im $(ICl_3)_2$ (Boswijk & Wiebenga, 1953).

Die Lageparameter der Wasserstoffatome konnten nur teilweise eindeutig festgestellt werden. Das Proton des Bichinoliniumkations sollte, der Raumgruppensymmetrie gehorchend, auf einer 2-zähligen Achse sitzen und damit eine gewinkelte, symmetrische Wasserstoffbrückenbindung zu beiden Stickstoffatomen des Bichinolins ausbilden. Differenzfouriersynthesen liefern Hinweise darauf, dass das Proton fehlgeordnet ist (Splitatom) und jeweils abwechselnd an eines der beiden Stickstoffatome gebunden ist. Dies ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen an einfach protonierten 2,2'-Bipyridiniumverbindungen wo gewinkelte, symmetrische N–H–N-Brückenbindungen ausgeschlossen werden (Nakamoto, 1960). Der Abstand des verbrückenden Chloratoms Cl(2) zu den nächstgelegenen Stickstoffatomen ist mit $3,685 \text{ \AA}$ für Wasserstoffbrückenbindungen N–H...Cl zu gross.

Die Stabilität von Polyhalogenidanionen hängt stark von der Natur der Kationen ab. Bei gleicher Ladung des Kations nimmt die Beständigkeit des Polyhalogenidanions mit zunehmender Kationgrösse zu. Für die bemerkenswert hohe Stabilität des $I_2Cl_3^-$ -Anions in der vorliegenden Verbindung ist neben der Kationgrösse sicher auch die zur Anionstruktur 'passende' Gestalt des Kations von Bedeutung. Bichinolinium-dijodtrichlorid bildet im Kristall Ionenpaare, bei denen die Spitze des Anions in der durch die 2,2'-Verknüpfung erzeugten halbkreisförmigen Öffnung des Kations liegt (Fig. 3). Eine Neigung der Anion-Ebene um $61,6^\circ$ gegenüber den Chinolin-ebenen ermöglicht eine enge Packung des Anion-Kation-Paares. Die beiden Bichinoliniumkationen, die auf der Seite der endständigen Chloratome an das Anion grenzen, sind um $\pm a/2$ gegenüber dem Schwerpunkt des Ionenpaares versetzt und nahezu parallel zur $I_2Cl_3^-$ -Ebene (mit einem Schnittwinkel von $16,1^\circ$) angeordnet. Intermolekulare Halogen–Halogen-Kontaktabstände unterhalb des Bereichs der van der Waals-Kontakte treten nicht auf.

Wir danken Herrn Dr W. Dreissig, Institut für Kristallographie der FU-Berlin, sehr herzlich für die Durchführung der Messungen am Diffraktometer.

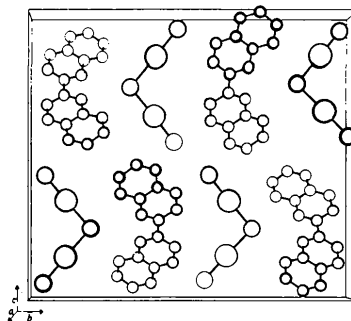


Fig. 3. Darstellung einer Elementarzelle von 2,2'-Bichinolinium-dijodtrichlorid (Blickabstand $0,85 \text{ m}$).

Literatur

- BOSWIJK, K. H., VAN DER HEIDE, J., VOS, A. & WIEBENGA, E. H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 274–277.
- BOSWIJK, K. H. & WIEBENGA, E. H. (1953). *Acta Cryst.* **7**, 417–423.
- BURNHAM, C. W. (1966). *Am. Mineral.* **51**, 159–164.
- CARPENTER, G. B. & RICHARDS, S. M. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 360–364.
- HASSEL, O. & RØMMING, C. (1967). *Acta Chem. Scand.* **21**, 2659–2662.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Bd. III, 2. Aufl., S. 202–203, 211, 215–216. Birmingham: Kynoch Press.
- NAKAMOTO, K. (1960). *J. Phys. Chem.* **64**, 1420–1425.
- RØMMING, C. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 1555–1560.
- RUNDLE, R. E. (1962). *Rec. Chem. Prog.* **23**, 206–215.
- SOLED, S. & CARPENTER, G. B. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2104–2109.
- STEWART, J. M. (1976). The XRAY 76 system. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- WEIDNER, R. T. (1947). *Phys. Rev.* **72**, 1268–1269.
- YAGI, Y. & POPOV, A. I. (1967). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 2223–2230.

SHORT COMMUNICATIONS

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 1000 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1933

Produit de cyclisation: la dihydro-5,6 (oxo-2 propyl)-6 4H-pyrrolo[1,2-a]thiéno[3,2-f][diazépine-1,4]one-4. Errata. Par NGUYEN-HUY-DUNG, *Laboratoire de Chimie Minérale et Structurale, UER des Sciences Pharmaceutiques de Caen, 1 rue Vaubenard, 14032 Caen CEDEX, France* et SYLVAIN RAULT et MAX ROBBA, *Laboratoire de Pharmacie Chimique, UER des Sciences Pharmaceutiques de Caen, 1 rue Vaubenard, 14032 Caen CEDEX, France*

(Reçu le 14 juin 1979)

Abstract

In the paper by Nguyen-Huy-Dung, Rault & Robba [*Acta Cryst.* (1979), **B35**, 1290–1293] the values given for M_r ,

0567-7408/79/081933-01\$01.00

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1933–1934

D_x and μ are incorrect. The correct values are: $M_r = 260.31$, $D_x = 1.40 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 0.256 \text{ mm}^{-1}$.

Le résumé contient tous les détails.

© 1979 International Union of Crystallography

Some comments on refinement in a space group of unnecessarily low symmetry.* By VERNER SCHOMAKER, *Department of Chemistry, University of Washington, Seattle, Washington 98105, USA* and RICHARD E. MARSH, *Arthur Amos Noyes Laboratory of Chemical Physics, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125, USA*

(Received 24 January 1979; accepted 12 April 1979)

Abstract

Releasing the constraint of a center of symmetry causes a well known singularity, which, however, often goes unrecognized. Deleting an element of translational symmetry (transition to a supercell) also causes singularity. In contrast,

* Contribution No. 5962 from the Arthur Amos Noyes Laboratory.

0567-7408/79/081933-02\$01.00

deleting any element other than a center or a pure translation (to give a lower Laue group) is uneventful.

Lee (1971) has suggested that 'in cases where the space group is not absolutely certain, from a structural point of view it is safest (and cannot be wrong) to assume the lower symmetry'. In rebuttal, Donohue (1971) pointed out that the logical import of Lee's suggestion is that all structures should

© 1979 International Union of Crystallography