

Fig. 2. View of the structure along *a*.

naphthalene molecule are unequal, the C(1)–C(2), C(3)–C(4), C(7)–C(8) and C(9)–C(10) bonds being shorter than all others. Similar bond-length variations have been observed in unsubstituted naphthalene (Cruickshank, 1957; Pawley & Yeats, 1969) and are thus typical for naphthalene. The molecule is planar within the experimental limits except for the Br atom which deviates 0.013 (1) Å from the plane of the other atoms.

The aldehyde group points with its H atom towards the Br atom (conformation III). Thus the dispersion forces between the Br atom and the carbonyl O atom are not sufficient to stabilize conformation (I), which was found for *o*-bromobenzoic acid (Ferguson & Sim, 1962). However, electronic forces may still play a role, as indicated by the preference of the almost planar conformation (III). Stabilization of conformation (III) is achieved by two short intramolecular H...Br contacts:

H(11)...Br [2.65 (4)] and H(7)...Br [2.72 (3) Å]. These contacts are considerably shorter than the sum of the van der Waals radii of H and Br (3.15 Å according to Pauling, 1960). The planar molecules form stacks along *a* (Fig. 2). There are no intermolecular contact distances shorter than the sum of the van der Waals radii.

We thank Dr U. Leyrer for a sample of the title compound.

References

- ALCOCK, N. W. (1972). *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **15**, 1–58.
 CODY, V. & MURRAY-RUST, P. (1984). *J. Mol. Struct.* **112**, 189–199.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 504–508.
 ENRAF-Nonius (1982). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft.
 FERGUSON, G. & SIM, G. A. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 346–350.
 HALL, D. M. & TURNER, E. E. (1955). *J. Chem. Soc.* pp. 1242–1251.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 KOLLMAN, P., DEARING, A. & KOCHANSKI, E. (1982). *J. Phys. Chem.* **86**, 1607–1610.
 KOPPENHOEFER, B. (1984). *KSAM. Heidelberger Symposium Struktur-Wirkungs-Beziehungen bei Biomolekülen*, October 1984.
 MURRAY-RUST, P. & MOTHERWELL, W. D. S. (1979). *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4374–4376.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd edition. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 PAWLEY, G. S. & YEATS, E. A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2009–2013.
 STEINES, O., SHEN, Q. & HAGEN, K. (1980). *J. Mol. Struct.* **66**, 181–190.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 1614–1618

Structure d'un dérivé de la Saccharine: le Tribromure de Bis(diéthylamino)-1,3 Diméthyl-2,4 (Trioxo-1,1,3 2*H*-benzothiazol-1λ⁶,3 yl-2)-2 Cyclobuténium. La Géométrie de l'Ion Tribromure

PAR JACQUES ESTIENNE

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme,
13397 Marseille CEDEX 13, France

(Reçu le 28 mai 1985, accepté le 22 avril 1986)

Abstract. Bromination of a cyclobutenyl saccharinate with *N*-bromosuccinimide in CCl₄–CHCl₃ and benzoyl peroxide as catalyst gave the *N*-(cyclobutenyl cation) saccharin tribromide derivative C₂₁H₃₀N₃O₃S⁺.Br₃⁻. *M_r* = 644.28, monoclinic, *P*2₁/*c*, *Z* = 4, *a* = 8.895 (2), *b* = 15.125 (9), *c* = 19.985 (9) Å, β = 99.42 (3)°, *V* = 2652.5 (3.9) Å³, *D_m* = 1.59, *D_x* = 1.61 Mg m⁻³, μ

0108-2701/86/111614-05\$01.50

= 46.2 cm⁻¹, Mo Kα radiation, λ = 0.71069 Å, *F*(000) = 1288, room temperature, *R* = 0.035 for 1385 unique diffractometer data. The discrete perchlorate counterion is almost linear [Br–Br–Br = 178.53 (7)°] and symmetrical with Br–Br distances of 2.4923 (19) and 2.5625 (19) Å. The organic cation can be viewed as composed of a two-π system, a quasi-planar *N*-

© 1986 International Union of Crystallography

substituted saccharin nearly at right angles to a cyclobutenyl derivative moiety in a cyanin pattern.

Introduction. La réaction de la saccharine (1) avec deux équivalents d'ynamine (2), dans l'acétonitrile, donne naissance à un saccharinate d'un dérivé cyclobuténique de type cyanine (3). Ce dernier, par bromuration dans le mélange $\text{CCl}_4\text{-CHCl}_3$ avec la *N*-bromosuccinimide, en présence de peroxyde de benzoyle, conduit à un tribromure (4).

La nature des composés (3) et (4) ne pouvant être précisée par les techniques classiques d'analyse, leur résolution structurale par diffraction des rayons X s'est avérée fondamentale pour la compréhension de l'évolution du milieu réactionnel. Nous reportons ici l'étude cristallographique relative au produit final (4) (Abramovitch, Ooi, Li Sun, Pierrot, Baldy & Estienne, 1984).

Partie expérimentale. Densité mesurée par flottation à partir d'un mélange de tétrachloroéthane et de dibromo-1,4 butane. Cristal de couleur rouge-orangé, fourni par le Professeur Rudolph Abramovitch de l'Université de Clemson (USA), roulé en sphère de 0,20 mm de diamètre. Diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius. Paramètres de la maille cristalline déterminés à partir d'un affinement par moindres carrés des angles 2θ compris entre $16,4$ et 33° de 25 réflexions. $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 0,594 \text{ \AA}^{-1}$; $h = 0, \pm 10$; $k = 0, 18$; $l = 0, 23$. Réflexions standards: $\bar{1}\bar{1}\bar{6}$, $1\bar{7}\bar{3}$ et $3\bar{7}\bar{3}$; variation d'intensité inférieure à 2%. Nombre de réflexions mesurées 4771 dont 1385 utilisées pour la détermination structurale, selon le critère $I > 3\sigma(I)$. Structure résolue par la méthode de l'atome lourd permettant le positionnement de l'entité Br_3^- . Fonction $\sum w\Delta F^2$ minimisée dans les affinements par moindres carrés. Affinement, selon un schéma de pondération unitaire, anisotrope pour les atomes non hydrogène et isotrope pour les atomes d'hydrogène (B fixé à 5 \AA^2); $R = 0,035$;

$wR = 0,037$; $S = 2,9$. $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,53$ dans le dernier cycle d'affinement. Maximum inférieur à $0,50 \text{ e \AA}^{-3}$ dans la dernière Fourier différence. Les facteurs de diffusion sont ceux donnés par Cromer & Waber (1965) corrigés de la dispersion anormale (Cromer, 1965). Pas de corrections d'absorption ni d'extinction. Programmes du système SDP (Frenz, 1978).

Tableau 1. Coordonnées atomiques fractionnaires et B équivalent des atomes non hydrogènes

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}[a^2B(1,1) + b^2B(2,2) + c^2B(3,3) + ab(\cos\gamma) B(1,2) + ac(\cos\beta) B(1,3) + bc(\cos\alpha) B(2,3)].$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Br(1)	0,4599 (1)	0,35207 (8)	0,37210 (6)	4,50 (2)
Br(2)	0,6732 (2)	0,4227 (1)	0,32504 (7)	7,32 (4)
Br(3)	0,2358 (2)	0,2807 (1)	0,41780 (8)	7,93 (4)
S	0,7412 (3)	0,0081 (2)	0,6123 (1)	3,21 (6)
O(1)	0,6007 (7)	-0,0276 (4)	0,6241 (3)	3,9 (2)
O(2)	0,7994 (8)	-0,0181 (4)	0,5528 (3)	4,3 (2)
O(3)	0,8592 (8)	0,2323 (4)	0,6806 (4)	5,3 (2)
N(1)	0,7364 (8)	0,1213 (4)	0,6176 (3)	2,3 (2)
N(2)	0,8157 (8)	0,2635 (5)	0,5079 (4)	3,6 (2)
N(3)	0,4476 (8)	0,2372 (5)	0,6446 (4)	3,8 (2)
C(1)	1,101 (1)	0,0169 (7)	0,7944 (5)	5,1 (3)
C(2)	1,058 (1)	-0,0652 (8)	0,7687 (5)	5,2 (3)
C(3)	0,945 (1)	-0,0753 (7)	0,7131 (5)	4,1 (3)
C(4)	0,8810 (9)	0,0012 (6)	0,6836 (4)	2,8 (2)
C(5)	0,924 (1)	0,0840 (6)	0,7091 (5)	3,0 (2)
C(6)	1,035 (1)	0,0921 (7)	0,7663 (5)	4,0 (3)
C(7)	0,841 (1)	0,1560 (6)	0,6709 (4)	3,3 (2)
C(8)	0,631 (1)	0,1764 (6)	0,5688 (4)	2,9 (2)
C(9)	0,538 (1)	0,1213 (6)	0,5140 (4)	3,5 (3)
C(10)	0,707 (1)	0,2588 (6)	0,5424 (4)	3,0 (2)
C(11)	0,606 (1)	0,3150 (6)	0,5714 (5)	3,5 (2)
C(12)	0,578 (1)	0,4131 (7)	0,5648 (5)	5,3 (3)
C(13)	0,543 (1)	0,2455 (6)	0,6034 (4)	2,9 (2)
C(14)	0,883 (1)	0,1853 (7)	0,4814 (5)	4,8 (3)
C(15)	0,822 (1)	0,1725 (9)	0,4066 (5)	6,4 (3)
C(16)	0,880 (1)	0,3495 (7)	0,4942 (5)	5,1 (3)
C(17)	1,000 (1)	0,3781 (8)	0,5504 (6)	7,7 (4)
C(18)	0,392 (1)	0,1498 (7)	0,6629 (5)	4,9 (3)
C(19)	0,237 (1)	0,1308 (9)	0,6209 (6)	6,7 (4)
C(20)	0,394 (1)	0,3156 (8)	0,6776 (6)	6,3 (3)
C(21)	0,506 (2)	0,3436 (8)	0,7378 (6)	7,3 (4)

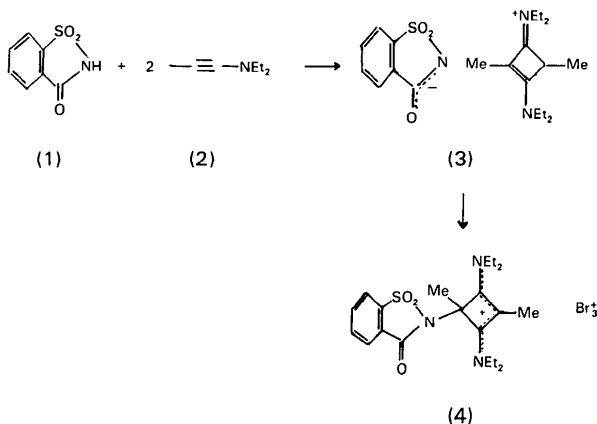


Fig. 1. Schéma de synthèse du composé $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}^+\cdot\text{Br}_3^-$.

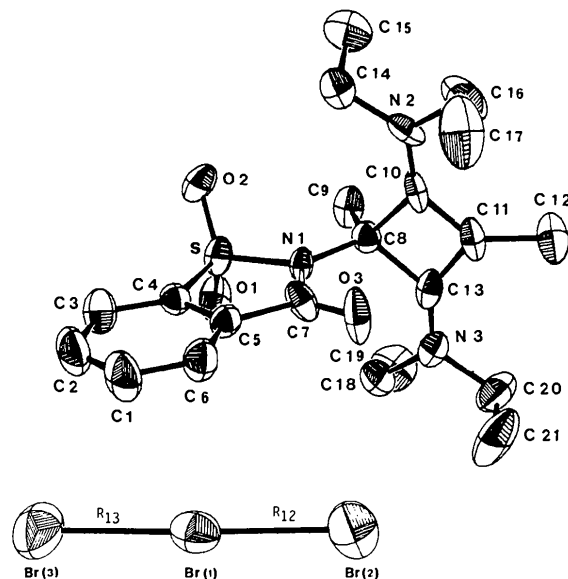


Fig. 2. Vue perspective du cation $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}^+$ et de l'anion Br_3^- .

Discussion. Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1.* La structure consiste en un réseau d'ions tribromures et de cations (*N*-saccharino)-1,3 di(*N,N*-diéthylamino)-2,4 cyclobutényles isolés, tous deux en position générale du groupe d'espace (Fig. 2).

Le cation C₂₁H₃₀N₃O₃S⁺. Il est constitué par une molécule de saccharine *N*-substituée par un cation cyclobutényle de type cyanine. Les longueurs et angles de liaisons se trouvent reportés dans le Tableau 2.

Les écarts à la coplanéité des atomes des deux cycles du groupement saccharino montrent que sa structure diffère peu de celle observée dans la saccharine (Bart, 1968; Okeya, 1969) ou dans l'ion saccharinate (Jovanoski & Kamenar, 1982; Kamenar & Jovanoski, 1982; Kamenar, Jovanoski & Grdenić, 1982). Il se caractérise par:

—Un angle moyen de 117,2 (9)° au niveau des atomes de carbone C(3) et C(6) qui diffère significativement de celui de 121,3 (9)° relatif aux quatre atomes de carbone C(1), C(2), C(4) et C(5). Cet écart est caractéristique des composés comportant un cycle à cinq atomes fusionné à un noyau benzénique et montre la participation partielle d'une structure comparable à celle du cycle du cycle carboné des quinones.

—Un raccourcissement de la liaison S—C(4), au regard de la simple liaison S—C de 1,82 Å (*Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, 1958), lié au phénomène de conjugaison.

—Un angle C(4)—S—N(1) de 91,8 (4)°, très inférieur à la valeur de 109,5° illustrant la tension relative au cycle à cinq atomes.

—Deux liaisons S=O, équivalentes en fonction des écarts-type, analogues à celles rencontrées dans les sulfones tant organiques que inorganiques (Hargittai, 1978).

—Une liaison S—N(1), plus courte qu'une simple liaison (Wells, 1975), montrant l'existence d'un certain recouvrement entre l'orbitale *p* pure de l'atome d'azote et les orbitales *d* de l'atome de soufre et suggérant un caractère de double liaison.

Le cycle défini par les quatre atomes C(8), C(10), C(11), C(13) présente une conformation non plane avec un angle de pliage de 8,5° entre les plans C(8)C(10)—C(13) et C(10)C(11)C(13), et de 8,7° entre les plans C(8)C(10)C(11) et C(8)C(13)C(11). Une faible barrière de potentiel de l'ordre de 4,2 kJ mol⁻¹ a été estimée en phase gazeuse pour le cyclobutane entre la conformation plane et celle pliée, de plus grande

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) dans le cation C₂₁H₃₀N₃O₃S⁺

C(1)—C(2)	1,375 (16)	C(8)—C(13)	1,535 (13)
C(1)—C(6)	1,362 (15)	C(8)—C(10)	1,551 (13)
C(2)—C(3)	1,379 (13)	C(10)—C(11)	1,423 (14)
C(3)—C(4)	1,378 (13)	C(11)—C(12)	1,507 (15)
C(4)—C(5)	1,382 (13)	C(11)—C(13)	1,396 (13)
C(5)—C(6)	1,388 (12)	C(13)—N(3)	1,282 (12)
C(5)—C(7)	1,459 (13)	N(3)—C(18)	1,477 (14)
C(4)—S	1,734 (8)	C(18)—C(19)	1,525 (14)
N(1)—S	1,717 (7)	N(3)—C(20)	1,474 (15)
N(1)—C(7)	1,397 (10)	C(20)—C(21)	1,493 (16)
C(7)—O(3)	1,177 (12)	C(10)—N(2)	1,278 (13)
O(1)—S	1,417 (7)	N(2)—C(14)	1,466 (14)
O(2)—S	1,429 (7)	C(14)—C(15)	1,515 (14)
N(1)—C(8)	1,493 (10)	N(2)—C(16)	1,463 (14)
C(8)—C(9)	1,510 (12)	C(16)—C(17)	1,482 (15)
C(1)—C(2)—C(3)	121,6 (9)	C(10)—C(8)—C(13)	83,6 (7)
C(2)—C(3)—C(4)	116,6 (9)	C(9)—C(8)—C(13)	116,5 (7)
C(3)—C(4)—C(5)	122,2 (8)	C(8)—C(10)—C(11)	90,2 (7)
C(4)—C(5)—C(6)	120,0 (8)	C(8)—C(10)—N(2)	129,7 (8)
C(5)—C(6)—C(1)	117,9 (9)	N(3)—C(13)—C(11)	136,7 (9)
C(6)—C(1)—C(2)	121,6 (9)	C(8)—C(13)—N(3)	131,4 (8)
C(5)—C(4)—S	111,4 (6)	C(8)—C(13)—C(11)	91,9 (7)
S—N(1)—C(7)	113,6 (6)	C(11)—C(10)—N(2)	140,1 (9)
N(1)—C(7)—C(5)	109,6 (8)	C(13)—C(11)—C(12)	134,9 (9)
C(7)—C(5)—C(4)	113,5 (7)	C(10)—C(11)—C(12)	131,3 (9)
N(1)—S—O(1)	109,8 (4)	C(10)—C(11)—C(13)	93,7 (8)
N(1)—S—O(2)	110,1 (4)	C(13)—N(3)—C(18)	121,9 (8)
N(1)—S—C(4)	91,8 (4)	C(13)—N(3)—C(20)	120,4 (8)
C(4)—S—O(1)	111,9 (4)	N(3)—C(18)—C(19)	110,0 (8)
C(4)—S—O(2)	111,1 (4)	N(3)—C(20)—C(21)	111,4 (9)
O(1)—S—O(2)	118,9 (4)	C(10)—N(2)—C(14)	122,8 (8)
N(1)—C(8)—C(9)	112,1 (7)	C(10)—N(2)—C(16)	120,2 (8)
N(1)—C(8)—C(10)	114,0 (7)	N(2)—C(14)—C(15)	111,0 (8)
N(1)—C(8)—C(13)	113,4 (7)	N(2)—C(16)—C(17)	111,8 (9)
C(10)—C(8)—C(9)	114,4 (7)		

stabilité (Rathjews, Freeman, Gwinn & Pitzer, 1953). Le rôle fondamental des interactions de non liaison apparaît à travers les structures de l'octafluorocyclobutane (Lemaire & Livingston, 1952), présentant un cycle plié, et de l'octahydroxocyclobutane (Block, 1968), caractérisé par une configuration plane. Il est illustré aussi par la molécule de l'acide cyclobutane dioïque-1,3 *trans* qui cristallise avec une conformation plane (Margulis & Fischer, 1967), alors qu'elle adopte une conformation pliée dans le composé 2Na⁺·C₄H₆(COO)₂·2C₄H₆(COOH)₂ au côté d'un dérivé dianion avec un cycle plane (Adman & Margulis, 1968). Le compromis observé pour le cycle à quatre chaînons entre une structure pliée et une structure plane dans notre composé est à mettre en rapport avec l'existence d'un système π à six électrons s'étendant sur les cinq atomes N(2), C(10), C(11), C(13) et N(3). La formule de résonance (I) faisant apparaître trois charges, dont deux positives sur les atomes d'azote N(2) et N(3) et une négative sur l'atome de carbone C(11) est de contribution négligeable à l'état fondamental (Fig. 3). Les structures limites du type carbonium (IV) et (V) doivent avoir une contribution inférieure à celles du type ammonium (II) et (III), dans la mesure où l'atome d'azote possède une plus grande tendance que l'atome de carbone à stabiliser une charge positive.

Cette délocalisation électronique implique un faible écart à la coplanéité des atomes N(2), N(3), C(10), C(11) et C(13). Le plan moyen correspondant est

* Les listes des facteurs de structure, d'agitation thermique anisotrope des atomes non hydrogène, les coordonnées des atomes d'hydrogène, les calculs relatifs aux plans moyens dans le cation organique et les distances associées aux interactions de van der Waals de l'anion tribromure, ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43014: 13 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.

pratiquement perpendiculaire à celui représentatif du groupement saccharino. On note une dissymétrie dans les longueurs de liaison C—C à l'intérieur du cycle. La valeur moyenne des deux liaisons du système π est de 1,409 (14) Å, très voisine de celle observée dans les composés à caractère aromatique de 1,395 Å. Celle des deux autres liaisons endocycliques est de 1,543 (8) Å, rappelant la valeur de 1,544 (3) Å déterminée par Cotton & Frenz (1974) à partir des longueurs de liaison C—C observées dans une trentaine de cyclobutane substitués. L'hybridation des atomes de carbone C(10), C(11) et C(13) présente un caractère sp^2 assez marqué. L'écart à 120° de l'angle endocyclique se trouve très exactement compensé par la somme des écarts à la même valeur des deux angles exocycliques. De très courtes liaisons C—N, de valeur moyenne 1,280 (13) Å, viennent confirmer la contribution fondamentale des hybrides de résonance (II) et (III), associés à l'existence d'une double liaison entre atome d'azote et de carbone (Fig. 3).

L'anion Br_3^- . L'ion polyhalogénure Br_3^- (Fig. 2) a fait l'objet de nombreux travaux tant de chimie théorique (Wiebenga & Kracht, 1969; Gabes & Nijman-Meester, 1973) que de déterminations structurales par diffraction des rayons X (Tableau 3). Le choix, en fonction des géométries observées à l'état solide, entre les symétries ponctuelles $D_{\infty h}$, C_{2v} ou C_s pour l'ion libre a été l'objet d'une certaine polémique. En effet se pose la question de savoir si l'ion X_3^- forme à l'état libre des liaisons équivalentes, susceptibles de devenir inégales sous l'influence d'un champ cristallin, ou au contraire s'il présente des liaisons 'intrinsèquement' non équivalentes, rendues plus ou moins symétriques par l'environnement immédiat.

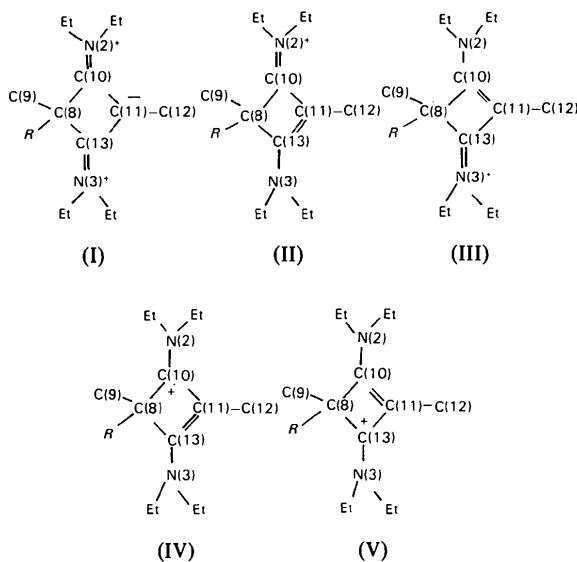


Fig. 3. Formes de résonance associées au groupement cyclobuténique de type cyanine dans le cation $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}^+$.

Tableau 3. Géométrie des ions tribromures

Ions tribromures asymétriques					
	R_{12} (Å)	R_{13} (Å)	$R_{12} + R_{13}$ (Å)	α (°)	Réf.
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]\text{Br}_3$	2,53 (1)	2,54 (1)	5,07 (1)	171 (1)	(1)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsBr}_3(\text{I})$	2,5195 (8)	2,5447 (8)	5,0642 (8)	178,14 (3)	(2)
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]_2\text{M}_2\text{O}_3(\text{Br}_3)_2$	2,509 (2)	2,536 (2)	5,045 (2)	177,1 (1)	(3)
$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}^+\cdot\text{Br}_3^-$	2,492 (2)	2,562 (2)	5,054 (2)	178,53 (7)	(4)
$(\text{S}_2\text{N}_2)_2\text{Br}_3$	2,431 (2)	2,677 (2)	5,108 (2)	179 (1)	(5)
CsBr_3	2,440 (6)	2,698 (6)	5,138 (6)	177,5 (2)	(6)
$(\text{C}_5\text{N}_2)_2\text{Br}(\text{Br}_3)$	2,417 (2)	2,721 (1)	5,138 (2)	178,8 (1)	(7)
Ions tribromures symétriques					
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsBr}_3(\text{II})$	2,5407 (14)	2,5407 (14)	5,0814 (4)	178,2 (1)	(8)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Br}_3$	2,543 (4)	2,543 (4)	5,086 (2)	180	(9)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PBr}_3$	2,5505 (4)	2,5505 (4)	5,1010 (2)	177,62 (2)	(10)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}(\text{SbBr}_6)\text{Br}_3$	2,543 (2)	2,543 (2)	5,086 (1)	180	(11)

Références: (1) Romers & Keulemans (1958). (2) Ollis, James, Ollis & Bogaard (1976). (3) Wieghardt, Backes-Dahmann, Hermann & Weiss (1984). (4) Ce travail. (5) Mayerle, Wolmershäuser & Street (1979). (6) Breneman & Willett (1969). (7) Wolmershäuser, Krüger & Tsay (1982). (8) Bogaard, Peterson & Rae (1979). (9) Andresen & Romming (1962). (10) Bogaard & Rae (1982). (11) Lawton & Jacobson (1968).

L'existence de différentes formes cristallines, possédant à la fois la structure symétrique et asymétrique, a été observée pour l'ion I_3^- (Migchelsen & Vos, 1967) comme pour l'ion Br_3^- (Ollis, James, Ollis & Bogaard, 1976; Bogaard, Peterson & Rae, 1979), avec toutefois une certaine possibilité d'ambiguïté entre les deux symétries (Bogaard, Peterson & Rae, 1981). L'étude par diffraction des neutrons du composé $\text{KI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Thomas & Moore, 1980) a mis en évidence l'existence d'un ion I_3^- , symétrique aux erreurs expérimentales près, en position générale du groupe, alors qu'une symétrie ponctuelle 2 ou $2/m$ pour l'entité X_3^- était ordinairement associée à l'occupation d'un site de symétrie cristalline.

La grandeur $R_{12} + R_{13}$, distance entre les deux atomes de brome terminaux, présente une même valeur moyenne de 5,088 Å, pour les sept composés comportant un anion Br_3^- de nature asymétrique (Tableau 3), que pour les quatre composés présentant un ion à caractère symétrique (Tableau 3). Il semble donc que l'ion tribromure se comporte comme une entité globalement bien définie, malgré une symétrie variable selon les contraintes extérieures. Nous retiendrons l'approche de Hach & Rundle (1951) et de Slater (1959) décrivant l'espèce X_3^- comme un système résonnant dans lequel l'ion halogénure X^- est associé avec une molécule d'halogène X_2 . Si à l'état libre il convient d'attribuer un même poids aux deux formes limites, $X^- \cdots X-X$ et $X-X \cdots X^-$, à l'état solide, en fonction de l'environnement, la contribution des formes canoniques peut varier.

Dans $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}^+\cdot\text{Br}_3^-$, l'écart de 0,070 (2) Å observé entre R_{12} et R_{13} pour l'ion tribromure est à mettre en corrélation avec une dissymétrie du champ cristallin. En effet, au regard d'un contact de van der Waals normal de 3,15 Å entre atome de brome et atome d'hydrogène, l'atome de brome Br(3) apparaît engagé dans de plus fortes interactions que l'atome de brome Br(2). On notera la forme classique des ellipsoïdes d'agitation thermique illustrant pour l'atome central un

mouvement selon l'axe de symétrie du système et de direction perpendiculaire à ce dernier pour les atomes de brome terminaux.

Je remercie Marcel Pierrot, Directeur du Service de Cristallographie de la Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, pour les moyens mis à ma disposition et André Baldy, Ingénieur de Recherche, pour son assistance technique.

Références

- ABRAMOVITCH, R. A., OOI, G. H. C., LI SUN, H., PIERROT, M., BALDY, A. & ESTIENNE, J. (1984). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 1583–1594.
- ADMAN, F. & MARGULIS, T. N. (1968). *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4517–4521.
- ANDRESEN, O. & ROMMING, CHR. (1962). *Acta Chem. Scand.* **16**, 1882–1889.
- BART, J. C. J. (1968). *J. Chem. Soc. B*, pp. 376–382.
- BLOCK, C. M. (1968). *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2478–2751.
- BOGAARD, M. P., PETERSON, J. & RAE, A. D. (1979). *Cryst. Struct. Commun.* **8**, 347–349.
- BOGAARD, M. P., PETERSON, J. & RAE, A. D. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1357–1359.
- BOGAARD, M. P. & RAE, A. D. (1982). *Cryst. Struct. Commun.* **11**, 175–178.
- BRENNEMAN, G. L. & WILLETT, R. D. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1073–1076.
- COTTON, F. A. & FRENZ, B. A. (1974). *Tetrahedron*, **30**, 1587–1594.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4 SDP - A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Solution*. Dans *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENCK, R. OLTHOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI. Delft Univ. Press.
- GABES, W. & NIJMAN-MEESTER, M. A. M. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 589–592.
- HACH, R. J. & RUNDLE, R. E. (1951). *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4321–4324.
- HARGITTAL, I. (1978). *Lecture Notes in Chemistry: Sulphone Molecular Structures*, pp. 105–110. Berlin: Springer.
- JOVANOSKI, G. & KAMENAR, B. (1982). *Cryst. Struct. Commun.* **11**, 247–255.
- KAMENAR, B. & JOVANOSKI, G. (1982). *Cryst. Struct. Commun.*, **11**, 257–261.
- KAMENAR, B., JOVANOSKI, G. & GRDENIĆ, D. (1982). *Cryst. Struct. Commun.* **11**, 263–268.
- LAWTON, S. L. & JACOBSON, R. A. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 2124–2134.
- LEMAIRE, H. P. & LIVINSTON, R. L. (1952). *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5732–5736.
- MARGULIS, T. N. & FISCHER, M. J. (1967). *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 223–226.
- MAYERLE, J. J., WOLMERSHAÜSER, G. & STREET, G. B. (1979). *Inorg. Chem.* **18**(4), 1161–1163.
- MIGCHELSEN, T. & VOS, A. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 796–804.
- OKEYA, Y. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2257–2263.
- OLLIS, J., JAMES, V. J., OLLIS, D. & BOGAARD, M. P. (1976). *Cryst. Struct. Commun.* **5**, 39–42.
- RATHJEWS, G. W., FREEMAN, N. K., GWINN, W. D. & PITZER, K. S. (1953). *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5634–5642.
- ROMERS, C. & KEULEMANS, E. W. M. (1958). *Proc. K. Ned. Akad. Wet.* **B61**, 345–348.
- SLATER, J. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 197–200.
- Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (1958). Spec. Publ. Nos. 11 et 18. London: The Chemical Society.
- THOMAS, R. & MOORE, F. H. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2869–2873.
- WELLS, A. F. (1975). *Structural Inorganic Chemistry*, 4ème édition, p. 236. Oxford: Clarendon.
- WIEBENGA, E. H. & KRACHT, D. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 738–745.
- WIEGHARDT, K., BACKES-DAHMAN, G., HERMANN, W. & WEISS, J. (1984). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 899–900.
- WOLMERSHAÜSER, G., KRÜGER, C. & TSAY, Y. H. (1982). *Chem. Ber.* **115**, 1126–1131.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 1618–1621

Structure of Pipemidic Acid

BY I. FONSECA, S. MARTÍNEZ-CARRERA AND S. GARCÍA-BLANCO

Instituto de Química-Física 'Rocasolano', CSIC, Serrano 119, 28006 Madrid, Spain

(Received 3 January 1986; accepted 8 May 1986)

Abstract. 8-Ethyl-5,8-dihydro-5-oxo-2-(1-piperazinyl)-pyrido[2,3-*d*]pyrimidine-6-carboxylic acid, $C_{14}H_{17}N_5O_3 \cdot 3H_2O$, $M_r = 357.37$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 8.584$ (1), $b = 12.571$ (1), $c = 8.519$ (1) Å, $\alpha = 94.87$ (1), $\beta = 113.93$ (1), $\gamma = 88.61$ (1)°, $V = 837.2$ (2) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.416$ g cm⁻³, $\lambda(Cu K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 9.035$ cm⁻¹, $F(000) = 380$, room temperature, final $R = 0.053$ for 2410 independent reflections. The resolution of the structure showed that the apical N atom of piperazine has a quaternary character: the

molecule is in a 'zwitterion' state. There is a three-dimensional network of hydrogen bonds in which all available proton donors are utilized.

Introduction. Pipemidic acid, which is used clinically in human therapy (de Lajudie, Horvath, Leriche & Pattle, 1974) belongs, like the related compounds nalidixic acid (Achari & Neidle, 1976), aminooxolinic acid (Czugler, Argay, Frank, Mészáros, Kutschabsky & Reck, 1976) and oxolinic acid (Cygler & Huber, 1985), to a group