

Structure Cristalline de l'Oxindigo

PAR HÉLÈNE PANDRAUD*

Laboratoire de Chimie Cristallographique du C. N. R. S., I, rue Victor Cousin, Paris, France

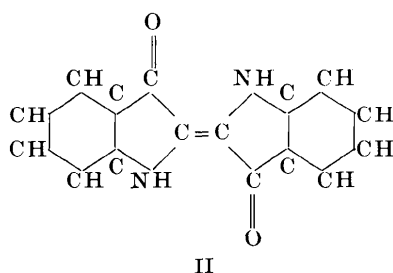
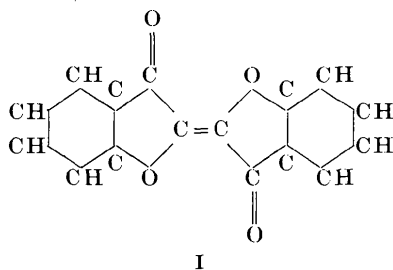
(Reçu le 7 mars 1962)

Oxindigo crystallizes in monoclinic system, space group $P2_1/c$, with the following cell dimensions:

$$a = 6.63, b = 4.82, c = 18.60, \beta = 103^\circ; Z = 2.$$

The molecule is in *trans* configuration. The structure, found by interpretation of the Patterson function, has been refined in three dimensions by least squares method on I.B.M. 704. There is evidence of an electron transfer from the oxygen atom of the heterocycle to the keto-group. In first approximation, the molecule is planar, but slight distortions of the five membered rings reduce the conjugation between the active groups.

La molécule d'oxindigo (I) se déduit de celle d'indigo (II) en remplaçant chaque groupe imine par un atome d'oxygène. Ce composé se rattache donc à la série de l'indigo et de ses homologues parmi lesquels, indépendamment de l'indigo lui-même, nous avons déjà étudié le sélénindigo et le thioindigo (H. von Eller-Pandraud, 1955).



L'oxindigo se sublime à l'air vers 260 °C. sans décomposition appréciable. Les cristaux ainsi obtenus ont la forme de fines aiguilles prismatiques jaune pâle qui n'atteignent pas 8.10^{-2} millimètre d'épaisseur. Leur extinction entre nicols croisés est parallèle à la direction d'allongement.

La maille monoclinique a les dimensions suivantes:

$$a = 6,63 \pm 0,02, b = 4,82 \pm 0,02, c = 18,60 \pm 0,03 \text{ \AA}; \\ \beta = 103^\circ \pm 30'; V = 579 \text{ \AA}^3.$$

* Adresse actuelle: Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Minérale I, 8 rue Cuvier, Paris 5^e.

Le groupe spatial $P2_1/c$ est caractérisé sans ambiguïté par les extinctions systématiques:

$$h0l \text{ absent pour } l = 2n+1 \\ 0k0 \text{ absent pour } k = 2n+1.$$

L'hypothèse de deux molécules d'oxindigo dans la maille conduit à la densité théorique de 1,52 expérimentalement contrôlée. Ceci suppose que chaque molécule d'oxindigo possède la symétrie d'un centre d'inversion, donc se trouve en configuration *trans*.

Les 1.100 intensités, diffractées par le cristal tournant autour de la direction d'allongement (**b**), ont été enregistrées sur goniomètre de Weissenberg, pour la radiation Cu $K\alpha$, selon la technique des films multiples (jusqu'à 7 pour une même strate). Mesurées photométriquement à l'aide d'un microdensitomètre, elles ont subi les corrections de déformation inhérentes à la méthode d'enregistrement, de Lorentz et de polarisation. La faible section des cristaux utilisés n'a donné lieu à aucune correction d'absorption. Au stade des sections de densité électronique, on a déterminé le coefficient de température moyen de la molécule ainsi que le facteur de remise à l'échelle absolue de chaque strate, considérée isolément, à l'aide des courbes $(F_o/F_c) = \psi(\sin^2 \theta)$. Aucune correction d'extinction secondaire n'a été faite. Cependant, afin de minimiser l'erreur qui en aurait découlé lors du raffinement, les intensités supérieures à 500 e^2 ont été affectées d'un poids égal à 500/I.

L'oxindigo n'est pas isomorphe du thioindigo qui pourtant n'en diffère que par le remplacement de l'atome d'oxygène de l'hétérocycle par un atome de soufre. La recherche de la structure du premier composé a donc été menée de façon indépendante, en premier lieu sur la projection orthogonale au court paramètre de 4,82 Å. On a écarté d'emblée les hypothèses qui impliquaient des superpositions d'atomes et les autres hypothèses étaient testées sur la projection de Patterson ZOX où l'on devait retrouver les

maxima relativement plus intenses correspondant à des distances oxygène-oxygène ou oxygène-carbone. On a ainsi abouti à la projection de densité électronique ZOX obtenue à l'état définitif après plusieurs cycles de convergence (Fig. 1).

Afin d'exploiter à son tour la projection YOZ , nous avons admis l'hypothèse émise par la stéréochimie d'une configuration plane de la molécule d'oxindigo. L'équation du plan moléculaire moyen a donc été calculée par la méthode des moindres carrés en utilisant les coordonnées X et Z précédemment obtenues ainsi que les longueurs théoriques de liaisons proposées par A. & B. Pullmann (1952). On a pu en déduire la coordonnée Y de chaque atome que des calculs successifs de densité électronique en projection sur YOZ sont venu préciser (Fig. 2). Pour les atomes C_1 , C_2 , O_1 et O_2 , mal résolus, le calcul de deux sections aux cotes $X/a=0.038$ et $X/a=0.20$ a été nécessaire (Fig. 3(a) et 3(b)).

Les coordonnées obtenues à ce stade ont été intro-

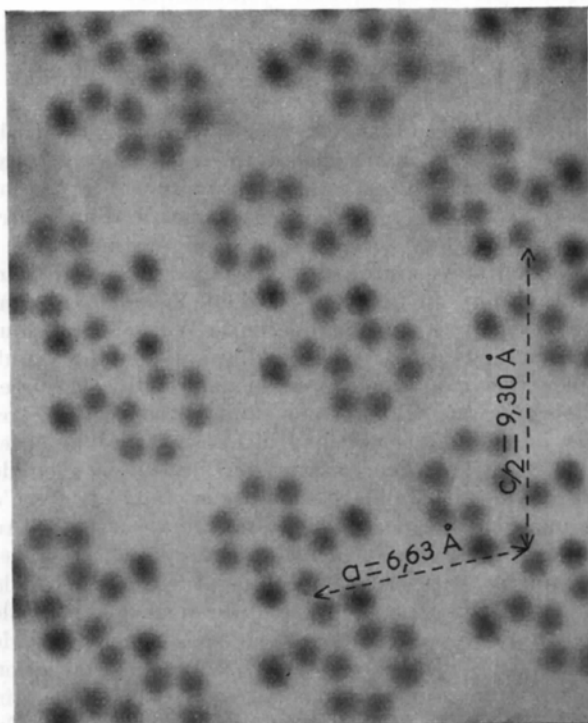


Fig. 1. Projection de densité électronique ZOX .

duites dans un raffinement tridimensionnel effectué sur ordinateur IBM 704 par la méthode des moindres carrés avec introduction des termes diagonaux et intratomiques de la matrice (programmation NYXR2). Le raffinement a porté sur les coordonnées atomiques, sur le coefficient de température de chaque atome supposé isotrope et sur le facteur de remise à l'échelle absolue des facteurs de structure indépendamment pour les différentes valeurs de l'indice k . Après six

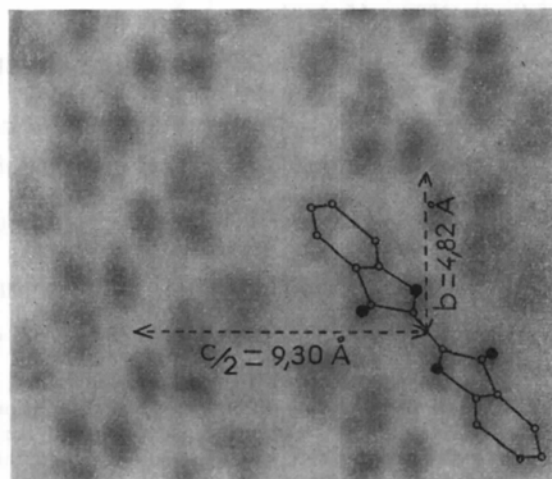


Fig. 2. Projection de densité électronique YOZ .

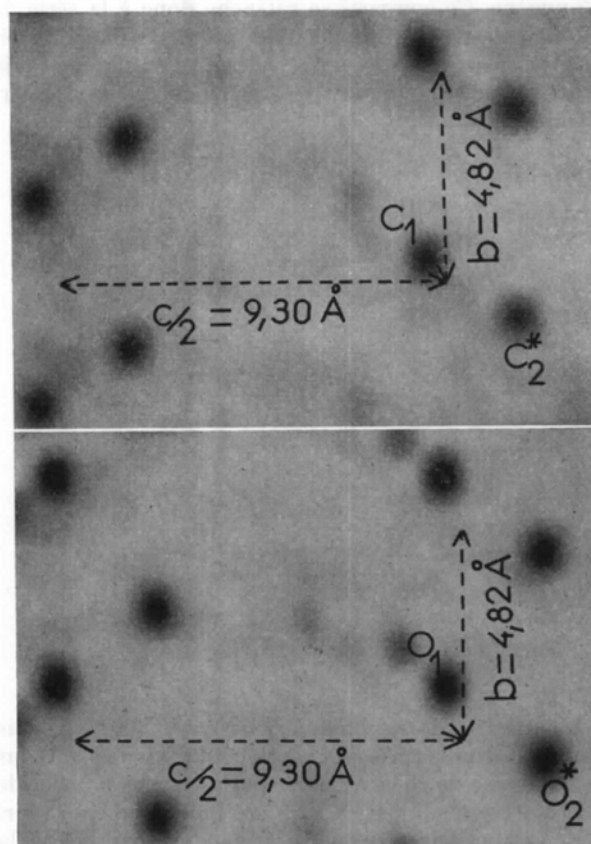


Fig. 3. (a) Section de densité électronique calculée à la cote $X/a=0.038$. En plus des atomes C_1 et C_2^* , apparaissent des résidus de densité électronique attribuables à d'autres atomes voisins du plan de la section, en particulier à C_3 . (b) Section de densité électronique calculée à la cote $X/a=0.20$. Les atomes C_4 , C_5 , et C_8 , voisins du plan de la section apparaissent faiblement.

Tableau 1

h	k	l	F _c	F _o	h	k	l	F _c	F _o
0	0	2	+ 42.9	30.2	2	0	20	+ 2.0	2.1
	4		- 44.3	35.2					
	6		- 3.2	4.5	3	0	2	- 16.8	19.4
	8		+ 8.1	7.6		4		+ 20.7	23.5
10			+ 34.9	31.2		6		+ 9.1	10.3
12			+ 2.5	4.3		8		- 11.7	12.2
14			- 8.6	8.5	10			- 4.2	4.3
16			- 8.8	9.5	12			- 0.2	n.o.
18			- 9.0	9.4	14			+ 6.1	6.4
20			- 3.0	3.2	16			+ 2.1	2.8
22			- 2.7	2.7	18			- 1.8	2.3
1	0	0	+ 44.3	34.7	4	0	2	+ 16.5	17.3
2			- 17.9	14.1		4		+ 12.6	15.0
3			- 17.2	16.6		6		- 4.3	5.7
4			+ 9.2	12.3		8		+ 0.8	3.1
5			+ 8.6	10.6	10			- 4.1	5.3
6			- 7.5	10.2	12			+ 3.4	4.5
7			+ 2.7	2.8	14			+ 8.1	9.9
8			- 1.3	1.9	16			- 3.3	3.8
1	0	2	- 13.1	15.8	5	0	2	+ 7.8	8.5
	4		+ 12.4	15.7		4		- 4.8	5.9
	6		- 34.9	33.5		6		- 3.9	5.1
	8		- 2.1	2.4		8		+ 0.2	n.o.
	10		+ 7.8	9.6	10			- 0.5	n.o.
	12		- 13.6	16.2	12			+ 3.0	4.0
	14		- 10.6	10.9	14			- 5.3	6.0
	16		- 7.8	8.9	6	0	2	+ 8.2	10.7
	18		- 7.3	7.3		4		- 0.8	n.o.
	20		- 3.5	3.5		6		- 2.6	4.9
2	0	2	+ 11.8	12.9		8		- 6.0	7.7
	4		- 2.6	3.7		10		- 3.4	5.2
	6		- 11.3	12.6		12		- 2.2	3.1
	8		- 17.0	19.1	7	0	2	+ 1.9	2.7
	10		- 16.6	18.4		4		- 0.2	n.o.
	12		+ 1.6	n.o.		6		- 3.6	4.6
	14		+ 3.4	3.2		8		- 6.0	6.0
	16		- 5.9	6.5					
	18		- 6.9	7.1					

h	k	l	F _c	F _o	h	k	l	F _c	F _o
1	0	2	+ 80.0	60.3	5	0	2	+ 21.8	21.3
	4		- 1.9	n.o.		4		+ 7.6	6.4
	6		+ 45.2	38.1		6		+ 1.4	n.o.
	8		+ 24.7	24.5		8		+ 17.4	17.0
	10		+ 14.0	16.4	10			+ 7.3	11.3
	12		- 0.3	n.o.	12			+ 10.0	9.6
	14		- 1.4	n.o.	14			+ 3.6	n.o.
	16		+ 20.1	16.8	16			- 7.0	7.0
	18		- 1.9	n.o.	18			- 0.6	n.o.
	20		- 8.6	7.7	20			+ 3.6	3.6
2	0	2	- 20.2	19.2	6	0	2	- 15.7	18.5
	4		- 24.5	24.4		4		+ 12.3	14.9
	6		+ 24.4	24.9		6		+ 12.7	16.3
	8		+ 28.7	24.3		8		+ 15.8	19.2
	10		- 1.7	2.9	10			+ 7.6	9.7
	12		+ 13.1	10.9	12			- 6.2	8.0
	14		- 12.5	9.4	14			+ 5.0	5.4
	16		- 2.7	3.7	16			+ 7.1	8.2
	18		+ 13.9	14.6	18			+ 6.5	6.5
3	0	2	+ 18.4	16.4	7	0	2	- 13.8	17.4
	4		+ 1.5	5.5		4		- 8.0	9.7
	6		- 37.3	33.8		6		+ 6.8	9.6
	8		- 7.1	7.5		8		+ 4.0	5.0
	10		+ 3.8	4.8	10			+ 5.1	5.2
	12		+ 6.2	7.5	12			- 0.7	n.o.
	14		+ 1.4	n.o.	14			+ 2.3	3.4
	16		- 20.4	20.5	16			+ 0.4	1.9
	18		- 6.3	5.9	8	0	8	- 2.8	4.8
	20		+ 3.3	3.3		10		- 1.9	2.9
	22		+ 3.0	2.2					
4	0	2	+ 15.4	17.8	0	1	2	- 17.0	12.3
	4		+ 6.8	8.8		3		+ 27.1	25.2
	6		- 7.1	8.3		4		- 65.2	53.7
	8		- 9.3	10.3		5		+ 7.2	8.5
	10		+ 16.4	13.9		6		+ 7.9	9.6
	12		+ 9.9	7.9		7		+ 14.5	17.0
	14		- 13.9	12.5		8		- 3.2	2.9
	16		- 14.7	14.1		9		+ 5.8	4.4
	18		- 2.5	n.o.		10		- 20.7	19.7
	20		+ 1.0	n.o.		11		- 7.3	7.0
	22		- 5.5	4.4		12		- 14.3	13.0
						13		- 2.9	2.9
						14		6 8.3	7.6

cycles de raffinement la convergence était obtenue sur chacune de ces grandeurs. L'erreur quadratique moyenne sur l'observation est de 1,5 électron. Par les formules de Booth, on en déduit l'erreur moyenne sur les positions atomiques; dans le cas le plus défavorable d'un atome de carbone, on a :

$$\sigma(X) = \sigma(Y) = \sigma(Z) = 0.006 \text{ \AA}, \quad \sigma(r) = 0.01 \text{ \AA};$$

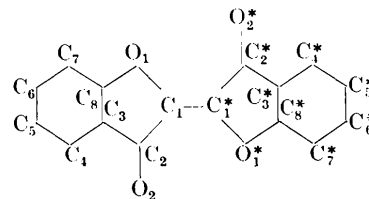
$$\sigma(X/a) = 0.0009; \quad \sigma(Y/b) = 0.0012; \quad \sigma(Z/c) = 0.0003.$$

Nous verrons par la suite que ces valeurs sont surestimées et doivent être prises comme borne supérieure d'erreur.

Le programme NYXR2 ne prévoit pas le raffinement des atomes d'hydrogène aussi n'ont-ils pas été introduits dans les calculs finaux consignés dans le Tableau 1. Ces atomes apparaissent nettement en tant qu'aberrations de densité électronique sur les séries différence,

mais nous avons abandonné leur recherche plus poussée pour laquelle le calcul de sections aurait été nécessaire. Leur rôle est en effet secondaire dans cette structure où aucun d'eux ne participe à une liaison hydrogène.

Les coordonnées définitives des atomes de carbone et d'oxygène sont rapportées dans le Tableau 2 où l'on a adopté les conventions suivantes de numérotage :



En ce qui concerne l'agitation thermique des atomes, le coefficient moyen de départ était de 3,4 Å². Le

Tableau 1 (cont.)

h	k	l	F _c	F _o	h	k	l	F _c	F _o	h	k	l	F _c	F _o	h	k	l	F _c	F _o		
0	I	I5	- 6.8	7.3	2	I	8	+ 4.9	5.2	4	I	I4	- 2.9	4.4	$\bar{1}$	I	I8	- 0.1	n.o.		
		I6	- 3.2	3.7			9	- 7.5	7.2								I9	+ 0.9	n.o.		
		I7	- 1.2	n.o.			10	+ 4.8	4.2	5	I	I	+ 5.0	5.7			20	- 7.3	7.3		
		I8	- 7.1	7.5			11	+ 5.3	6.1			2	- 6.2	7.0	$\bar{2}$	I	I	- 12.9	15.6		
		I9	+ 3.7	3.6			12	+ 3.3	2.3			3	+ 8.8	n.o.			2	+ 17.4	18.5		
		20	+ 0.7	n.o.			13	+ 1.8	n.o.			4	- 7.2	10.5			3	+ 12.2	12.0		
		21	- 2.0	2.3			14	+ 3.4	5.2			5	+ 1.5	n.o.			4	+ 18.5	18.8		
I	I	0	+ 10.9	13.9			15	- 5.2	5.7			6	- 8.5	10.9			5	+ 30.2	26.5		
2			- 23.1	22.8			16	+ 1.3	n.o.			7	- 2.9	4.0			6	+ 6.2	5.8		
3			+ 19.2	17.9			17	- 1.4	n.o.			8	- 0.3	n.o.			7	- 3.2	n.o.		
4			- 1.1	n.o.			18	+ 2.4	2.4			9	- 2.9	4.6			8	+ 22.3	20.9		
5			+ 1.6	n.o.	3	I	I	+ 13.3	13.3			10	- 2.2	3.8			9	- 8.8	9.6		
6			- 4.8	6.5			2	+ 14.9	14.8			11	- 3.7	5.1			10	+ 1.1	n.o.		
7			+ 4.0	4.3			3	- 2.0	n.o.			12	- 1.8	2.7			11	- 4.2	2.4		
8			+ 3.7	3.0			4	- 2.5	3.6			13	- 1.6	2.2			12	+ 1.0	n.o.		
I	I	I	+ 57.6	55.3			5	+ 1.1	n.o.	6	I	I	+ 3.6	4.7			13	+ 12.5	10.0		
		2	- 88.7	75.2			6	+ 1.4	2.8			2	- 2.1	3.0			14	+ 12.3	10.1		
		3	+ 54.2	51.9			7	- 2.7	3.8			3	- 0.6	n.o.			15	+ 10.3	11.2		
		4	- 38.6	35.4			8	- 3.0	3.1			4	- 6.2	7.5			16	- 5.5	5.1		
		5	- 16.6	19.7			9	- 3.5	3.9			5	- 4.6	6.5			17	- 9.8	9.1		
		6	- 2.5	3.8			10	+ 7.7	7.3			6	- 4.9	6.7			18	+ 1.8	n.o.		
		7	- 20.6	19.6			11	+ 3.3	4.3			7	- 4.2	5.5			19	- 8.4	7.3		
		8	- 8.4	9.0			12	+ 11.4	13.9			7	I	I	- 5.1	5.9	20	+ 2.5	2.8		
		9	- 5.9	7.9			13	- 2.0	n.o.			2	+ 4.1	5.4			21	- 1.0	n.o.		
		10	+ 3.4	3.4			14	- 2.8	3.3			3	- 0.8	n.o.			22	- 2.1	2.2		
		11	+ 8.6	8.4			15	- 2.7	3.5			4	- 3.7	4.4			$\bar{3}$	I	I	- 0.6	n.o.
		12	- 8.3	8.1			16	- 3.7	3.5			$\bar{1}$	I	I	- 17.8	17.7			2	- 10.4	11.9
		13	+ 4.7	4.9			17	- 1.3	n.o.			2	- 10.3	11.6			3	+ 4.5	7.5		
		14	- 9.4	8.4			18	- 0.5	n.o.			3	- 13.7	12.1			4	+ 0.8	n.o.		
		15	- 8.6	8.0			19	- 2.5	1.6			4	+ 12.6	10.8			5	+ 24.1	23.4		
		16	- 2.2	n.o.	4	I	I	+ 2.1	2.5			5	- 7.3	8.8			6	- 0.1	n.o.		
		17	- 3.1	3.3			2	- 3.6	5.2			6	+ 21.3	20.3			7	+ 3.2	4.2		
		18	+ 5.6	5.3			3	- 11.4	11.1			7	+ 16.1	13.2			8	+ 2.9	1.9		
		19	+ 0.4	n.o.			4	+ 3.7	4.3			8	+ 14.2	11.6			9	- 1.3	4.0		
		20	+ 5.1	4.6			5	+ 1.1	n.o.			9	+ 24.3	22.3			10	+ 15.2	14.2		
2	I	I	+ 28.1	26.5			6	- 4.0	4.0			10	- 16.0	13.4			11	- 2.6	2.5		
		2	+ 6.3	9.2			7	+ 5.1	5.7			11	- 0.6	n.o.			12	- 13.8	10.4		
		3	+ 14.3	14.0			8	- 3.3	3.8			12	- 4.5	5.2			13	- 0.5	n.o.		
		4	+ 4.7	5.9			9	+ 2.3	n.o.			13	- 1.9	n.o.			14	- 6.1	4.9		
		5	- 6.4	6.8			10	+ 5.0	6.5			14	- 9.5	7.6			15	+ 7.5	8.2		
		6	- 16.4	15.7			11	- 3.9	5.0			15	- 5.8	5.4			16	+ 11.1	10.6		
		7	- 7.0	6.9			12	- 4.1	6.0			16	- 2.4	n.o.			17	- 2.5	n.o.		
							13	- 7.0	8.6			17	- 8.7	3.6			18	+ 6.2	5.5		
																	19	- 3.7	3.9		

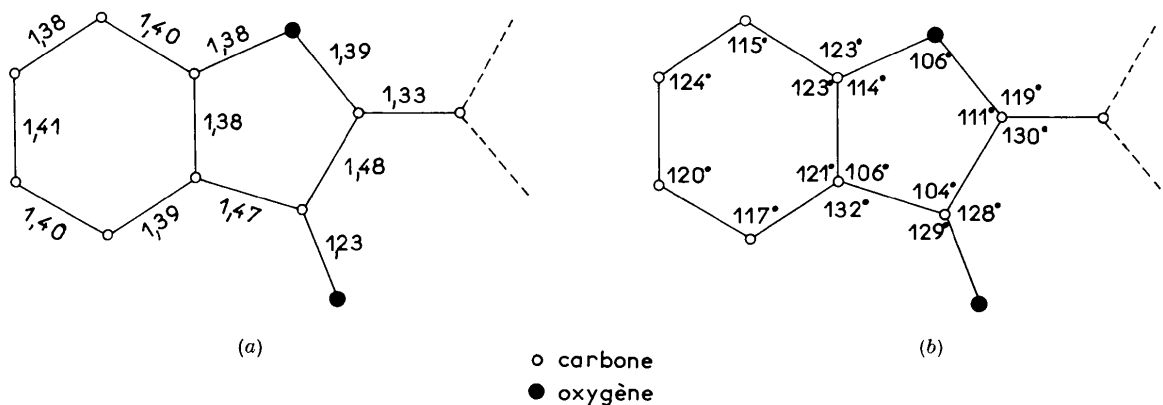


Fig. 5. (a) Distances interatomiques exprimées en Ångströms. (b) Angles de valence.

Tableau I (cont.)

h	k	l	F _c	F _o	h	k	l	F _c	F _o	h	k	l	F _c	F _o
3	I	20	+ 4.1	3.7	6	I	I	+ 8.8	10.4	I	2	I7	+ 0.5	n.o.
4	I	I	+ 12.2	13.1	2			- 1.6	n.o.	18			- 0.0	n.o.
2			- 10.2	10.9	3			+ 1.6	n.o.	19			+ 0.5	n.o.
3			+ 1.3	2.6	4			+ 11.8	15.6	20			+ 3.0	3.2
4			- 29.2	28.3	5			- 7.6	10.7	2	2	I	+ 10.9	11.3
5			+ 7.3	7.3	6			+ 14.7	17.5	2			- 6.5	7.7
6			- 8.0	7.5	7			+ 3.1	4.7	3			- 15.6	15.2
7			+ 2.4	3.3	8			- 3.2	3.9	4			+ 32.9	34.4
8			+ 4.3	4.4	9			+ 6.8	8.4	5			- 35.6	32.1
9			+ 5.4	5.4	10			+ 0.0	n.o.	6			+ 10.7	10.7
10			- 5.3	4.5	11			+ 6.9	6.6	7			- 1.9	n.o.
11			+ 9.5	9.8	12			- 2.4	n.o.	8			+ 4.5	3.4
12			- 7.2	7.9	13			+ 1.0	n.o.	9			+ 15.6	15.1
13			- 4.5	n.o.	14			- 1.9	n.o.	10			+ 6.7	7.9
14			- 16.5	15.3	15			- 2.1	n.o.	11			+ 1.8	3.0
15			- 1.8	n.o.	16			+ 0.3	n.o.	12			- 6.6	6.6
16			- 4.4	3.8	17			+ 3.1	4.0	13			- 5.8	6.1
17			- 0.1	n.o.	7	I	I	- 0.4	n.o.	14			+ 0.5	n.o.
18			+ 5.5	4.8	2			+ 5.8	8.0	15			- 6.7	6.3
19			- 2.0	n.o.	3			+ 4.6	4.8	16			+ 0.4	n.o.
20			+ 3.0	2.7	4			+ 4.7	5.7	17			- 0.7	n.o.
21			+ 2.2	2.4	5			+ 3.0	4.4	18			- 0.2	n.o.
5	I	I	+ 7.7	8.0	6			+ 6.9	7.4	19			+ 3.1	2.5
2			+ 1.8	n.o.	7			+ 3.5	5.1	I	2	0	+ 11.4	13.0
3			- 10.7	9.7	8			+ 0.5	n.o.	2			+ 5.5	8.9
4			+ 9.3	8.5	9			- 1.5	n.o.	3			- 3.5	4.5
5			- 5.4	6.1	10			- 0.7	n.o.	4			- 9.0	10.0
6			- 7.2	6.7	11			- 2.1	4.0	5			- 4.5	5.6
7			+ 13.6	14.5	12			+ 4.0	5.7	I	2	I	+ 11.2	10.3
8			- 0.0	n.o.	13			+ 2.9	3.1	2			- 11.0	13.7
9			+ 13.6	14.6	14			+ 2.6	2.8	3			- 9.1	6.5
10			- 6.7	9.1	15			+ 2.6	2.8	4			- 7.4	8.0
11			+ 6.2	8.1	8	I	I	- 2.9	2.8	5			- 27.9	24.6
12			- 14.8	14.7	2			- 2.2	2.2	6			+ 24.9	22.9
13			- 7.7	6.9	3			+ 1.7	2.0	7			- 11.6	12.4
14			- 3.3	3.5	4			+ 1.6	n.o.	8			+ 7.5	8.7
15			- 4.2	4.5	5			+ 0.8	n.o.	9			+ 7.1	6.2
16			- 1.2	n.o.	6			+ 1.3	n.o.	10			+ 6.4	6.1
17			+ 5.0	5.6	7			+ 1.8	2.1	11			- 2.8	2.5
18			- 3.3	3.4	8			- 0.1	n.o.	12			+ 1.2	2.6
19			+ 0.2	n.o.	9			+ 3.0	3.1	13			- 4.6	3.9
20			- 6.5	5.3						14			+ 1.8	n.o.
										15			- 1.1	n.o.
										16			+ 3.9	4.7

La normale à ce plan fait un angle de 64,4° avec *a*, 45,6° avec *b* et 49,1° avec *c*. Les distances des différents atomes à ce plan sont données par la Fig. 6. La moyenne quadratique des écarts, pour les atomes intervenus dans la définition du plan, est de 0,002 Å. Cette moyenne peut servir à estimer l'erreur sur la position des atomes et l'on voit que sa valeur est nettement inférieure à l'écart-type donné par le calcul d'erreur usuel. Nous prenons donc la valeur de 0,01 Å comme borne supérieure de l'erreur sur les positions atomiques. Les atomes C₁ et C₂ s'écartent franchement du plan moyen ainsi que l'atome d'oxygène O₂. Le cycle pentagonal subit donc des distorsions de manière à éloigner les atomes d'oxygène qui se font face dans une même molécule. Ces distorsions ont également pour effet d'éloigner l'une de l'autre les deux moitiés centrosymétriques de la molécule dont les plans

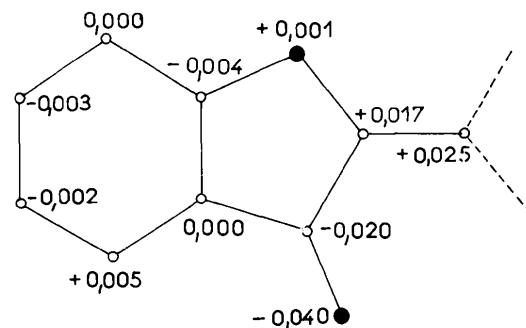


Fig. 6. Distances des atomes au plan moyen déterminé par C₃, C₄, C₅, C₆, C₇, C₈ et O₁ (valeurs exprimées en Ångströms).

parallèles sont à 0,04 Å l'un de l'autre. Cependant, le groupe chromophorique

contact dans les autres directions est de 3,47 Å entre un groupe CH benzénique et l'oxygène cétonique de la molécule translatée de la première.

Nous réservons pour une publication ultérieure la comparaison entre l'indigo, l'oxindigo et le thioindigo.

Nous tenons à remercier ici Mademoiselle C. Stora qui dirige le laboratoire de Chimie Cristallographique du C.N.R.S. où ce travail a été entrepris; le Prof. W. Lüttke de l'Université de Freiburg i. Br. qui a mis à notre disposition un échantillon d'oxindigo; l'Institut Européen de Calcul Scientifique patronné par I.B.M.-France (Place Vendôme, Paris) qui nous a gracieuse-

ment accordé le temps machine requis pour les calculs effectués sur ordinateur I.B.M. 704.

Bibliographie

- BEACH, J. Y. (1941). *J. Chem. Phys.* **9**, 54.
 ELLER, G. VON (1955). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **78**, 275.
 ELLER-PANDRAUD, H. VON (1955). *Bull. Soc. Chim. Franç.* p. 1429.
 PASCARD-BILLY, C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 519.
 PULLMANN, A. & B. (1952). *Les Théories Electroniques de la Chimie Organique*. Paris: Masson et Cie, Editeurs.
 SHOMAKER, V. & PAULING, L. (1939). *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 1769.

Acta Cryst. (1962). **15**, 1139

The Crystal and Molecular Structure of *bis*-Thiosemicarbazidato-Nickel(II), (Red Crystals)

BY LUIGI CAVALCA, MARIO NARDELLI AND GIOVANNA FAVA

Structural Chemistry Laboratory, Institute of Chemistry, University of Parma, Italy

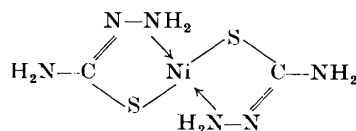
(Received 9 February 1962)

Crystals of red *bis*-thiosemicarbazidato-nickel(II), $\text{Ni}(\text{CH}_4\text{N}_3\text{S})_2$, are monoclinic, $P2_1/c$:

$$a = 7.68, b = 4.32, c = 12.23 \text{ \AA}, \beta = 93.8^\circ, Z = 2.$$

The structure has been determined by means of three-dimensional Fourier methods and refined by several cycles of Booth's differential synthesis.

The Ni atom coordinates *trans*-planarly two S and two N atoms at the distances: Ni-S = 2.155 ± 0.003 , Ni-N = 1.91 ± 0.01 Å. Bond distances indicate the following molecular configuration



The planes of the organic ligands are slightly tilted out of the coordination plane. No Ni-Ni bonding interaction is observed, nor does the Ni atom show any tendency to assume an octahedral coordination.

Introduction

bis-Thiosemicarbazidato-nickel(II), $\text{Ni}(\text{CH}_4\text{N}_3\text{S})_2$, can be obtained as a grey powder by direct mixing of the components in aqueous ammonia solution (Jensen & Rancke-Madsen, 1934) or as small, red-brown crystals by slow action of ammonia gas on the neutral aqueous solution of the components (Nardelli & Boldrini, 1961). The products formed by these two methods have the same chemical formula, but give different X-ray diffraction patterns.

The diamagnetic behaviour of both compounds indicates that the complex molecules are planar. It is probable that in these two forms the same complex molecular entities are present with different packings,

as the radial distribution function curves and the colours of their powders are very similar.

A complete X-ray structural analysis was possible only for the red crystals, since crystals of sufficient size for diffraction work could not be obtained from the grey powder.

Experimental

Red crystals of *bis*-thiosemicarbazidato-nickel(II) are very small monoclinic plates showing the three fundamental pinacoids. In polarized light the crystals exhibit pleochroism: observed normal to the plates, the colour is yellow when the electric vector is parallel to the longer edge, [010], and red when perpendicular.