

- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.
- MOOTZ, D. & FAYOS, J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 2046–2054.
- POLL, W., LOHMEYER, M. & MOOTZ, D. (1989). *Z. Naturforsch. Teil. B*, **44**, 1359–1364.
- Syntex (1973). *XTL Structure Determination System*. Syntex Analytical Instruments, Cupertino, California, USA.
- TAESLER, I. (1981). *Hydrated Proton Complexes in the Solid State. The Crystal Structures of Some Hydrates of Strong Acids*. Doctoral Thesis, Univ. of Uppsala, Uppsala, Sweden.
- TAESLER, I. & LUNDGREN, J.-O. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2424–2428.
- WILLIAMS, J. M., PETERSON, S. W. & LEVY, H. A. (1972). Proc. Am. Crystallogr. Assoc. Winter Meet. Albuquerque. Abstr. 51.

Acta Cryst. (1990). **C46**, 1481–1483

Structure du Aza-3 Pentanediyle-1,5 Diammonium Monohydrogénomonophosphate Dihydrate

PAR S. KAMOUN ET A. JOUINI

Faculté des Sciences de Monastir, 5000 Monastir, Tunisie

ET A. DAUD

Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, 3038 Sfax, Tunisie

(Reçu 14 mars 1989, accepté le 9 novembre 1989)

Abstract. 3-Aza-1,5-pentanediyldiammonium monohydrogenmonophosphate dihydrate, $C_4H_{15}N_3^{2+} \cdot HPO_4^{2-} \cdot 2H_2O$, $M_r = 237.19$, orthorhombic $P2_12_12_1$, $a = 16.934(4)$, $b = 10.571(2)$, $c = 6.067(1)$ Å, $V = 1086(1)$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.440$, $D_x = 1.451$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Ag } K\alpha) = 0.5608$ Å, $\mu = 1.393$ mm⁻¹, $F(000) = 512$, $T = 298$ K. The structure was solved by the Patterson method and refined to a final R value of 0.038 for 1909 observed independent reflections. The structure is built up from monophosphoric acid, diethylenetriamine and water molecules connected by hydrogen bonds. The P—O distances in the HPO_4^{2-} group range from 1.504(2) to 1.584(2) Å. The diethylenetriamine crystallizes as a zwitterion; only the terminal amino groups are protonated.

Introduction. L'étude de $NH_3(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_3 \cdot HPO_4 \cdot 2H_2O$ s'inscrit dans le cadre d'une étude systématique de l'interaction de l'acide monophosphorique H_3PO_4 avec des molécules organiques dont l'un des atomes au moins est porteur de doublet libre. Les amines, les diamines et les triamines en général se prêtent à cette étude. Parmi les diamines aliphatiques à courte chaîne, plusieurs structures de complexes de l'éthylènediamine ont été établies: $Na_2[NH_3(CH_2)_2NH_3] \cdot (HPO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Averbuch-Pouchot, Durif & Guitel, 1987), $NH_3(CH_2)_2NH_3 \cdot HPO_4$ (Averbuch-Pouchot & Durif, 1987), $NH_3(CH_2)_2NH_3 \cdot (H_2PO_4)_2$ (Kamoun, Jouini, Kamoun & Daoud, 1989) et $NH_3(CH_2)_2NH_3 \cdot (H_2PO_4)_2 \cdot H_3PO_4$ (Bagieu-Beucher, Durif & Guitel, 1989). Dans le présent travail, nous décrivons

la structure cristalline du complexe *N*-diéthylène diammonium monohydrogénomonophosphate dihydrate.

Partie expérimentale. Dimension du cristal $0,27 \times 0,35 \times 0,37$ mm; Philips PW1100. Monochromateur: graphite. Domaine de mesure (θ) 3 à 25°; type de balayage ω ; domaine de balayage $(1,2 + 0,2tg\theta)^\circ$; vitesse de balayage $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$; paramètres de maille à partir de 25 réflexions telles que $11 < \theta < 15^\circ$; réflexions de référence 363, $\bar{3}63$, 363; variation négligeable; temps total de mesure du fond continu = 10 s; nombre de réflexions mesurées = 2012; (h, k, l) : $h_{\max} = 25$, $k_{\max} = 16$, $l_{\max} = 9$; correction de Lorentz-polarisation, aucune correction d'absorption. La structure a été déterminée par exploitation de la fonction de Patterson et synthèses de Fourier successives; $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ minimisée. Les derniers cycles d'affinements par moindres carrées à matrices complètes sont effectués à l'aide de 1909 raies retenues correspondant à $F_o > 3\sigma_F$. Pour tous les affinements, un schéma de pondération unitaire a été utilisé, facteurs de diffusion atomique et termes de dispersion f' et f'' donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974); programmes *SDP* (Enraf-Nonius, 1980); calculs effectués sur PDP 11/34; D_m : pycnométrie, le liquide: bromobenzène. Une série de 'Fourier différence' permet de localiser la totalité des atomes d'hydrogène qui sont inclus dans le calcul du facteur de structure. Les paramètres de cinq atomes d'hydrogène sont fixés aux derniers cycles d'affinement; nombre de réflexions par paramètre = 10. Coordonnées atomiques, coefficients

de températures isotropes pour les atomes d'hydrogène, anisotropes pour les non hydrogènes, facteur d'échelle affiné $\Delta/\sigma = 0,2$, extinction non affinée; $R = 0,038$, $wR = 0,043$, $S = 0,691$; $\Delta\rho_{\max} = 0,434 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

Discussion. Le Tableau 1 donne les coordonnées atomiques* et les facteurs d'agitations thermiques de $[NH_3(CH_2)_2]_2NH.HPO_4 \cdot 2H_2O$. Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan ac ; l'édifice cristallin est constitué de groupements HPO_4^{2-} individualisés. La plus courte distance P—P est de 6,475 (2) Å. Les distances et les angles de liaison décrivant les groupements HPO_4^{2-} sont consignées dans le Tableau 2. Les valeurs extrêmes des liaisons P—O 1,504 (2) et 1,584 (2) Å sont voisines de celles observées dans $NH_3(CH_2)_2NH_3 \cdot HPO_4$ (Averbuch-Pouchot & Durif, 1987) et dans $Na_2[NH_3(CH_2)_2NH_3] \cdot (HPO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Averbuch-Pouchot *et al.*, 1987); la plus longue distance 1,584 (2) Å est due à la localisation du proton sur l'oxygène O(4). La protonation de la diéthylénetri-

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52776: 18 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

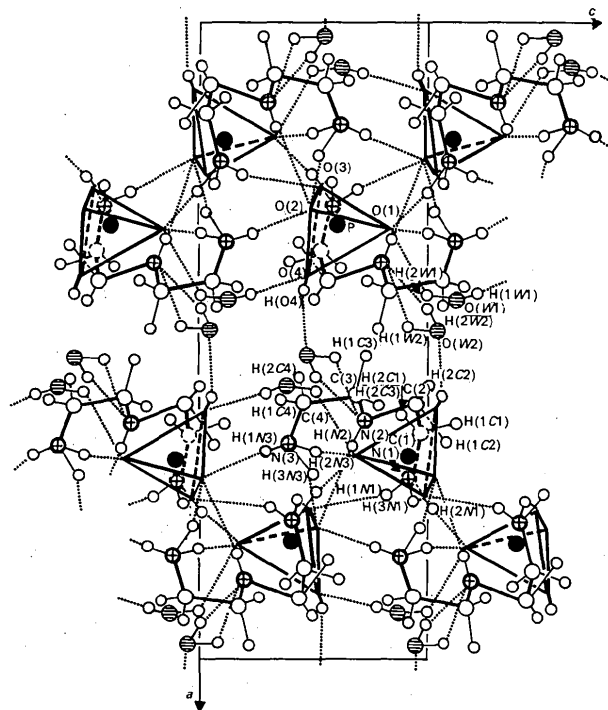


Fig. 1. Projection de la structure de $[NH_3(CH_2)_2]_2NH.HPO_4 \cdot 2H_2O$ sur le plan ac .

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique équivalents (Å^2) avec les écarts-type

$$B_{eq} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B_{eq}
P	0,18726 (4)	0,25122 (7)	0,0835 (1)	1,455 (8)
O(1)	0,1759 (1)	0,2471 (2)	0,3302 (3)	2,34 (3)
O(2)	0,2114 (1)	0,1243 (2)	-0,0086 (4)	2,23 (3)
O(3)	0,2421 (1)	0,3562 (2)	0,0160 (4)	2,23 (3)
O(4)	0,1053 (1)	0,2881 (2)	0,9752 (4)	2,68 (4)
O(W1)	0,4243 (2)	0,5955 (2)	0,0674 (5)	3,81 (5)
O(W2)	0,9790 (1)	0,1471 (2)	0,9638 (5)	3,86 (6)
N(1)	0,2792 (1)	0,3948 (2)	0,5839 (4)	2,13 (4)
N(2)	0,3827 (1)	0,1928 (2)	0,7809 (4)	2,09 (4)
N(3)	0,3321 (1)	0,9643 (2)	0,0838 (4)	2,06 (4)
C(1)	0,1375 (2)	0,6311 (3)	0,0301 (6)	2,75 (6)
C(2)	0,1166 (2)	0,7687 (3)	0,0609 (5)	2,75 (5)
C(3)	0,0794 (2)	0,9312 (3)	0,3170 (6)	2,31 (5)
C(4)	0,0878 (2)	0,9828 (3)	0,5461 (5)	2,47 (5)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons ($^\circ$)

Groupement monohydrogénomonomophosphate

P(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
O(1)	1,510 (2)	112,1 (1)	111,7 (1)	107,9 (1)
O(2)	2,504 (3)	1,510 (2)	112,8 (1)	107,6 (1)
O(3)	2,495 (3)	2,510 (3)	1,504 (2)	104,3 (1)
O(4)	2,501 (3)	2,497 (3)	2,438 (3)	1,584 (2)

P—P 6,475 (1); O(4)—H(O4) 0,61 (4); P—O—H 114 (4)

Groupement N-diéthylène diammonium

N(1)—C(1)	1,47 (4)	N(3)—C(4)	1,485 (4)
N(2)—C(2)	1,453 (4)	C(1)—C(2)	1,509 (5)
N(2)—C(3)	1,468 (4)	C(3)—C(4)	1,500 (5)
N(1)—C(1)—C(2)	112,1 (3)	N(3)—C(4)—C(3)	111,5 (3)
N(2)—C(2)—C(1)	112,8 (3)	C(2)—N(2)—C(3)	110,5 (2)
N(2)—C(3)—C(4)	112,6 (3)		

Liaisons hydrogènes

N(1)—H(1N1)...	O(3)	O(N)—H	H...O(N)	O(N)...O	O(N)—H...O
N(1)—H(1N1)...	O(3)	0,72 (4)	2,02 (4)	2,727 (3)	170 (4)
N(1)—H(2N1)...	O(1)	0,87 (3)	1,94 (3)	2,805 (4)	174 (3)
N(1)—H(3N1)...	O(3)	0,99 (4)	1,71 (4)	2,688 (3)	168 (4)
N(2)—H(N2)...	O(2)	0,96 (3)	2,29 (3)	3,227 (4)	166 (3)
N(3)—H(1N3)...	O(2)	0,90 (5)	1,91 (5)	2,745 (3)	153 (4)
N(3)—H(2N3)...	O(1)	0,75 (3)	1,98 (3)	2,716 (3)	169 (4)
N(3)—H(3N3)...	O(2)	1,08 (3)	1,64 (3)	2,711 (4)	169 (3)
O(4)—H(O4)...	O(W2)	0,61 (4)	2,02 (4)	2,608 (4)	164
O(W1)—H(W1)...	O(4)	0,75 (3)	2,09 (3)	2,808 (3)	152
O(W1)—H(W1)...	O(1)	0,65 (3)	2,19 (2)	2,778 (3)	99
O(W2)—H(W2)...	N(2)	0,73 (3)	2,57 (3)	2,782 (4)	134
O(W2)—H(W2)...	N(2)	0,86 (3)	2,11 (3)	2,782 (4)	163

H(1W1)—O(W1)—H(2W1) 112,4 (4); H(2W2)—O(W2)—H(2W2) 81,6 (3)

amine conduit, selon le protocole expérimental de la préparation (Kamoun, Jouini & Daoud, 1990), au dication N-diéthylendiammonium où seuls les azotes terminaux N(1) et N(3) sont chargés positivement. Chaque azote terminal partage au moyen de ses trois protons trois liaisons par pont hydrogène du type (N—H...O) avec les atomes d'oxygène de trois groupements HPO_4^{2-} , formant ainsi un réseau tridimensionnel. L'azote central N(2), étant neutre, partage au moyen de son proton et de son doublet libre trois liaisons hydrogènes; une du type N(2)—H(N2)...O et deux du type N(2)...N(W2)

respectivement avec l'oxygène O(2) du groupement HPO_4^{2-} et les deux protons de la molécule d'eau (W2).

La maille élémentaire renferme huit molécules d'eau; chaque molécule (W1) est liée à deux groupements HPO_4^{2-} par deux liaisons hydrogène du type $\text{O}\cdots\text{H}(W1)$. Contrairement à l'atome d'oxygène O(W1), la molécule d'eau (W2) pontée sur l'azote N(2) au moyen des deux liaisons hydrogène décrites précédemment, engage le doublet de son oxygène O(W2) dans une liaison hydrogène avec le proton acide du groupement monohydrogénomonophosphate HPO_4^{2-} . Ces liaisons hydrogènes assurent la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin.

Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 1894–1896.
 AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 1896–1898.
 BAGIEU-BEUCHER, M., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 421–423.
 Enraf-Nonius (1980). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft, Pays-Bas.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 KAMOUN, S., JOUINI, A. & DAOUD, A. (1990). *C. R. Acad. Sci. Sér. II*, **310**, 733–738.
 KAMOUN, S., JOUINI, A., KAMOUN, M. & DAOUD, A. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 481–482.

Acta Cryst. (1990). **C46**, 1483–1487

Structures of Thiamine Thiocyanate, Thiamine Thiocyanate Monohydrate and Thiamine Tetrafluoroborate Monohydrate

BY KATSUYUKI AOKI*

Department of Materials Science, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 440, Japan

NINGHAI HU AND HIROSHI YAMAZAKI

The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-shi, Saitama 351-01, Japan

AND ADEGBOYE ADEYEMO*

Department of Chemistry, University of Ibadan, Ibadan, Nigeria

(Received 22 September 1989; accepted 15 October 1989)

Abstract. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{OS}^+\cdot\text{SCN}^-$ (1), $M_r = 323.44$, monoclinic, $C2/c$, $a = 20.764$ (2), $b = 13.890$ (2), $c = 10.704$ (2) Å, $\beta = 100.00$ (1)°, $V = 3040.5$ (7) Å³, $Z = 8$, $D_x = 1.413$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 3.41$ cm⁻¹, $F(000) = 1360$, $T = 294$ K, $R = 0.044$ for 1609 observed reflections; $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{OS}^+\cdot\text{SCN}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2), $M_r = 341.46$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 13.691$ (4), $b = 12.075$ (3), $c = 11.739$ (2) Å, $\alpha = 88.34$ (2), $\beta = 115.50$ (2), $\gamma = 106.61$ (2)°, $V = 1668.6$ (8) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.359$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 3.18$ cm⁻¹, $F(000) = 720$, $T = 294$ K, $R = 0.051$ for 4178 observed reflections; $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{OS}^+\cdot\text{BF}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3), $M_r = 370.18$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 13.060$ (2), $b = 11.134$ (2), $c = 11.896$ (2) Å, $\beta = 93.30$ (1)°, $V = 1726.9$ (4) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.424$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 2.30$ cm⁻¹, $F(000) = 768$, $T = 294$ K, $R = 0.069$ for 2341 observed reflections. In

each crystal, the thiamine molecule captures an anion molecule in the vicinity of the C(2) catalytic site, through a hydrogen bond with C(2)H and an electrostatic interaction with the pyrimidine ring.

Introduction. Thiamine (vitamin B₁), as its pyrophosphate ester, is a cofactor for a number of metabolic enzymes catalyzing the decarboxylation of α -keto acids and the transfer of aldehyde or acyl groups (Krampitz, 1969). It is well established that the substrate (*e.g.* pyruvate anion) reacts with the co-enzyme at the C(2) site of the thiazolium moiety to form a reaction intermediate, hydroxyethyl thiamine pyrophosphate (Breslow, 1958). As part of our X-ray investigations of thiamine–anion interactions as a model for thiamine–substrate interactions (Aoki & Yamazaki, 1985; Aoki, Yamazaki, Waragai & Itokawa, 1988; Archibong, Adeyemo, Aoki & Yamazaki, 1989), we report here the crystal struc-

* To whom correspondence should be addressed.