

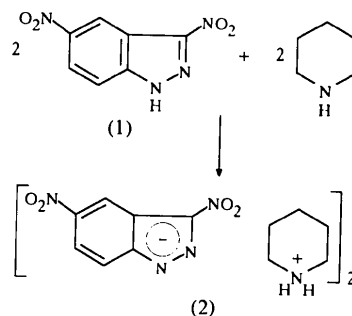
- Bonnet, P. A., Sablayrallis, C. & Chapat, J. P. (1984). *J. Chem. Res. (S)*, 2, 28.
- Bradac, J., Furkek, Z., Janezic, D., Molan, S., Smerkolj, I., Stanovnik, B., Tisler, M. & Vercek, B. (1977). *J. Org. Chem.* 42, 4197–4201.
- Enraf-Nonius (1983). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- Gündüz, N., Gündüz, T., Hursthouse, M. B., Parkes, H. G., Shaw, L. S., Shaw, R. A. & Tüzün, M. (1985). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 899–902.
- Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Katsunori, T., Minoru, I., Tetsuya, Y. & Toshio, G. (1992). *Tetrahedron Lett.* 33, 1303–1306.
- Lumma, W. C. (1980). European Patent Application 13 914.
- Lumma, W. C., Randall, W. C., Cresson, E. L., Huff, J. R., Hartman, R. D. & Lyon, T. F. (1983). *J. Med. Chem.* 26, 357–363.
- Lumma, W. C. & Springer, J. P. (1981). *J. Org. Chem.* 46, 3735–3736.
- Martin, R. H. & Tarasiejska, Z. (1957). *Bull. Soc. Chim. Belg.* 66, 136–150.
- Parihar, D. S. (1993). Unpublished results.
- Sablayrallis, C., Bonnet, P. A., Cros, G., Chapat, J. P. & Bouchard, M. (1988). World Patent Application 88/04 298.
- Zaitsev, S. A., Glushkov, R. G., Mashkovskii, M. D. & Andreova, N. I. (1989). *Khim. Farm. Zh.* 23, 1201–1203.

Kommentar

Die Einwirkung von cyclischen Aminen auf 3,5-Dinitroindazol (1) führt zu Molekularverbindungen, von denen diese von (1) und Morpholin (Gzella, Wrzeciono & Borowiak, 1989), Pyrrolidin (Gzella & Wrzeciono, 1990), Piperazin (Gzella & Wrzeciono, 1991a), Thiomorpholin (Gzella & Wrzeciono, 1991b) bzw. N-Methylpiperazin (Gzella, Wrzeciono & Łukaszewski, 1994) von uns bereits röntgenographisch untersucht worden sind. In dieser Mitteilung soll über die Struktur der Molekularverbindung von (1) und Piperidin berichtet werden [Verbindung (2)]. Diese Verbindung ist neben anderen, vorangehend beschriebenen Molekularverbindungen von (1) in Bezug auf potentielle radiosensibilisierende Eigenschaften interessant (Gzella, Wrzeciono & Łukaszewski, 1994).

Mehrere breite Banden im IR Spektrum von (2) im Bereich von 3000–2180 cm⁻¹ weisen auf die Ammoniumstruktur hin. Bei einem Vergleich der ¹H NMR Spektren von Piperidin und (2) läßt sich eine bemerkenswerte Tieffeldverschiebung des N-Protonensignals im Piperidin beobachten [Piperidin: δ = 1,62; (2): δ = 6,41 p.p.m.], was die Lokalisierung der positiven Ladung auf dem Piperidin-Stickstoff-Atom in (2) ermöglicht. Näheres über die Struktur von (2) läßt sich aufgrund röntgenographischer Untersuchungen aussagen.

Im asymmetrischen Teil der Elementarzelle befinden sich je zwei Moleküle von (1) und Piperidin. Ähnlich wie es bei den oben zitierten und bereits von uns beschriebenen Molekularverbindungen von (1) der Fall war, liegt auch in (2) (1) als Anion und Piperidin als Kation vor. Die Komponenten der Molekularverbindung sind durch Wasserstoffbrücken in ein Dimer gebunden (Fig. 1, Tabelle 3), das auf keinem Symmetrie-Element im Kristallgitter liegt.



An den Wasserstoffbrücken N(16A)··N(1B) und N(16B)··N(1A) sind die axialen H-Atome der Piperidinium-Kationen und die Pyrrol-artigen N-Atome der 3,5-Dinitroindazol-Anionen beteiligt. An den zwei übrigen Wasserstoffbrücken N(16A)··N(2A) und N(16B)··N(2B) nehmen die äquatorialen H-Atome und Piperidin-artigen N-Atome der entsprechenden Moleküle teil. Die durch die erwähnten Wasserstoffbrücken miteinander

Acta Cryst. (1995). **C51**, 484–487

Struktur der Molekularverbindung von 3,5-Dinitroindazol und Piperidin. 39.

Azole†

A. GZELLA UND U. WRZECIONO

Lehrstuhl für Organische Chemie der Medizinischen Karol-Marcinkowski-Akademie Poznań, ul. Grunwalolzka 6, 60-780 Poznań, Polen

(Eingegangen am 23. Dezember 1993; angenommen am 1. August 1994)

Abstract

The title molecular complex, piperidinium indazolid, 2C₅H₁₂N⁺·2C₇H₃N₄O₄⁻, was obtained by treatment of 3,5-dinitroindazole with piperidine. It consists of two ionized molecules of each component, connected by hydrogen bonds. The piperidine molecules form H₂N⁺ < ammonium cations as a result of the incorporation of the pyrrolic H atoms of (1). The complex occupies a general position in the crystal lattice. The structure of the complex is determined on the basis of IR and ¹H-NMR spectra as well as X-ray analysis.

† 38. Mitteilung: Gzella & Wrzeciono (1995).

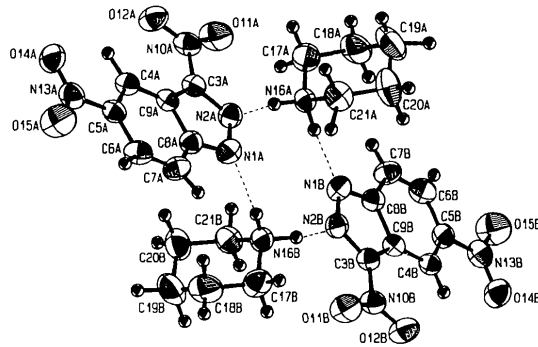


Fig. 1. Molekülstruktur von (2); die Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Wahrscheinlichkeitsniveau der Ellipsenzeichnungen 50%.

verbundenen Stickstoff-Atome N(1A), N(2A), N(16A), N(1B), N(2B) und N(16B) bilden einen gefalteten Ring ($\chi^2 = 31094,9$).

Die Bindungslängen und -winkel in den Molekülen A und B von (1) sind mit den entsprechenden Parametern der von uns bisher untersuchten Molekularverbindungen von (1) vergleichbar (Gzella, Wrzeciono & Borowiak, 1989; Gzella & Wrzeciono, 1990, 1991a,b; Gzella, Wrzeciono & Łukaszewski, 1994).

Beide Indazol-Systeme sind leicht gefaltet (Molekül A: $\chi^2 = 288,3$; Molekül B: $\chi^2 = 177,4$). Die Winkel zwischen den Pyrazol- und Benzol-ringebenen betragen $1,6(1)^\circ$ im Indazol-Molekül A und $1,2(1)^\circ$ im Molekül B. Die größten Abweichungen von den Indazolebenen weisen die C(7A) [$-0,024(3) \text{ \AA}$], C(7B) [$-0,019(3) \text{ \AA}$] und N(1B) [$0,019(3) \text{ \AA}$] Atome auf.

Beide Nitrogruppen in den Indazol-Molekülen A und B liegen annähernd in den Indazolebenen (Zweiwandwinkel von $2,0$ bis $3,4^\circ$).

Die Bindungslängen N—C und C—C wie auch Bindungswinkel C—N—C, N—C—C und C—C—C in beiden unabhängigen Piperidinringen A und B entsprechen den Mittelwerten der Bindungslängen $\text{H}_2\text{N}^+—\text{C}_{\text{sp}^3}$ und $\text{C}_{\text{sp}^3}—\text{C}_{\text{sp}^3}$ wie auch Bindungswinkeln $\text{C}_{\text{sp}^3}—\text{N}—\text{C}_{\text{sp}^3}$, $\text{N}—\text{C}_{\text{sp}^3}—\text{C}_{\text{sp}^3}$ und $\text{C}_{\text{sp}^3}—\text{C}_{\text{sp}^3}—\text{C}_{\text{sp}^3}$ von 14 bereits beschriebenen Piperidin-Kationen (Gzella, 1993).

Aus der Analyse der Torsionswinkeln geht hervor, daß beide Piperidinringe in der Sesselform vorliegen. Die Piperidinringe A und B bilden im Dimer von (2) einen Winkel von $3,6(1)^\circ$, die Indazolebenen A und B von $8,7(1)^\circ$. Die Winkel zwischen den Indazolebenen A und B und der Piperidinringebene A betragen $56,5(1)$ und $53,0(1)^\circ$. Die Piperidinringebene B dagegen bildet mit denselben Indazolebenen Winkel von $114,9(1)$ und $118,4(1)^\circ$. In den vorangehend beschriebenen Molekularverbindungen von (1) und Morpholin (Gzella, Wrzeciono & Borowiak, 1989), Thiomorpholin (Gzella & Wrzeciono, 1991b) und Piperazin (Gzella & Wrzeciono, 1991a) steht die Ebene von (1) annähernd senkrecht auf den Ringebenen der erwähnten Amine. Die gegenseit-

ige räumliche Stellung der Komponenten im Dimer von (2) ist durch die Bildung der schon oben beschriebenen Wasserstoffbrücken bedingt. Zwischen den einzelnen Dimeren von (2) ließen sich von der Waals Wechselwirkungen nachweisen (Tabelle 3). Die Packung der Dimere von (2) in der Elementarzelle ist in Fig. 2 dargestellt.

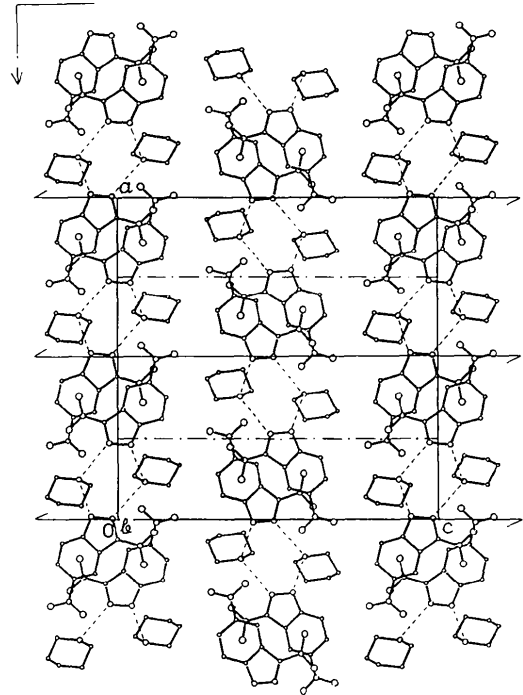


Fig. 2. Kristallstruktur von (2); die Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

Experimentelles

Verbindung (2), Schmp. 507–509 K, wurde durch die Einwirkung von Piperidin auf 3,5-Dinitroindazol (1) nach der Methode von Wrzeciono & Linkowska (1980) dargestellt; Ausbeute 85,9% IR (cm^{-1}): 3100–2180 (mehrere breite Banden; CH, CH_2 , $^+\text{NH}_2$), 1506, 1330 (NO_2) (KBr-Preßling, Specord 71-IR, Fa. VEB Carl Zeiss, Jena). ^1H NMR: δ (p.p.m.) = 1,74–1,62 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3,11–3,01 (m, 4H, $\text{CH}_2^+\text{NCH}_2$), 6,41 (br. s, 2H, $^+\text{NH}_2$), 7,85 (dd, $J = 0,9, 9,1$ Hz, 1 H, 7-H), 8,00 (dd, $J = 2,0, 9,1$ Hz, 1H, 6-H), 8,85 (dd, $J = 0,9, 2,1$ Hz, 1H, 4-H) (in DMSO- d_6 , interner Standard TMS, Tesla BS 587A Gerät, 80 MHz).

Kristalldaten

$2\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}^+ \cdot 2\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_4^-$
 $M_r = 586,56$
 Orthorhombisch
 $Pna2_1$
 $a = 20,076(2) \text{ \AA}$
 $b = 6,831(2) \text{ \AA}$
 $c = 20,113(1) \text{ \AA}$
 $V = 2758,3(9) \text{ \AA}^3$
 $Z = 4$

Cu $K\alpha$ Strahlung
 $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$
 Gitterparameter aus 25
 Reflexen
 $\theta = 12\text{--}25^\circ$
 $\mu = 0,820 \text{ mm}^{-1}$
 $T = 293(2) \text{ K}$
 Nadeln
 $0,60 \times 0,15 \times 0,10 \text{ mm}$

$$D_x = 1,412 \text{ Mg m}^{-3}$$

$$D_m = 1,41 (1) \text{ Mg m}^{-3}$$

Gelb
Herkunft der Kristalle:
Kristallisation aus
Propanol/Hexan

| | | | | |
|--------|-------------|-------------|------------|-----------|
| O(12B) | 0,1217 (1) | -0,1712 (4) | 0,3787 (1) | 0,064 (1) |
| N(13B) | 0,0088 (1) | -0,2108 (4) | 0,6151 (1) | 0,055 (1) |
| O(14B) | -0,0324 (1) | -0,2426 (4) | 0,5709 (1) | 0,063 (1) |
| O(15B) | -0,0065 (1) | -0,2081 (1) | 0,6740 (1) | 0,087 (2) |
| N(16B) | 0,3772 (1) | -0,0966 (4) | 0,3767 (1) | 0,046 (1) |
| C(17B) | 0,3961 (2) | -0,2780 (5) | 0,4124 (2) | 0,056 (2) |
| C(18B) | 0,4592 (2) | -0,3639 (6) | 0,3855 (2) | 0,075 (2) |
| C(19B) | 0,4525 (2) | -0,4058 (7) | 0,3117 (2) | 0,086 (3) |
| C(20B) | 0,4332 (2) | -0,2188 (8) | 0,2756 (2) | 0,079 (3) |
| C(21B) | 0,3696 (2) | -0,1307 (7) | 0,3034 (2) | 0,068 (2) |

Datensammlung

Enraf-Nonius CAD-4

Diffraktometer

 ω -2 θ Abtastung

Absorptionskorrektur:

keine

3275 gemessene Reflexe

2784 unabhängige Reflexe

2560 beobachtete Reflexe

[$I > 1,96\sigma(I)$] $R_{\text{int}} =$ nicht verfügbar

Verfeinerung

Verfeinerung auf F $R = 0,035$ $wR = 0,034$ $S = 2,8675$

2560 Reflexe

500 Parameter

Alle H-Atom Parameter

verfeinert

 $w = 1/\sigma^2(F)$ $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,01$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,18 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,17 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Verschiebungsparameter (Å^2)

$$U_{\text{äq}} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij}a_i^*a_j^*a_i\cdot a_j$$

| | x | y | z | $U_{\text{äq}}$ |
|--------|------------|-------------|------------|-----------------|
| N(1A) | 0,4907 (1) | 0,1368 (4) | 0,4149 (1) | 0,050 (1) |
| N(2A) | 0,4964 (1) | 0,1360 (4) | 0,4820 (1) | 0,048 (1) |
| C(3A) | 0,5607 (1) | 0,1472 (4) | 0,4976 (1) | 0,043 (1) |
| C(4A) | 0,6696 (1) | 0,1607 (4) | 0,4265 (1) | 0,042 (1) |
| C(5A) | 0,6864 (1) | 0,1664 (4) | 0,3601 (1) | 0,045 (1) |
| C(6A) | 0,6393 (2) | 0,1685 (5) | 0,3082 (1) | 0,053 (2) |
| C(7A) | 0,5733 (2) | 0,1599 (5) | 0,3219 (2) | 0,053 (2) |
| C(8A) | 0,5538 (1) | 0,1489 (4) | 0,3893 (1) | 0,044 (1) |
| C(9A) | 0,6016 (1) | 0,1547 (4) | 0,4403 (1) | 0,039 (1) |
| N(10A) | 0,5814 (1) | 0,1525 (4) | 0,5651 (1) | 0,051 (1) |
| O(11A) | 0,5379 (1) | 0,1526 (4) | 0,6086 (1) | 0,077 (2) |
| O(12A) | 0,6409 (1) | 0,1536 (4) | 0,5768 (1) | 0,064 (1) |
| N(13A) | 0,7567 (1) | 0,1748 (4) | 0,3433 (1) | 0,055 (1) |
| O(14A) | 0,7981 (1) | 0,1873 (4) | 0,3877 (1) | 0,065 (1) |
| O(15A) | 0,7723 (1) | 0,1713 (6) | 0,2845 (1) | 0,096 (2) |
| N(16A) | 0,3840 (1) | 0,1540 (4) | 0,5798 (1) | 0,044 (1) |
| C(17A) | 0,3661 (2) | 0,3431 (5) | 0,5483 (2) | 0,061 (2) |
| C(18A) | 0,3062 (2) | 0,4292 (7) | 0,5814 (3) | 0,088 (3) |
| C(19A) | 0,3169 (3) | 0,4550 (7) | 0,6556 (3) | 0,095 (3) |
| C(20A) | 0,3342 (2) | 0,2583 (7) | 0,6864 (2) | 0,077 (3) |
| C(21A) | 0,3951 (2) | 0,1722 (7) | 0,6532 (2) | 0,068 (2) |
| N(1B) | 0,2702 (1) | -0,0717 (4) | 0,5390 (1) | 0,049 (1) |
| N(2B) | 0,2642 (1) | -0,0837 (4) | 0,4721 (1) | 0,045 (1) |
| C(3B) | 0,2007 (1) | -0,1228 (4) | 0,4576 (1) | 0,040 (1) |
| C(4B) | 0,0940 (1) | -0,1726 (4) | 0,5301 (1) | 0,041 (1) |
| C(5B) | 0,0782 (1) | -0,1752 (4) | 0,5970 (1) | 0,044 (1) |
| C(6B) | 0,1252 (2) | -0,1483 (5) | 0,6482 (1) | 0,053 (2) |
| C(7B) | 0,1899 (2) | -0,1144 (5) | 0,6332 (1) | 0,051 (2) |
| C(8B) | 0,2083 (1) | -0,1064 (4) | 0,5657 (1) | 0,042 (1) |
| C(9B) | 0,1608 (1) | -0,1389 (4) | 0,5150 (1) | 0,038 (1) |
| N(10B) | 0,1808 (1) | -0,1442 (3) | 0,3900 (1) | 0,048 (1) |
| O(11B) | 0,2237 (1) | -0,1311 (4) | 0,3463 (1) | 0,072 (2) |

Tabelle 2. Geometrische Parameter (Å , $^\circ$)

| | | | |
|----------------------|-----------|----------------------|-----------|
| N(1A)—N(2A) | 1,356 (4) | N(1B)—N(2B) | 1,352 (3) |
| N(1A)—C(8A) | 1,369 (4) | N(1B)—C(8B) | 1,374 (3) |
| N(2A)—C(3A) | 1,331 (4) | N(2B)—C(3B) | 1,334 (3) |
| C(3A)—C(9A) | 1,415 (4) | C(3B)—C(9B) | 1,411 (4) |
| C(3A)—N(10A) | 1,421 (4) | C(3B)—N(10B) | 1,424 (3) |
| C(4A)—C(5A) | 1,379 (4) | C(4B)—C(5B) | 1,382 (4) |
| C(4A)—C(9A) | 1,394 (4) | C(4B)—C(9B) | 1,394 (4) |
| C(5A)—C(6A) | 1,407 (4) | C(5B)—C(6B) | 1,409 (4) |
| C(5A)—N(13A) | 1,453 (4) | C(5B)—N(13B) | 1,460 (4) |
| C(6A)—C(7A) | 1,354 (5) | C(6B)—C(7B) | 1,352 (4) |
| C(7A)—C(8A) | 1,413 (4) | C(7B)—C(8B) | 1,408 (4) |
| C(8A)—C(9A) | 1,405 (4) | C(8B)—C(9B) | 1,414 (4) |
| N(10A)—O(11A) | 1,236 (3) | N(10B)—O(11B) | 1,234 (3) |
| N(10A)—O(12A) | 1,218 (3) | N(10B)—O(12B) | 1,221 (3) |
| N(13A)—O(14A) | 1,222 (3) | N(13B)—O(14B) | 1,234 (3) |
| N(13A)—O(15A) | 1,224 (4) | N(13B)—O(15B) | 1,225 (4) |
| N(16A)—C(17A) | 1,483 (4) | N(16B)—C(17B) | 1,481 (4) |
| C(17A)—C(18A) | 1,496 (6) | C(17B)—C(18B) | 1,496 (6) |
| C(18A)—C(19A) | 1,518 (8) | C(18B)—C(19B) | 1,519 (7) |
| C(19A)—C(20A) | 1,520 (7) | C(19B)—C(20B) | 1,519 (7) |
| C(20A)—C(21A) | 1,512 (6) | C(20B)—C(21B) | 1,519 (6) |
| C(21A)—N(16A) | 1,495 (4) | C(21B)—N(16B) | 1,500 (4) |
| N(2A)—N(1A)—C(8A) | 107,3 (2) | N(2B)—N(1B)—C(8B) | 107,3 (2) |
| N(1A)—N(2A)—C(3A) | 108,3 (2) | N(1B)—N(2B)—C(3B) | 108,4 (2) |
| N(2A)—C(3A)—C(9A) | 112,0 (2) | N(2B)—C(3B)—C(9B) | 112,2 (2) |
| C(5A)—C(4A)—C(9A) | 115,7 (2) | C(5B)—C(4B)—C(9B) | 115,8 (2) |
| C(4A)—C(5A)—C(6A) | 123,7 (3) | C(4B)—C(5B)—C(6B) | 123,8 (3) |
| C(5A)—C(6A)—C(7A) | 120,4 (3) | C(5B)—C(6B)—C(7B) | 120,3 (3) |
| C(6A)—C(7A)—C(8A) | 118,0 (3) | C(6B)—C(7B)—C(8B) | 118,3 (3) |
| N(1A)—C(8A)—C(9A) | 111,0 (3) | N(1B)—C(8B)—C(9B) | 110,8 (2) |
| C(7A)—C(8A)—C(9A) | 120,6 (3) | C(7B)—C(8B)—C(9B) | 120,7 (2) |
| C(3A)—C(9A)—C(8A) | 101,4 (2) | C(3B)—C(9B)—C(8B) | 101,2 (2) |
| C(4A)—C(9A)—C(8A) | 121,6 (2) | C(4B)—C(9B)—C(8B) | 121,2 (2) |
| C(3A)—N(10A)—O(11A) | 118,1 (2) | C(3B)—N(10B)—O(11B) | 118,4 (2) |
| C(3A)—N(10A)—O(12A) | 118,2 (2) | C(3B)—N(10B)—O(12B) | 117,8 (2) |
| O(11A)—N(10A)—O(12A) | 123,7 (2) | O(11B)—N(10B)—O(12B) | 123,7 (2) |
| C(5A)—N(13A)—O(14A) | 119,6 (2) | C(5B)—N(13B)—O(14B) | 119,4 (2) |
| C(5A)—N(13A)—O(15A) | 118,2 (2) | C(5B)—N(13B)—O(15B) | 118,6 (3) |
| O(14A)—N(13A)—O(15A) | 122,3 (3) | O(14B)—N(13B)—O(15B) | 122,1 (3) |
| C(17A)—N(16A)—C(21A) | 112,7 (3) | C(17B)—N(16B)—C(21B) | 111,8 (3) |
| N(16A)—C(17A)—C(18A) | 110,2 (3) | N(16B)—C(17B)—C(18B) | 111,7 (3) |
| C(17A)—C(18A)—C(19A) | 111,7 (4) | C(17B)—C(18B)—C(19B) | 110,6 (4) |
| C(18A)—C(19A)—C(20A) | 109,2 (4) | C(18B)—C(19B)—C(20B) | 109,3 (4) |
| C(19A)—C(20A)—C(21A) | 110,4 (4) | C(19B)—C(20B)—C(21B) | 111,8 (4) |
| N(16A)—C(21A)—C(20A) | 110,3 (3) | N(16B)—C(21B)—C(20B) | 109,7 (3) |

Tabelle 3. Wasserstoff-Bindung Geometrie (Å , $^\circ$)

| D—H...A | D—H | H...A | D...A | D—H...A |
|------------------|----------|----------|-----------|---------|
| N16A—H162A...N2A | 0,93 (3) | 2,20 (3) | 2,996 (3) | 144 (2) |
| N16A—H161A...N1B | 1,00 (3) | 1,89 (3) | 2,876 (3) | 168 (3) |
| N16B—H161B...N1A | 0,83 (3) | 2,07 (3) | 2,885 (4) | 169 (3) |
| N16B—H162B...N2B | 1,08 (4) | 1,98 (4) | 2,974 (3) | 151 (3) |

Bei Datenreduktion wurde die Lorentz- und die Polarisationskorrektur durchgeführt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms *MULTAN80* (Main *et al.*, 1980) gelöst. Die Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, wobei die *full-matrix least-squares* Methode und das Programm *SHELX76* (Sheldrick, 1976) verwendet wurde. Die Wasserstoff-Atome wurden aus Differenz-Fourier-Synthese ermittelt und isotrop

verfeinert. Die Zeichnungen wurden anhand der Programme *PLUTO* (Motherwell & Clegg, 1978) und *ORTEPII* (Johnson, 1976) angefertigt.

Die Listen der Strukturparameter, anisotropen Verschiebungsparameter, H-Atom Koordinaten, und vollständigen geometrischen Daten sind bei der IUCr (Aktenzeichen: SH1093) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Literatur

- Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
 Gzella, A. (1993). Doktorarbeit, Medizinische Karol-Marcinkowski-Akademie Poznań, Polen, und dort zitierte Literatur.
 Gzella, A. & Wrzeciono, U. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 2107–2109.
 Gzella, A. & Wrzeciono, U. (1991a). *Acta Cryst.* **C47**, 599–602.
 Gzella, A. & Wrzeciono, U. (1991b). *Acta Cryst.* **C47**, 980–982.
 Gzella, A. & Wrzeciono, U. (1995). *Acta Cryst.* **C51**. Im Druck.
 Gzella, A., Wrzeciono, U. & Borowiak, T. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 644–647.
 Gzella, A., Wrzeciono, U. & Łukaszewski, Z. (1994). *Pharmazie*, **49**, 319–322.
 Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.
 Main, P., Fiske, S. J., Hull, S. E., Lessinger, L., Germain, G., Declercq, J.-P. & Woolfson, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, England, und Louvain, Belgien.
 Motherwell, W. D. S. & Clegg, W. (1978). *PLUTO. Program for Plotting Molecular and Crystal Structures*. Univ. Cambridge, England.
 Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. Cambridge, England.
 Wrzeciono, U. & Linkowska, E. (1980). *Pharmazie*, **35**, 593–596.

Acta Cryst. (1995). **C51**, 487–489

A 1:1 Adduct of 4,6-Dimethylpyrimidine-2(1H)-thione and Thiourea

SHYAMAL SETH

Department of Physics, X-ray Laboratory,
 Presidency College, College Street,
 Calcutta 700 073, West Bengal, India

H. SUR

Department of Physics, B. N. Mahavidyalaya,
 Itachuna, Hooghly 712 147, West Bengal, India

(Received 17 January 1994; accepted 8 August 1994)

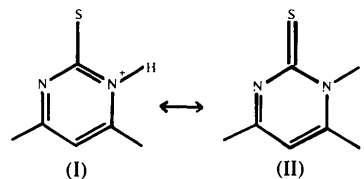
Abstract

In the 1:1 molecular adduct of 4,6-dimethylpyrimidine-2(1H)-thione and thiourea, $C_6H_8N_2S \cdot CH_4N_2S$, the pyrimidine ring is planar to within $0.037(5) \text{ \AA}$ and is

protonated at the N atom rather than at the S atom. It is linked to two other thiourea molecules by $N \cdots H-N$ and $S \cdots H-N$ hydrogen bonds. Each thiourea molecule couples with two adjacent thiourea molecules through hydrogen bonds, thereby forming a polymeric chain extending along the *c* axis.

Comment

The 4,6-dimethylpyrimidine-2(1H)-thione (dtm) molecule displays bond lengths and angles close to expected values and is almost planar [maximum deviation: C(6) $0.037(5) \text{ \AA}$]. The pyrimidine ring itself is planar to within $\pm 0.012(3) \text{ \AA}$ and its geometry is similar to that found in both thiocytosine (Furberg & Jensen, 1970) and metal complexes (Seth, 1994; Cartwright, Langguth & Skapski, 1979; Cotton, Niswander & Sekutowski, 1979), with the exception of the C(1)—N(1)—C(2) angle [$124.0(2)^\circ$]. The ring is protonated at N(1) and seems to have significant contributions from both resonance structures (I) and (II) (see below). The S(1) atom is coplanar with the pyrimidine ring, as indicated by the torsion angle C(2)—N(1)—C(1)—S(1) of $179.4(2)^\circ$. The C(1)—S(1) bond length [$1.685(3) \text{ \AA}$] is at the lower end of the range reported for other thio-substituted structures (Saenger & Suck, 1971) and may be compared with the value of 1.677 \AA in thiouridine (Hawkinson, 1977).



The thiourea (tu) molecule, excluding the amido H atoms, is planar to within $0.004(3) \text{ \AA}$. It has normal configuration and dimensions (see, e.g., Mak & Lau, 1978; Truter, 1967; Elcombe & Taylor, 1968). The dihedral angle between the dtm and tu molecular planes is $145.1(1)^\circ$.

The dtm molecule is linked to two tu molecules by $N(2) \cdots H(42)-N(4)$, $N(1)-H(1) \cdots S(2)(x, y+1, z)$ and $S(1) \cdots H(31)-N(3)$ hydrogen bonds (Fig. 2 and Table 2). The tu molecules are held together by pairs of equivalent $N(4)-H(41) \cdots S(2)(-x, -y-1, 1-z)$ and $N(3)-H(32) \cdots S(2)(1-x, -y-1, 2-z)$ interactions (Table 2). Thus, each tu molecule, besides being hydrogen bonded to two dtm molecules, couples with two adjacent centrosymmetrically related tu molecules forming a polymeric chain extending along the *c* axis. All four amido H atoms take part in hydrogen bonding, as was also observed in orthorhombic thiourea (Truter, 1967). The network of $N-H \cdots N$ and $N-H \cdots S$ hydrogen bonds connects the two molecular components of the adduct into corrugated layers elongated along the *c* axis. Thus,