

Tableau 2. Distances interatomiques les plus courtes (Å)

O(22)···C(210) [1 + x, y, 1 + z]	3,17 (4)	C(5)···C(19) [x, -y, $\frac{1}{2} + z$]	3,53 (1)
O(152)···C(155) [x, y, 1 + z]	3,22 (1)	C(52)···C(50) [$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$]	3,45 (1)
C(3)···O(11) [1 + x, -y, $\frac{1}{2} + z$]	3,27 (1)	C(19)···C(54) [$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$]	3,60 (1)
C(2)···C(3) [x, -y, $\frac{1}{2} + z$]	3,53 (1)	C(200)···C(54) [$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$]	3,44 (1)
C(2)···C(10) [x, -y, $\frac{1}{2} + z$]	3,60 (1)		

Les plans moyens des noyaux psoralène d'une 'file' font entre eux un angle de 16° alors que les noyaux thymine font entre eux un angle de 50°.

La projection de l'enchaînement moléculaire est donnée sur la Fig. 5. La cohésion cristalline est assurée par des liaisons de van der Waals. Les distances atomiques intermoléculaires inférieures à 3,60 Å sont reportées dans le Tableau 2.

Conclusion

La structure cristalline de ce modèle synthétique ne fait pas apparaître d'interactions bien définies autre qu'une liaison hydrogène intermoléculaire. La disposition des noyaux psoralène et thymine des molécules voisines ne présente aucun effet de superposition et montre un arrangement en chevrons. Cependant la géométrie de la molécule de psoralène montre deux doubles liaisons localisées (en 3-4 et 12-13) ce qui prouve la bifonctionnalité de cette molécule dans des réactions photochimiques avec les bases pyrimidiques.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1255-1259

Structure de l'Amino-2 Thiazole-1,3

PAR C. CARANONI

Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 545, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, rue Henri Poincaré, 13397 Marseille CEDEX 13, France

ET J. P. REBOUL

Laboratoire de Chimie Thérapeutique, Faculté de Pharmacie, Université d'Aix-Marseille II, 27 boulevard Jean Moulin, 13385 Marseille CEDEX 5, France

(Reçu le 7 juillet 1981, accepté le 20 octobre 1981)

Abstract

Crystals of 2-amino-1,3-thiazole (C₃H₄N₂S, *M_r* = 100.14) are orthorhombic, space group *Pbca*, with eight molecules in the unit cell: *a* = 9.625 (5), *b* = 5.898 (3), *c* = 15.592 (7) Å, *V* = 885 Å³, *D_c* = 1.50, *D_m* = 1.50 (2) Mg m⁻³, *F*(000) = 416, *μ*(Cu *Kα*) =

4.91 mm⁻¹. The structure was solved by Patterson and Fourier methods and refined with 252 observed reflections by full-matrix least squares to a final *R* value of 0.026. Conformational parameters are calculated and compared to those of similar molecules. The exocyclic N atom, slightly out of the thiazole ring plane, is linked by hydrogen bonds to two endocyclic N

Références

- BRAVIC, G. & BIDEAU, J. P. (1979). *Cryst. Struct. Commun.* **8**, 695-699.
 BUSETTA, B. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, S44-S45.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV, pp. 71-147. Birmingham: Kynoch Press.
 DECOUT, J. L. & LHOMME, J. (1981). *Tetrahedron Lett.* **22**, 1247-1250.
 GIACOVAZZO, C. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 933-944.
 MUSAJO, L., BORDIN, F., CAPORALE, G., MARCIANI, S. & RIGATTI, G. (1967). *Photochem. Photobiol.* **6**, 711-719.
 MUTAI, K., GRUBER, B. & LÉONARD, N. J. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4095-4104.
 PARRISH, J. A., FITZPATRICK, T. B., TANENBAUM, L. & PATHAK, M. A. (1974). *N. Engl. J. Med.* **291**, 206-210.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.
 VOET, D. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**(6), 2071-2074.
 VOET, D. & RICH, A. (1970). *Prog. Nucleic Acid Res. Mol. Biol.* **10**, 183-265.

atoms of two symmetry-related molecules. The crystal stability is also assured by other observed interactions, mainly by C...H contacts ranging from 2.85 to 2.89 Å.

Introduction

On connaît la structure du thiazole établie par spectroscopie de microondes (Nygaard, Asmussen, Hog, Maheshwari, Nielsen, Petersen, Rastrup-Andersen & Sorensen, 1971) ainsi que celles d'un certain nombre de dérivés de substitution déterminées par diffraction de rayons X (Tableaux 1 et 2). En revanche celle de l'amino-2 thiazole-1,3 n'avait pas encore été résolue. Une étude préliminaire nous a déjà permis de définir la maille cristalline (Caranoni & Capella, 1982). Le présent mémoire est consacré à la détermination de sa structure; il comporte l'exposé des résultats ainsi qu'une discussion permettant de les comparer à ceux déjà obtenus pour des composés chimiquement apparentés.

Données expérimentales

La synthèse de l'amino-2 thiazole-1,3 a été réalisée par condensation de la thiourée avec le monochloroacétaldéhyde (Braun, 1964). L'évaporation lente d'une solution étherée d'amino-2 thiazole-1,3 conduit à l'obtention de cristaux translucides sous forme de plaquettes. La maille cristalline et le groupe d'espace ont été déterminés sur chambre de précession avec la radiation Cu $K\alpha$. Les paramètres cristallins ont été affinés sur diffractomètre automatique CAD-4 à l'aide de 20 réflexions indépendantes.

Le cristal utilisé a approximativement été taillé sous forme de cylindre de 0,06 mm de rayon et 0,4 mm de longueur.

L'enregistrement des réflexions a été effectué à température ambiante avec la radiation Cu $K\alpha$ jusqu'à $\theta = 40^\circ$ en balayage $\omega/2\theta$ avec une vitesse en ω de $10^\circ \text{ min}^{-1}$ et une amplitude $\Delta\theta = (1 + 0,14 \text{ tg } \theta)^\circ$. Les intensités de quatre réflexions de référence ont été relevées toutes les deux heures et n'ont pas montré de variations significatives.

Tableau 1. Distances (Å) et angles ($^\circ$)

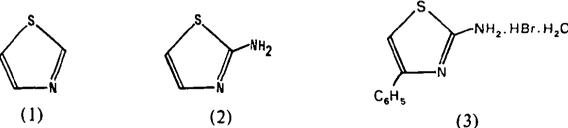
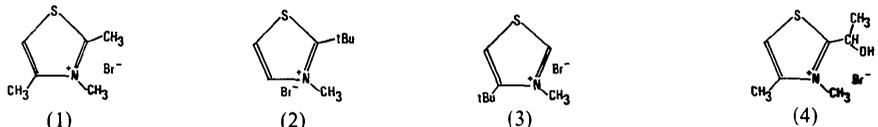
Composé					
	S(1)-C(2)	C(2)-N(3)	N(3)-C(4)	C(4)-C(5)	C(5)-S(1)
(1) Thiazole-1,3	1,724 (1)	1,304 (1)	1,372 (1)	1,367 (1)	1,713 (1)
(2) Amino-2 thiazole-1,3	1,744 (5)	1,298 (6)	1,375 (6)	1,331 (7)	1,721 (5)
(3) Hydrobromure monohydraté d'amino-2 phényl-4 thiazole-1,3	1,72 (1)	1,33 (2)	1,41 (2)	1,31 (2)	1,75 (2)
(4) Méthylamino-2 benzothiazole-1,3	1,763 (3)	1,297 (3)	1,381 (3)	1,391 (3)	1,739 (3)
(5) Amino-2 dihydro-4,5 diméthoxy-7,8 naphтол 1,2-dithiazole-1,3	1,746 (2)	1,306 (2)	1,392 (2)	1,352 (3)	1,729 (2)
Moyenne	1,74 (2)	1,31 (2)	1,39 (2)	1,35 (3)	1,73 (2)

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

Composé				
	S(1)-C(2)	C(2)-N(3)	N(3)-C(4)	C(4)-C(5)
(1) Bromure de triméthyl-2,3,4 thiazolium-1,3	1,67 (2)	1,34 (3)	1,40 (2)	1,36 (2)
(2) Bromure de <i>tert</i> -butyl-2 méthyl-3 thiazolium-1,3	1,714 (7)	1,340 (8)	1,379 (9)	1,358 (12)
(3) Bromure de <i>tert</i> -butyl-4 méthyl-3 thiazolium-1,3	1,677 (3)	1,322 (3)	1,397 (3)	1,361 (3)
(4) Bromure de (hydroxy-1 éthyl)-2 diméthyl-3,4 thiazolium-1,3	1,694 (4)	1,324 (4)	1,395 (5)	1,354 (5)
(5) Bromure de <i>N</i> -benzyl méthyl-4 thiazolium-1,3	1,671 (4)	1,308 (5)	1,398 (5)	1,334 (6)
(6) Thiamine . HCl	1,667 (6)	1,332 (7)	1,401 (7)	1,349 (7)
(7) Un dérivé hydroxy-1 éthyle de thiamine . HCl	1,683 (3)	1,331 (3)	1,392 (3)	1,354 (4)
Moyenne	1,68 (2)	1,33 (1)	1,39 (1)	1,35 (1)

Les mesures ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation. Un ensemble de 252 réflexions indépendantes non nulles a été utilisé pour résoudre la structure. Aucune correction d'absorption n'a été faite.

Résolution de la structure et affinement

L'atome de soufre a été positionné par la méthode de l'atome lourd; un calcul du facteur de reliabilité en lui affectant un facteur d'agitation thermique de 3 \AA^2 , calculé à l'aide de la méthode statistique de Wilson (1942), conduit à $R (\sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|) = 0,39$. Les autres atomes ont été localisés par analyse de Fourier et Fourier-différence.

L'affinement de la structure a été conduit par moindres carrés à l'aide du programme *SHELX* (Sheldrick, 1976), les facteurs de structure étant tous affectés d'un même poids unitaire. Les facteurs de diffusion de Cromer & Mann (1968) ont été utilisés pour les atomes de soufre, d'azote et de carbone; les valeurs données par Stewart, Davidson & Simpson (1965) ont été attribuées aux atomes d'hydrogène.

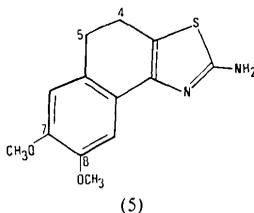
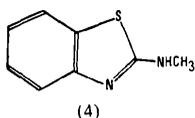
L'affinement des paramètres relatifs aux six atomes non hydrogènes affectés de facteurs de température isotropes conduit à un facteur R de 0,072.

A ce niveau de la résolution, les cartes de Fourier-différence permettent de localiser tous les atomes d'hydrogène. En introduisant des paramètres d'agitation thermique anisotrope pour les atomes de soufre, d'azote et de carbone et en effectant chaque atome d'hydrogène du même facteur de température isotrope que celui de l'atome auquel il est directement lié, quelques cycles supplémentaires d'affinement conduisent à un facteur de reliabilité $R = 0,026$.*

Les paramètres atomiques et les écarts-type correspondants issus du dernier cycle d'affinement ainsi que le facteur d'agitation thermique isotrope équivalent calculé à l'aide de l'approximation $B_{\text{eq}} = 8\pi^2 \times (U_{11}U_{22}U_{33})^{1/3}$ sont reportés dans le Tableau 3.

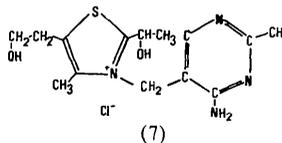
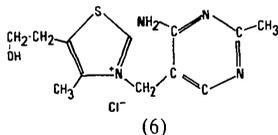
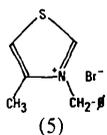
* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36523: 4 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

dans quelques dérivés du thiazole



C(2)-N(6)	S(1)-C(2)-N(3)	C(2)-N(3)-C(4)	N(3)-C(4)-C(5)	C(4)-C(5)-S(1)	S(1)-C(2)	S(1)-C(2)-N(6)	N(6)-C(2)-N(3)	Référence
-	115.2 (1)	110.1 (1)	115.8 (1)	109.6 (1)	89.3 (1)	-	-	Nygaard <i>et al.</i> (1971)
1.330 (7)	114.9 (5)	109.4 (5)	117.4 (5)	109.7 (5)	88.6 (3)	119.9 (6)	125.2 (6)	Présent travail
1.30 (2)	112 (1)	113 (1)	114 (1)	111 (1)	90.2 (7)	122 (1)	126 (1)	Form, Raper & Downie (1974)
1.335 (3)	115.8 (2)	110.2 (2)	116.2 (2)	109.2 (2)	88.5 (2)	119.8 (2)	124.3 (2)	Fehlmann (1970)
1.355 (3)	114.7 (2)	109.9 (2)	116.6 (2)	109.5 (2)	89.3 (2)	120.2 (2)	125.1 (2)	Ekstrand & van der Helm (1977)
1.33 (2)	114 (1)	110 (1)	116 (1)	110 (1)	89 (1)	120 (1)	125 (1)	

dérivés du thiazole sous forme de sels de thiazolium



C(5)-S(1)	S(1)-C(2)-N(3)	C(2)-N(3)-C(4)	N(3)-C(4)-C(5)	C(4)-C(5)-S(1)	S(1)-C(2)	Référence
1.68 (2)	112 (2)	116 (2)	106 (2)	117 (2)	90 (1)	Pèpe & Pierrot (1972)
1.755 (8)	112.7 (2)	114.0 (4)	112.4 (5)	111.5 (3)	89.4 (2)	Pèpe & Reboul (1976b)
1.709 (2)	113.0 (1)	114.2 (1)	109.8 (1)	112.7 (1)	90.3 (1)	Pèpe & Reboul (1976a)
1.712 (4)	111.9 (3)	114.2 (3)	111.2 (3)	111.8 (3)	90.9 (2)	Sax, Pulsinelli & Pletcher (1974)
1.712 (5)	113.4 (3)	113.7 (3)	110.3 (3)	112.8 (3)	89.8 (2)	Power, Pletcher & Sax (1970)
1.718 (6)	112.3 (4)	113.3 (4)	111.9 (4)	110.7 (4)	91.8 (3)	Kraut & Reed (1962)
1.724 (3)	111.3 (2)	114.4 (2)	112.2 (2)	110.3 (2)	92.0 (1)	Sax <i>et al.</i> (1974)
1.72 (2)	112 (1)	114 (1)	110 (2)	112 (2)	91 (1)	

Tableau 3. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$, pour H $\times 10^3$) et coefficients d'agitation thermique
$$B_{eq} = 8\pi^2(U_{11}U_{22}U_{33})^{1/3}.$$

	x	y	z	B_{eq} (\AA^2)
S(1)	3930 (1)	5049 (2)	6483 (1)	3,2 (1)
C(2)	4427 (9)	7132 (8)	5750 (3)	2,1 (3)
N(3)	5669 (6)	7937 (7)	5864 (3)	2,4 (3)
C(4)	6271 (7)	6897 (11)	6560 (4)	2,8 (3)
C(5)	5523 (6)	5344 (11)	6972 (4)	2,9 (3)
N(6)	3552 (6)	7777 (11)	5137 (4)	3,6 (3)
H(4)	722 (4)	727 (6)	675 (2)	
H(5)	574 (4)	449 (6)	748 (3)	
H(61)	373 (4)	872 (7)	482 (3)	
H(62)	278 (5)	720 (8)	505 (3)	

Géométrie moléculaire; comparaison à des molécules apparentées

La géométrie de la molécule d' amino-2 thiazole-1,3 est reportée sur la Fig. 1. Distances et angles interatomiques avec les écarts-type correspondants y sont mentionnés.

(a) Planéité du cycle thiazolique et conjugaison moléculaire

Les atomes S(1), C(2), N(3), C(4) et C(5) sont contenus dans un plan d'équation $0,3739x - 0,7080y - 0,5991z = -6,7529$. La valeur du déplacement maximum des atomes du cycle à son plan moyen ($0,003 \text{ \AA}$) traduit la planéité quasi parfaite de ce dernier. L'écart des atomes du cycle à leur plan moyen ainsi que l'écart de quelques autres atomes à ce plan sont donnés dans le Tableau 4. On remarque que l'atome d'azote exocyclique N(6) s'écarte légèrement du plan moyen du cycle thiazolique. La somme des angles autour de l'atome N(6) étant de 360° traduit une

Tableau 4. Ecart des atomes à leur plan moyen ainsi que l'écart des autres atomes de la molécule à ce plan

S(1)*	0,003 (1) \AA	N(6)	-0,015 (6) \AA
C(2)*	-0,003 (5)	H(4)	0,01 (4)
N(3)*	0,001 (5)	H(5)	-0,04 (4)
C(4)*	0,002 (5)	H(61)	-0,05 (4)
C(5)*	-0,003 (5)	H(62)	0,03 (5)

* Atomes définissant le plan.

hybridation sp^2 de ce dernier. La relative courte distance C(2)—N(6) de $1,330 \text{ \AA}$, la nature sp^2 de l'atome d'azote N(6) et la faible basicité de l' amino-2 thiazole-1,3 ($pK = 5,39$) vont dans le sens d'une délocalisation globale du système π qui s'étendrait jusqu'à l'atome N(6).

(b) Influence de la substitution sur le cycle thiazolique

La structure du thiazole (Nygaard *et al.*, 1971) établie par spectroscopie de microondes fournit un élément de comparaison en donnant la géométrie de la base libre non substituée. Plusieurs mémoires ont paru depuis sur la structure de dérivés substitués en différents sites. Nous avons reporté dans les Tableaux 1 et 2 quelques structures cristallines publiées à ce jour et nous avons relevé pour chacune d'elles les angles et distances interatomiques dans un but comparatif.

En considérant les valeurs rassemblées dans le Tableau 1, on constate que la géométrie du cycle thiazolique est très peu modifiée par des substitutions en 2, 4 ou 5.

En revanche la comparaison des Tableaux 1 et 2 montre que toute substitution sur l'atome d'azote N(3), par formation de sel de thiazolium, a pour conséquence des variations systématiques au niveau de la structure du cycle thiazolique: une comparaison statistique des modifications observées dans les sels de thiazolium (Tableau 2) par rapport aux thiazoles (Tableau 1) fait ressortir globalement une diminution de la distance S(1)—C(2) et de l'angle N(3)—C(4)—C(5) d'une part et un accroissement de l'angle C(2)—N(3)—C(4) d'autre part. Les autres fluctuations du cycle thiazolique ne sont pas significatives. Ces différences sont dues aux modifications apportées par l'apparition d'une charge positive sur l'atome d'azote N(3) par quaternisation de ce dernier.

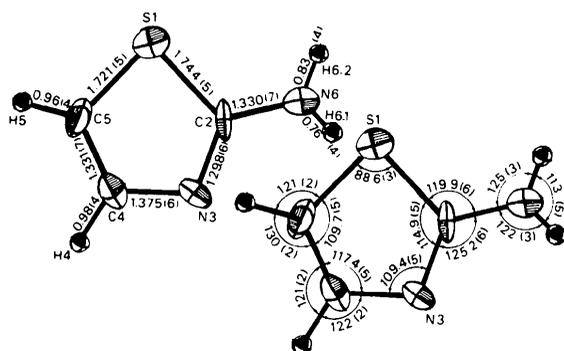


Fig. 1. Distances (\AA) et angles ($^\circ$) interatomiques avec les écarts-type correspondants. La géométrie moléculaire de l' amino-2 thiazole-1,3 est obtenue à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965). Les ellipsoïdes de vibration des atomes non hydrogène ont une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des sphères de rayon arbitraire.

Interactions moléculaires

Une vue stéréoscopique (Fig. 2) permet de mettre en évidence l'empilement moléculaire. Un calcul des distances interatomiques entre les molécules du cristal (Tableau 5) fait ressortir de nombreux contacts qui peuvent se regrouper en deux catégories:

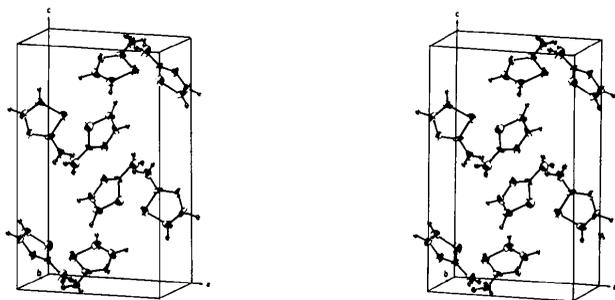


Fig. 2. Vue stéréoscopique de l'amino-2 thiazole-1,3.

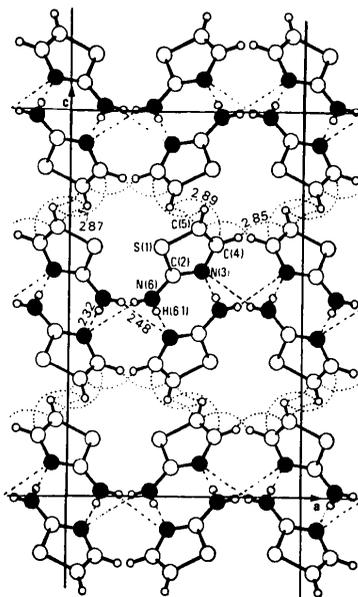
Fig. 3. Projection suivant l'axe *b*; cohésion du cristal. Les liaisons hydrogène intermoléculaires sont représentées en traits interrompus, les principaux contacts de van der Waals en pointillés.

Tableau 5. Distances (Å) intra- et intermoléculaires voisines ou inférieures aux contacts de van der Waals

Code de symétrie: (i) $\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, 1 - z$; (ii) $\frac{3}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$; (iii) $1 - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$; (iv) $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$; (v) $1 - x, 2 - y, 1 - z$.

S(1)···N(3)	2,576 (5)	N(3)···C(5)	2,312 (6)
S(1)···C(4)	2,506 (5)	N(3)···N(6)	2,334 (6)
S(1)···N(6)	2,669 (5)	N(3)···H(4)	2,07 (4)
S(1)···H(5)	2,35 (3)	N(3)···H(61)	2,52 (4)
S(1)···H(62)	2,80 (3)		
C(2)···C(4)	2,183 (7)	C(4)···H(5)	2,07 (4)
C(2)···C(5)	2,420 (7)	C(5)···H(4)	2,02 (4)
C(2)···H(61)	1,85 (4)		
C(2)···H(62)	1,93 (4)		
S(1)···C(4 ^{III})	3,578 (5)	C(5)···H(4 ^{II})	2,85 (4)
N(3)···H(61 ^V)	2,32 (4)	C(5)···H(5 ^{IV})	2,87 (4)
N(3)···H(62 ^I)	2,48 (4)	C(5)···C(4 ^{III})	3,515 (7)
C(4)···H(5 ^{IV})	2,89 (4)	C(5)···C(5 ^{III})	3,524 (7)
C(4)···H(62 ^I)	2,94 (4)	C(5)···C(5 ^{IV})	3,524 (7)
		H(61)···N(3 ^V)	2,32 (4)

— des contacts étroits entre cycles faisant essentiellement intervenir les atomes S(1), C(4), C(5), H(4) et H(5); citons particulièrement C(5)···H(4^{II}) 2,85 (4) Å;
— des contacts entre cycle d'une molécule et groupement amine exocyclique d'une autre molécule.

Dans cette dernière catégorie on constate des contacts faibles; C(4)···H(62^I) 2,94 (4) Å, et des contacts plus importants: N(3)···H(61^V) 2,32 (4), N(3)···H(62^I) 2,48 (4), et H(61)···N(3^V) 2,32 (4) Å. Sachant que les distances N(3)···N(6^V)—H(61^V) 3,064 (6), N(3)···N(6^I)—H(62^I) 3,211 (6) et H(61)—N(6)···N(3^V) 3,064 (6) Å sont relativement courtes, elles dénotent la présence de liaisons hydrogène qui sont précisément indiquées sur la Fig. 3.

La cohésion cristalline est essentiellement assurée d'une part par des liaisons hydrogène s'établissant entre les atomes d'azote N(6) d'un groupement amine exocyclique et deux atomes d'azote N(3) de deux molécules voisines, d'autre part par des contacts entre cycles thiazoliques.

Nous tenons à remercier M J. P. Astier pour l'enregistrement des intensités diffractées qui a été effectué au Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline, à Marseille-Luminy, France.

Références

- BRAUN, J. A. (1964). Thèse ès Sciences Physiques, Marseille, France.
 CARANONI, C. & CAPELLA, L. (1982). *J. Appl Cryst.* **15**, 106–107.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 EKSTRAND, J. D. & VAN DER HELM, D. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1012–1016.
 FEHLMANN, M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1736–1741.
 FORM, G. R., RAPER, E. S. & DOWNIE, T. C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 342–348.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KRAUT, J. & REED, H. J. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 747–757.
 NYGAARD, L., ASMUSSEN, E., HOG, J. H., MAHESHWARI, R. C., NIELSEN, C. H., PETERSEN, I. B., RASTRUP-ANDERSEN, J. & SORENSEN, G. O. (1971). *J. Mol. Struct.* **8**, 225–233.
 PÈPE, G. & PIERROT, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2118–2123.
 PÈPE, G. & REBOUL, J. P. (1976a). *Acta Cryst.* **B32**, 2631–2633.
 PÈPE, G. & REBOUL, J. P. (1976b). *Acta Cryst.* **B32**, 2634–2639.
 POWER, L., PLETCHER, J. & SAX, M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 143–148.
 SAX, M., PULSINELLI, P. & PLETCHER, J. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 155–165.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature (London)*, **150**, 151–152.