

References

- ADDISON, C. C., LOGAN, N., WALLWORK, S. C. & GARNER, C. D. (1971). *Quart. Rev.* **25**, 289–322.
- BROWN, I. D. & DUNITZ, J. D. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 480–485.
- COLLINS, D. M. & HOARD, J. L. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3761–3771.
- CORBETT, M. & HOSKINS, B. F. (1967). *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 1530–1532.
- CORBETT, M. & HOSKINS, B. F. (1968). *Chem. Commun.* pp. 1602–1604.
- CORBETT, M. & HOSKINS, B. F. (1970). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **6**, 261–264.
- CROMER, D. T. & MANN, J. L. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
- HILTON, J. & WALLWORK, S. C. (1968). *Chem. Commun.* p. 871.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- ITO, M., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2187–2195.
- KONDRASHEV, D. (1962). *Sov. Phys. Cryst.* **6**, 413–418.
- NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- O'CONNOR, J. E., JANUSONIS, G. A. & COREY, E. R. (1968). *Chem. Commun.* pp. 445–446.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 756

Etude de la Conformation d'Aldéhydes Thiophéniques et Furanniques: Structure Cristalline du Formyl-2 Bromo-4 Furanne

PAR CLAUDE RICHE*

Laboratoire de Cristallogénie, 11 quai Saint Bernard, Tour 44, 75-Paris (5e), France

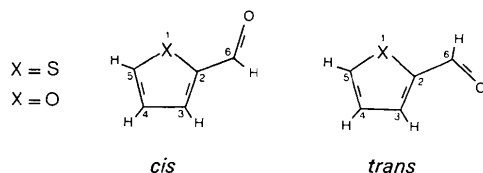
(Reçu le 25 septembre, accepté le 20 octobre 1972)

Crystal of 2-formyl-4-bromofuran are monoclinic with space group $P2_1/c$ and have eight molecules in the unit cell of dimensions $a = 9.48$, $b = 7.56$, $c = 16.10$ Å, $\beta = 92^\circ$. The structure has been determined by the heavy-atom method and refined by least-squares techniques on the base of three-dimensional photographic data with $R = 0.089$ for 1124 reflexions. The molecule is planar with the formyl group in the *cis* position. Two short distances $\text{Br} \cdots \text{O}$ of 3.06 Å show the existence of charge-transfer intermolecular contacts.

Introduction

L'étude en résonance magnétique nucléaire de la stéréospécificité des couplages entre protons séparés par cinq liaisons a fait l'objet de nombreuses études (Karabatsos & Vane, 1963; Sternhell, 1969). De tels couplages, dont l'existence est liée à une disposition *trans-trans* coplanaire des liaisons, ont été utilisés pour déterminer les conformations préférentielles d'aldéhydes aromatiques (Forsen & Akermark, 1963).

Les formyl-2 thiophène et formyl-2 furanne, aldéhydes hétérocycliques à caractère aromatique, qui, par suite de l'effet de conjugaison, possèdent deux conformations planes, *cis* ou *trans*, ont été particulièrement étudiés.



Dans une étude sur le furfural (formyl-2 furanne) en RMN à basse température, Dahlqvist & Forsen (1965)

ont attribué des constantes de couplage, entre le proton aldéhydique et les protons du cycles, en contradiction avec la règle du couplage stéréospécifique *trans-trans*. D'après ces auteurs, le furfural existerait, en solution, sous la forme d'un mélange des conformères *cis* et *trans* avec prépondérance de la conformation *trans*.

La connaissance exacte de la stéréospécificité des couplages dans les séries thiophéniques et furanniques était importante pour l'étude par RMN des aldéhydes substitués. Le problème a été repris par une étude simultanée en RMN à basse température (état liquide) et par la diffraction des rayons X (état solide) des formyl-2 bromo-4 thiophène et furanne. Il existe en effet une corrélation entre l'état d'équilibre conformationnel en phase liquide et la cristallisation du composé soumis à cet équilibre (Pethrick & Wyn-Jones, 1969): c'est en général le conformère le plus stable du point de vue thermodynamique qui cristallise (Mizushima, 1954; Sheppard, 1959).

Les formyl-2 bromo-4 thiophène et furanne ont été choisis parce qu'ils n'offrent en RMN qu'une seule possibilité de couplage: $J_{\text{CHO}-5}$ et parce que ces composés sont des solides cristallisés. *A priori*, l'introduction de l'atome de brome ne devrait pas avoir d'influence sur la libre rotation du groupement aldéhydique.

* Adresse actuelle: Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91 Gif-sur-Yvette, France.

L'analyse structurale, par les rayons X, a montré que les formyl-2 bromo-4 thiophène (Pascard-Billy, 1969) et furanne (Riche, 1969) présentent une structure plane avec le groupement aldéhyde en position *cis*. Cette conformation a été attribuée à la seule forme existant à l'état liquide du formyl-2 bromo-4 thiophène (mise en évidence par RMN) et au rotamère préférentiel du formyl-2 bromo-4 furanne (observé en RMN à basse température). D'après cette étude, il ressort qu'il

existe en série thiophénique et furannique comme en série aromatique une stéréospécificité des couplages lointains (Roques, Combrisson, Riche & Pascard-Billy, 1970). Ces conclusions ont été confirmées par une étude faite en RMN basse température par effet Overhauser sur le formyl-2 bromo-4 furanne (Combrisson, Roques, Rigny & Basselier, 1971).

C'est l'analyse détaillée du formyl-2 bromo-4 furanne qui est exposée dans le présent mémoire.

Tableau 1. Liste des facteurs de structure observés et calculés

h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c
0	0	2	2.4	3.2	7	0	14	41.6	-37.6	3	1	-13	22.5	-22.0	7	1	-6	28.7	-25.9	1	2	-2	3.9	-7.9
0	0	4	161.1	354.3	8	0	-14	11.8	-12.3	3	1	-11	15.1	-14.6	7	1	-4	31.0	-27.4	1	2	-1	37.0	-5.0
0	0	6	6.5	-3.3	8	0	-12	35.4	-32.2	3	1	-11	26.9	-24.9	7	1	-4	31.0	-27.4	1	2	0	4.0	44.2
0	0	8	129.8	191.4	8	0	-10	13.1	-37.0	3	1	-10	9.6	-5.7	7	1	-3	22.4	-21.5	1	2	0	14.1	-7.6
0	0	10	21.9	-8.4	8	0	-8	8.0	-4.0	3	1	-9	44.2	-47.7	7	1	-2	25.7	-24.6	1	2	2	6.4	20.8
0	0	12	109.7	104.0	8	0	-6	15.5	11.0	3	1	-9	34.5	31.9	7	1	-1	29.8	29.8	1	2	3	20.4	-17.0
0	0	14	28.0	-29.0	8	0	-4	28.0	-29.0	3	1	-8	11.4	-11.4	7	1	0	22.7	-22.7	1	2	4	9.1	-20.8
0	0	16	62.4	59.1	8	0	-2	14.2	-11.2	3	1	-6	12.4	-8.2	7	1	1	23.2	-19.7	1	2	5	25.6	-24.5
0	0	18	7.9	-7.9	8	0	0	7.9	-7.9	3	1	-4	6.4	-6.4	7	1	2	10.5	-10.5	1	2	6	5.8	-3.4
0	0	20	15.4	-15.4	8	0	2	18.5	-18.5	3	1	-4	69.4	66.8	7	1	3	20.5	-19.6	1	2	7	6.3	-4.1
0	0	22	24.4	21.5	8	0	4	17.9	-16.6	3	1	-3	97.4	100.5	7	1	4	10.5	-9.4	1	2	8	7.4	10.1
0	0	24	6.1	-6.1	8	0	6	8.0	-8.0	3	1	-2	32.8	-32.8	7	1	5	32.4	-32.4	1	2	9	9.1	-7.6
1	0	-14	32.3	29.1	8	0	8	14.6	-14.7	3	1	-1	33.2	-37.4	7	1	6	31.9	-32.3	1	2	10	7.9	-5.6
1	0	-12	23.6	-23.6	8	0	6	28.7	-28.7	3	1	1	61.7	-60.7	7	1	7	14.5	-13.7	1	2	11	9.1	-7.6
1	0	-10	94.2	90.1	8	0	4	11.7	12.0	3	1	3	81.9	80.5	7	1	8	24.9	23.9	1	2	12	24.7	27.6
1	0	-8	15.5	-14.3	8	0	2	17.4	-17.4	3	1	5	69.7	-69.0	7	1	9	26.5	-25.9	1	2	13	9.1	-7.6
1	0	-6	114.9	114.9	8	0	0	37.4	-34.2	3	1	7	61.2	-65.4	7	1	10	26.5	-25.3	1	2	14	9.2	-7.6
1	0	-4	44.3	-44.2	8	0	-2	8.3	-5.8	3	1	9	114.4	-119.9	7	1	11	11.4	-10.3	1	2	15	6.4	-5.0
1	0	-2	50.8	51.8	8	0	-4	19.5	-19.5	3	1	11	48.8	-46.6	7	1	12	15.9	-14.6	1	2	16	7.6	-5.6
1	0	0	14.0	-9.4	8	0	-6	8.0	-7.0	3	1	13	71.2	-74.0	7	1	13	10.7	-9.0	1	2	17	9.3	-7.6
1	0	2	6.5	-5.4	8	0	-8	19.0	-19.0	3	1	15	54.6	-54.6	7	1	14	9.6	-8.8	1	2	18	6.8	-4.0
1	0	4	17.0	-32.1	8	0	-10	9.0	9.1	3	1	17	75.7	80.9	7	1	15	12.6	-10.1	1	2	19	12.6	16.7
1	0	6	23.5	-24.1	8	0	-12	25.4	-21.6	3	1	19	67.2	-60.7	7	1	16	26.6	-24.3	1	2	20	9.5	8.7
1	0	8	8.0	-8.0	8	0	-14	16.2	15.4	3	1	21	10.9	10.4	7	1	17	11.4	-12.2	1	2	21	22.7	-76.3
1	0	10	20.0	-24.1	8	0	-16	62.8	76.0	3	1	23	42.2	-40.6	7	1	18	20.3	-18.0	1	2	22	15.9	9.4
1	0	12	24.0	-24.0	8	0	-18	8.3	-8.7	3	1	25	45.8	-46.0	7	1	19	26.7	-25.7	1	2	23	9.1	-10.1
1	0	14	13.0	-9.7	8	0	-20	50.7	44.2	3	1	27	31.5	-33.2	7	1	20	19.0	-17.1	1	2	24	30.7	-36.3
1	0	16	41.8	-35.4	8	0	-22	25.4	-25.1	3	1	29	69.2	-69.2	7	1	21	26.7	-25.2	1	2	25	59.0	61.0
1	0	18	52.2	-41.3	8	0	-24	66.1	65.9	3	1	31	17.7	-21.5	7	1	22	36.4	-36.9	1	2	26	11.3	-9.0
1	0	20	130.8	-114.0	8	0	-26	12.9	-12.4	3	1	33	13.4	-12.4	7	1	23	36.0	-36.6	1	2	27	10.1	-17.9
1	0	22	7.8	-7.8	8	0	-28	8.3	-11.1	3	1	35	18.2	-18.1	7	1	24	29.2	-29.9	1	2	28	10.1	-17.9
1	0	24	116.7	-102.9	8	0	-30	46.7	-45.0	3	1	37	11.7	-11.7	7	1	25	29.6	-29.7	1	2	29	11.4	-12.1
1	0	26	18.8	-20.0	8	0	-32	7.6	-7.4	3	1	39	31.6	-29.5	7	1	26	24.7	-24.7	1	2	30	34.3	-36.9
1	0	28	37.5	-37.5	8	0	-34	25.4	-21.6	3	1	41	11.7	-11.7	7	1	27	26.5	-25.3	1	2	31	20.7	-26.3
1	0	30	24.2	-24.2	8	0	-36	9.8	-8.7	3	1	43	69.4	-68.0	7	1	28	29.9	-29.0	1	2	32	42.9	-42.9
1	0	32	154.7	-200.5	8	0	-38	12.9	-12.4	3	1	45	73.5	-69.7	7	1	29	33.8	-31.8	1	2	33	52.5	-37.6
1	0	34	11.5	-11.5	8	0	-40	8.9	-8.9	3	1	47	11.1	-11.0	7	1	30	42.9	-42.9	1	2	34	11.9	-12.1
1	0	36	31.5	-31.5	8	0	-42	6.8	-6.1	3	1	49	33.9	-37.6	7	1	31	35.0	-34.3	1	2	35	62.7	-61.4
1	0	38	38.8	-38.8	8	0	-44	26.2	-26.2	3	1	51	62.8	-56.6	7	1	32	30.5	-29.6	1	2	36	140.0	-140.0
1	0	40	76.4	-54.9	8	0	-46	7.1	-6.3	3	1	53	119.7	-119.7	7	1	33	119.7	-119.7	1	2	37	12.6	-12.6
1	0	42	14.2	-14.2	8	0	-48	32.4	-30.4	3	1	55	59.2	-56.9	7	1	34	26.9	-26.9	1	2	38	23.0	-23.0
1	0	44	42.5	-36.2	8	0	-50	6.4	-5.2	3	1	57	17.5	-17.5	7	1	35	16.4	-15.5	1	2	39	14.2	-14.2
1	0	46	29.8	-29.8	8	0	-52	29.8	-29.8	3	1	59	11.2	-11.2	7	1	36	25.5	-23.3	1	2	40	21.3	-20.7
1	0	48	15.9	-15.3	8	0	-54	62.4	-61.1	3	1	61	73.5	-70.3	7	1	37	16.4	-15.5	1	2	41	14.2	-14.2
1	0	50	32.1	-24.1	8	0	-56	29.8	-29.8	3	1	63	11.1	-11.0	7	1	38	20.6	-20.7	1	2	42	21.3	-21.3
1	0	52	27.3	-23.8	8	0	-58	3.7	-3.7	3	1	65	71.0	-71.0	7	1	39	11.2	-11.0	1	2	43	11.9	-11.9
1	0	54	54.3	-44.9	8	0	-60	17.0	-16.5	3	1	67	69.1	-69.1	7	1	40	21.9	-21.1	1	2	44	91.5	-81.4
1	0	56	75.4	-75.4	8	0	-62	38.6	-38.6	3	1	69	10.2	-10.2	7	1	41	21.5	-20.4	1	2	45	20.6	-20.7
1	0	58	92.3	-75.9	8	0	-64	7.1	-6.2	3	1	71	60.1	-56.4	7	1	42	38.2	-36.2	1	2	46	20.6	-20.7
1	0	60	115.1	-115.1	8	0	-66	41.5	-42.7	3	1	73	14.2	-14.2	7	1	43	25.5	-24.6	1	2	47	40.1	-41.1
1	0	62	101.1	-115.6	8	0	-68	13.6	11.9	3	1	75	26.5	-28.0	7	1	44	26.5	-26.8	1	2	48	9.5	-10.2
1	0	64	95.0	-99.1	8	0	-70	99.1	-102.2	3	1	77	67.6	-69.7	7	1	45	28.5	-26.6	1	2	49	26.5	-26.6
1	0	66	14.4	-14.4	8	0	-72	20.1	-20.1	3	1	79	11.1	-11.1	7	1	46	48.6	-48.6	1	2	50	11.1	-11.1
1	0	68	4.0	-4.0	8	0	-74	57.8	-60.0	3	1	81	78.0	-78.7	7	1	47	24.1	-23.1	1	2	51	9.1	-8.7
1	0	70	126.2	-154.9	8	0	-76	9.6	-9.0	3	1	83	69.4	-66.1	7	1	48	24.4	-23.3	1	2	52	18.1	-17.9
1	0	72	4.7	-4.7	8	0	-78	11.2	-11.2	3	1	85	48.5	-45.2	7	1	49	24.4	-23.3	1	2	53	9.1	-8.7
1	0	74	61.7	-61.7	8	0	-80	38.6	-38.6	3	1	87	11.4	-11.4	7	1	50	39.2	-38.7	1	2	54	6.3	-6.3
1	0	76	40.6	-38.2	8	0	-82	29.0	-27.8	3	1	89	32.3	-30.9	7	1	51	39.1	-37.7	1	2	55	2.4	-2.4
1	0	78	38.0	-31.1	8	0	-84	13.5	-13.5	3	1	91	74.8	-74.8	7	1	52	14.9	-15.6	1	2	56	29.2	-33.8
1	0	80	40.9	-33.4	8	0	-86	11.4	-11.4	3	1	93	31.0	-25.0	7	1	53	16.4	-16.5	1	2	57	6.6	-6.6
1	0	82	11.3	-10.3	8	0	-88	17.0	-12.8	3	1	95	11.4	-11.4	7	1	54	24.2	-24.7	1	2	58	23.0	-31.5
1	0	84	76.4	-76.4	8	0	-90	104.8	-110.0	3	1	97	11.4	-11.4	7	1	55	31.0	-30.2	1	2	59		

Tableau 1 (suite)

h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	
5	2	-11	17.2	19.2	0	3	1	2.7	-6.5	5	9	-16	11.7	-9.1	0	4	2	31.9	30.4	4	4	16	14.2	17.1	
5	2	-10	19.7	-21.1	0	3	2	32.4	36.9	5	9	-15	7.1	-3.8	0	4	3	58.0	51.9	4	4	17	4.9	-7.7	
5	2	-9	27.0	-16.4	0	3	3	17.0	15.9	5	9	-14	71.0	-10.1	0	4	4	161.0	141.1	5	5	18	8.1	12.5	
5	2	-8	86.7	-89.4	0	3	4	17.0	15.9	5	9	-13	7.5	10.9	0	4	5	110.6	-100.3	5	5	19	31.6	32.6	
5	2	-7	11.7	31.9	0	3	5	52.2	55.3	5	9	-12	15.9	-11.2	0	4	6	47.3	45.9	5	5	20	15.5	-14.6	
5	2	-6	7.9	2.1	0	3	6	26.4	26.2	5	9	-11	11.1	-10.6	0	4	7	47.3	45.9	5	5	21	20.5	-14.6	
5	2	-5	38.2	-2.3	0	3	7	26.4	26.2	5	9	-10	7.3	9.2	0	4	8	88.1	89.5	5	5	22	26.9	26.2	
5	2	-4	131.0	-13.7	0	3	8	48.6	48.4	5	9	-9	10.6	-10.6	0	4	9	35.4	-34.3	5	5	23	39.9	39.1	
5	2	-3	27.6	21.3	0	3	9	9.1	-6.9	5	9	-8	22.6	-20.3	0	4	10	12.2	12.2	5	5	24	46.0	47.0	
5	2	-2	13.7	9.4	0	3	10	37.6	35.9	5	9	-7	16.7	14.7	0	4	11	11.2	-10.9	5	5	25	39.9	39.1	
5	2	-1	49.0	-42.4	0	3	11	6.5	3.9	5	9	-6	32.0	24.5	0	4	12	48.5	59.4	5	5	26	45.5	45.8	
5	2	0	132.6	-182.2	0	3	12	37.6	36.7	5	9	-5	16.7	14.7	0	4	13	11.2	-10.9	5	5	27	46.0	47.0	
5	2	1	21.7	23.1	0	3	13	7.1	-2.2	5	9	-4	11.3	7.8	0	4	14	8.5	-7.9	5	5	28	46.3	46.3	
5	2	2	19.0	-29.0	0	3	14	16.1	15.7	5	9	-3	22.2	-22.7	0	4	15	12.6	11.9	5	5	29	16.0	16.0	
5	2	3	33.2	-29.4	0	3	15	10.0	-16.9	5	9	-2	46.1	10.7	0	4	16	21.7	30.8	5	5	30	62.4	62.6	
5	2	4	100.1	-111.7	0	3	16	20.1	18.2	5	9	-1	59.4	-18.2	0	4	17	5.9	4.8	5	5	31	105.4	99.7	
5	2	5	42.5	34.0	0	3	17	7.1	6.4	5	9	0	15.0	0	0	4	18	21.7	30.8	5	5	32	34.1	34.5	
5	2	6	15.1	-12.0	0	3	18	14.8	9.0	5	9	1	40.0	-11.6	0	4	19	12.6	11.9	5	5	33	25.1	25.0	
5	2	7	69.3	-64.0	1	3	-17	16.9	16.9	5	9	2	23.2	24.3	1	4	-19	12.6	11.9	5	5	34	82.4	80.5	
5	2	8	27.5	26.8	1	3	-16	7.4	7.4	5	9	3	42.8	23.1	1	4	-18	8.5	-7.9	5	5	35	46.3	46.3	
5	2	9	26.7	26.7	1	3	-15	9.9	-9.9	5	9	4	26.1	-26.1	1	4	-17	8.5	-7.9	5	5	36	27.5	27.8	
5	2	10	32.7	-32.0	1	3	-14	32.2	34.1	5	9	5	29.5	-29.5	1	4	-16	12.0	11.6	5	5	37	63.1	58.5	
5	2	11	9.6	9.6	1	3	-13	7.7	-7.9	5	9	6	36.2	-36.2	1	4	-15	12.0	11.6	5	5	38	31.9	32.7	
5	2	12	19.0	21.1	1	3	-11	18.8	-16.0	5	9	7	14.5	-11.7	1	4	-11	26.3	27.4	5	5	39	8.5	8.5	
5	2	13	9.0	-12.0	1	3	-10	48.0	46.2	5	9	8	31.9	-31.9	1	4	-10	51.6	48.6	5	5	40	19.0	17.4	
5	2	14	8.0	-15.5	1	3	-9	33.9	28.4	5	9	9	11	22.2	26.4	1	4	-9	10.9	-10.8	5	5	41	34.1	34.5
5	2	15	4.0	-6.0	1	3	-7	17.1	12.7	5	9	10	23.9	24.5	1	4	-7	14.6	15.6	5	5	42	24.2	24.2	
5	2	16	8.8	-6.0	1	3	-6	97.2	95.9	5	9	11	14.6	13.0	1	4	-6	58.2	56.5	5	5	43	18.1	20.0	
5	2	17	26.7	-26.5	1	3	-5	69.7	68.9	5	9	12	14.7	13.0	1	4	-5	41.6	-40.9	5	5	44	34.1	34.5	
5	2	18	36.5	-31.1	1	3	-4	26.9	24.2	5	9	13	10.9	10.8	1	4	-4	5.4	6.0	5	5	45	6.6	-7.4	
5	2	19	8.1	3.0	1	3	-2	87.1	99.6	5	9	14	11.9	11.4	1	4	-2	9.6	10.6	5	5	46	6.1	-7.3	
5	2	20	1.0	1.0	1	3	0	69.7	68.9	5	9	15	11.9	11.4	1	4	0	31.9	31.9	5	5	47	6.1	-7.3	
5	2	-1	13.7	10.9	1	3	0	10.4	9.9	5	9	-16	10.9	10.8	1	4	0	20.1	21.9	5	5	48	6.1	-7.3	
5	2	-2	34.2	17.4	1	3	1	116.3	130.2	5	9	-17	10.7	10.6	1	4	1	11.4	11.4	5	5	49	14.6	12.5	
5	2	-3	4.2	-1.7	1	3	2	40.4	42.7	5	9	-18	11.4	11.5	1	4	2	10.6	10.6	5	5	50	8.5	-8.5	
5	2	-4	35.7	30.7	1	3	3	40.4	42.7	5	9	-19	11.5	11.5	1	4	3	29.9	31.9	5	5	51	8.5	-8.5	
5	2	-5	6.5	11.8	1	3	4	6.5	11.8	5	9	-20	70.9	71.0	1	4	4	12.6	12.6	5	5	52	8.5	-8.5	
5	2	-6	56.2	52.5	1	3	5	51.5	48.5	5	9	-21	10.6	10.6	1	4	5	10.6	10.6	5	5	53	8.5	-8.5	
5	2	-7	19.0	18.1	1	3	6	19.0	18.1	5	9	-22	10.6	10.6	1	4	6	10.6	10.6	5	5	54	8.5	-8.5	
5	2	-8	9.1	8.7	1	3	7	9.1	8.7	5	9	-23	10.6	10.6	1	4	7	10.6	10.6	5	5	55	8.5	-8.5	
5	2	-9	9.1	8.7	1	3	8	9.1	8.7	5	9	-24	10.6	10.6	1	4	8	10.6	10.6	5	5	56	8.5	-8.5	
5	2	-10	36.7	40.9	1	3	9	36.7	40.9	5	9	-25	10.6	10.6	1	4	9	10.6	10.6	5	5	57	8.5	-8.5	
5	2	-11	9.7	8.1	1	3	10	9.7	8.1	5	9	-26	10.6	10.6	1	4	10	10.6	10.6	5	5	58	8.5	-8.5	
5	2	-12	9.7	8.1	1	3	11	9.7	8.1	5	9	-27	10.6	10.6	1	4	11	10.6	10.6	5	5	59	8.5	-8.5	
5	2	-13	9.7	8.1	1	3	12	9.7	8.1	5	9	-28	10.6	10.6	1	4	12	10.6	10.6	5	5	60	8.5	-8.5	
5	2	-14	20.4	23.6	1	3	13	20.4	23.6	5	9	-29	10.6	10.6	1	4	13	10.6	10.6	5	5	61	8.5	-8.5	
5	2	-15	10.4	14.6	1	3	14	10.4	14.6	5	9	-30	10.6	10.6	1	4	14	10.6	10.6	5	5	62	8.5	-8.5	
5	2	-16	15.3	-11.8	1	3	15	15.3	-11.8	5	9	-31	10.6	10.6	1	4	15	10.6	10.6	5	5	63	8.5	-8.5	
5	2	-17	33.2	-31.8	1	3	16	33.2	-31.8	5	9	-32	10.6	10.6	1	4	16	10.6	10.6	5	5	64	8.5	-8.5	
5	2	-18	17.1	-19.4	1	3	17	17.1	-19.4	5	9	-33	10.6	10.6	1	4	17	10.6	10.6	5	5	65	8.5	-8.5	
5	2	-19	17.1	-19.4	1	3	18	17.1	-19.4	5	9	-34	10.6	10.6	1	4	18	10.6	10.6	5	5	66	8.5	-8.5	
5	2	-20	9.6	-9.6	1	3	19	9.6	-9.6	5	9	-35	10.6	10.6	1	4	19	10.6	10.6	5	5	67	8.5	-8.5	
5	2	-21	22.5	25.0	1	3	20	22.5	25.0	5	9	-36	10.6	10.6	1	4	20	10.6	10.6	5	5	68	8.5	-8.5	
5	2	-22	9.6	-9.6	1	3	21	9.6	-9.6	5	9	-37	10.6	10.6	1	4	21	10.6	10.6	5	5	69	8.5	-8.5	
5	2	-23	9.2	-7.9	1	3	22	9.2	-7.9	5	9	-38	10.6	10.6	1	4	22	10.6	10.6	5	5	70	8.5	-8.5	
5	2	-24	11.0	-11.0	1	3	23	11.0	-11.0	5	9	-39	10.6	10.6	1	4	23	10.6	10.6	5	5	71	8.5	-8.5	
5	2	-25	42.7	37.5	1	3	24	42.7	37.5	5	9	-40	10.6	10.6	1	4	24	10.6	10.6	5	5	72	8.5	-8.5	
5	2	-26	26.2	26.2	1	3	25	26.2	26.2	5	9	-41	10.6	10.6	1	4	25	10.6	10.6	5	5	73	8.5	-8.5	
5	2	-27	28.0	-27.0	1	3	26	28.0	-27.0	5	9	-42	10.6	10.6	1	4	26	10.6	10.6	5	5	74	8.5	-8.5	
5	2	-28	10.2	10.2	1	3	27	10.2	10.2	5	9	-43	10.6	10.6	1	4	27	10.6	10.6	5	5	75	8.5	-8.5	
5	2	-29	126.0	119.4	1	3	28	126.0	119.4	5	9	-44	10.6	10.6	1	4	28	10.6	10.6	5	5	76	8.5	-8.5	
5	2	-30	6.4	-6.4	1	3	29	6.4	-6.4	5	9	-45	10.6	10.6	1	4	29	10.6	10.6	5	5	77	8.5	-8.5	
5	2	-31	41.9	-39.3	1	3	30	41.9	-39.3	5	9	-46	10.6	10.6	1	4	30	10.6	10.6	5	5	78	8.5	-8.5	
5	2	-32	90.8	91.3	1	3	31	90.8	91.3	5	9	-47	10.6	10.6	1	4	31	10.6	10.6	5	5	79	8.5	-8.5	
5	2	-33	76.4	-70.5	1	3	32	76.4	-70.5	5	9	-48	10.6												

Formule brute $C_5H_3O_2Br$
 Masse moléculaire 175
 Système cristallin monoclinique
 Groupe spatial $P2_1/c$
 $a = 9,48 (2) \text{ \AA}$
 $b = 7,56 (2)$
 $c = 16,10 (5)$
 $\beta = 92^\circ (1)$
 $V = 1151 \text{ \AA}^3$
 $Z = 8$
 $F(000) = 672$ électrons
 $D_c = 2,02$
 $D_m = 2,00$
 Nombre de données indépendantes 1124
 Radiation utilisée $1,5418 \text{ \AA}$

Nous avons enregistré les taches de diffraction par la méthode photographique des films superposés, avec un goniomètre de Weissenberg utilisé sous l'angle d'équinclinaison. Deux cristaux montés suivant la direction d'allongement ont été utilisés pour enregistrer respectivement la strate $h0l$ et les strates $h1l$, $h2l$, $h3l$ et $h4l$. Le produit étudié se décomposant rapidement à l'air, nous avons dû sceller chaque cristal dans un tube de Lindemann. Durant l'exposition aux rayons X, les cristaux se colorent en brun et perdent de leur pouvoir diffractant.

Les intensités ont été mesurées avec un microdensitomètre manuel et corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation, de la déformation des taches (Phillips, 1954) et du dédoublement causé par la structure fine $K\alpha_1, \alpha_2$ de la radiation utilisée. Nous n'avons pas fait de correction d'absorption.

Tableau 2. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope

Les écarts-type sont donnés entre parenthèses.

	x	y	z	$B (\text{Å}^2)$
O(1)	-0,1241 (8)	-0,0135 (13)	0,1796 (5)	2,77 (16)
O(2)	-0,3877 (10)	0,0126 (15)	0,2571 (6)	4,05 (21)
C(2)	-0,1343 (11)	0,0223 (19)	0,2625 (7)	2,26 (20)
C(3)	-0,0075 (12)	0,0525 (21)	0,2989 (7)	2,85 (23)
C(4)	0,0904 (12)	0,0255 (21)	0,2362 (7)	2,71 (21)
C(5)	0,0174 (13)	-0,0117 (21)	0,1664 (8)	3,03 (23)
C(6)	-0,2757 (13)	0,0394 (23)	0,2955 (8)	3,20 (24)
Br	0,2897 (1)	0,0382 (2)	0,2477 (1)	
O(1')	0,6127 (8)	0,1920 (14)	-0,0626 (5)	2,66 (15)
O(2')	0,8894 (10)	0,2515 (16)	0,0030 (6)	4,07 (20)
C(2')	0,6419 (12)	0,2541 (22)	0,0166 (7)	2,62 (22)
C(3')	0,5186 (11)	0,2817 (20)	0,0558 (6)	2,21 (19)
C(4')	0,4106 (11)	0,2381 (19)	-0,0027 (6)	2,11 (19)
C(5')	0,4700 (12)	0,1834 (21)	-0,0735 (7)	2,73 (22)
C(6')	0,7854 (12)	0,2725 (22)	0,0449 (7)	2,68 (21)
Br'	0,2121 (1)	0,2523 (2)	0,0099 (1)	

Tableau 3. Coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de brome

$$T = \exp \left(- \sum_{ij} \beta_{ij} h_i h_j \right)$$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{31}	β_{23}
Br	777 (13)	1195 (58)	458 (6)	-23 (18)	31 (7)	30 (13)
Br'	679 (12)	1102 (55)	454 (5)	-45 (15)	4 (6)	12 (11)

Résolution de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'affinement des paramètres a été effectué par la méthode des moindres carrés (matrice complète). La quantité minimisée étant la suivante: $S = \sum w(|F_o| - |F_c|)^2$. Les facteurs de diffusion atomique ont été extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Une erreur quadratique moyenne: σ_H , basée sur l'erreur de mesure et sur les rapports entre films superposés, a été calculée et a été utilisée pour attribuer un poids $w_H = 1/\sigma_H^2$ aux observations. Un poids nul a été donné aux deux réflexions 022 et 004.

Cinq cycles d'affinement des coordonnées et des paramètres de vibration isotrope ont réduit l'indice d'accord:

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

de 0,27 à 0,13. Après six cycles supplémentaires, pour lesquels les vibrations thermiques des atomes de brome étaient considérées comme anisotrope, on obtient finalement un R de 0,089 pour 1124 facteurs de structure observés. Le schéma de pondération a été légèrement corrigé en fin d'affinement pour tenir compte des variations de $\langle w\Delta^2 \rangle$ en fonction de $|F_o|$ et de $\sin \theta/\lambda$.

Le Tableau 1 contient la liste des facteurs de structure observés et calculés. Un astérisque indique une réflexion dont l'intensité était inférieure au seuil de mesure. Celui-ci a alors été pris pour facteur de structure observé.

Le Tableau 2 contient les valeurs des coordonnées et des coefficients d'agitation thermique isotrope avec les écarts type correspondants. Les coefficients des ellipsoïdes d'agitation thermique des deux atomes de brome sont donnés dans le Tableau 3.

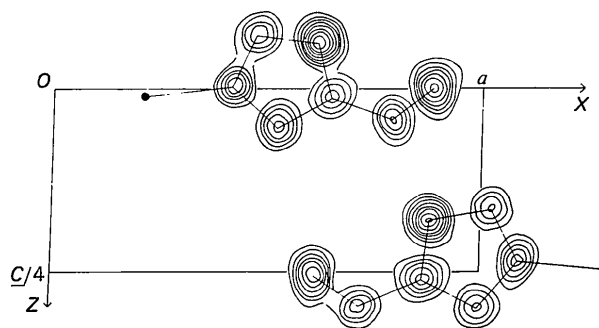


Fig. 1. Sections de densité électronique perpendiculaires à l'axe b . Les courbes d'égales densité électronique sont tracées tous les électrons par Å^3 à partir de 1 e.Å^{-3} . La contribution des atomes brome a été soustraite.

La Fig. 1 représente les sections de densité électronique, perpendiculaires à l'axe b et passant par les centres atomiques. La contribution des atomes de brome a été soustraite. La limitation de série sur l'indice k entraîne, par suite d'une localisation particulière de ces deux atomes, une perturbation au niveau des atomes C(6)–O(2) et C(5')–O(2').

Les longueurs de liaisons et les angles de valence sont rassemblés dans les Tableaux 4 et 5, les équations des plans moyens et les distances à ces plans sont dans le Tableau 6.

Tableau 4. Distances interatomiques et écarts-type

	Molécule A	Molécule B
O(1)–C(2)	1,368 (14) Å	1,379 (15) Å
O(1)–C(5)	1,366 (15)	1,359 (14)
C(2)–C(3)	1,339 (16)	1,364 (16)
C(4)–C(5)	1,329 (18)	1,354 (16)
C(3)–C(4)	1,410 (17)	1,406 (15)
C(2)–C(6)	1,464 (17)	1,426 (17)
C(6)–O(2)	1,227 (17)	1,225 (16)
C(4)–Br	1,894 (12)	1,903 (11)

Tableau 5. Angles de valence et écarts-type

	Molécule A	Molécule B
C(5)–O(1)–C(2)	105° (1)	108° (1)
O(1)–C(2)–C(3)	111 (1)	109 (1)
C(2)–C(3)–C(4)	105 (1)	106 (1)
C(3)–C(4)–C(5)	107 (1)	109 (1)
C(4)–C(5)–O(1)	111 (1)	109 (1)
O(1)–C(2)–C(6)	118 (1)	119 (1)
C(3)–C(2)–C(6)	130 (1)	131 (1)
C(3)–C(4)–Br	127 (1)	128 (1)
C(5)–C(4)–Br	126 (1)	124 (1)
C(2)–C(6)–O(2)	126 (1)	126 (1)

Tableau 6. Plans moyens

Equations des plans moyens, calculées dans le système d'axes orthonormés: X parallèle à a , Y dans le plan (a,b) et Z parallèle à c .

Plan

I	$-0,0341 X + 0,9736 Y - 0,2258 Z + 0,7078 = 0$
II	$0,0033 X + 0,9382 Y - 0,3461 Z - 1,7426 = 0$
III	$0,0094 X + 0,9405 Y - 0,3397 Z - 1,7611 = 0$

Distances des atomes aux plans moyens. Les écarts-type sont donnés entre parenthèses.

	Plan I	Plan II	Plan III
O(1)	$-0,001 (10)$	O(1')	$-0,011 (10)$
C(2)	$-0,033 (15)$	C(2')	$-0,010 (16)$
C(3)	$0,017 (16)$	C(3')	$-0,036 (15)$
C(4)	$0,013 (16)$	C(4')	$-0,024 (14)$
C(5)	$0,014 (16)$	C(5')	$-0,016 (16)$
C(6)	$0,020 (17)$	C(6')	$-0,033 (16)$
Br	$0,000 (2)$	Br'	$0,001 (2)$
O(2)	$-0,003 (12)$	O(2')	$0,055 (12)$ *

* Atome non inclus dans le calcul du plan moyen.

Description de la molécule

Nous appellerons A et B les deux molécules composant l'unité asymétrique, le symbole prime étant lié aux atomes de la molécule B .

Dans la molécule B , l'atome d'oxygène O(2') est à une distance de 0,09 Å du plan moyen formé par les atomes du cycle, l'atome de brome et l'atome de carbone C(6'). Cette distance est significative et la liaison C(6')–O(2') fait donc un angle de 4° avec le plan du cycle. Par contre, dans la molécule A , la liaison C(6)–O(2) est dans le plan du cycle. Compte tenu des erreurs quadratiques moyennes sur les positions atomiques,

Tableau 7. Comparaison des longueurs de liaison (Å) et des angles de valence (°) dans divers cycles furanniques

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
O(1)–C(2)	1,37	1,36	1,37	1,35	1,36	1,37
O(1)–C(5)					1,38	1,36
C(2)–C(3)	1,35	1,35	1,35	1,36	1,36	1,35
C(4)–C(5)					1,32	1,34
C(3)–C(4)	1,44	1,46	1,44	1,47	1,40	1,41
a	106	107	104	108	106	106
b					109	110
b'	111	111	112	111	110	110
c	106	106	105	105	107	105
c'					108	108
d	115	116	117	112	118	119
e	128	133	131	137	133	131

- (1) Furanne (diffraction électronique) (Bak, Hansen & Rastrup-Andersen, 1955)
- (2) Furanne- β, β' acide dicarboxylique (RX) (Williams & Rundle, 1964)
- (3) Furanne- α, α' acide dicarboxylique (RX) (Martuscelli & Pedone, 1968).
- (4) Furanne acide tétracarboxylique (RX) (Paul & Martin, 1967)
- (5) *trans*- β -2-Furylacrylamide (RX) (Leiserowitz & Rabinovich, 1969)
- (6) Formyl-2 bromo-4 furanne (cette étude)

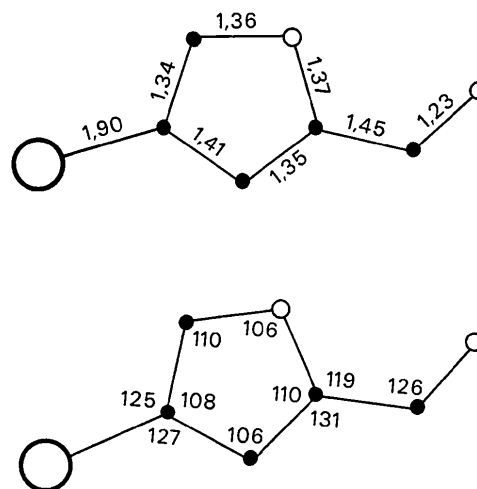
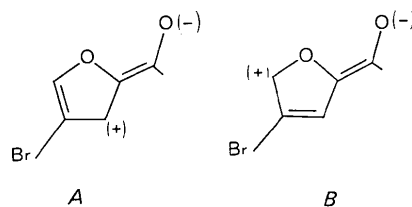


Fig. 2. Distances interatomiques et angles moyens.

les 7 atomes de cette molécule sont dans un même plan (plan 1, Tableau 6).

Les valeurs des distances et des angles trouvées pour les deux molécules de l'unité asymétrique (Tableaux 4 et 5) sont très voisines: l'écart maximum est de 0,04 Å pour les longueurs de liaison et de 2° pour les angles. Ces variations ne sont pas significatives et nous avons représenté sur la Fig. 2 la structure moléculaire du formyl-2 bromo-4 furanne, obtenue en faisant la moyenne des valeurs des distances et des angles correspondants. Cette structure est comparée dans le Tableau 7 avec celle du furanne et avec celles de quelques dérivés furanniques dont les structures ont été déterminées par la diffraction des rayons X.

La longueur de la liaison C(3)-C(4) dans ce composé: 1,41 Å est à rapprocher de celle trouvée dans la molécule de *trans*-β-2-furylacrylamide: 1,405 Å (Leisero-witz & Rabinovich, 1969). La diminution de cette distance (1,44 à 1,47 Å dans les autres cycles furanniques) peut être attribuée à l'effet de conjugaison du groupement aldéhydique avec le cycle, en particulier par l'intermédiaire de la forme mésomère *B*. *A* et *B* étant les principales formes mésomères engendrées par l'effet de l'aldéhyde sur le cycle furanne dans le formyl-2 bromo-4 furanne.



Une classification, effectuée en RMN, des différents groupements en fonction de leur influence sur les déplacements chimiques des protons du furanne, place en effet l'aldéhyde parmi les substituants les plus électro-attracteurs (Pascal, Morizur & Wieman, 1965). On sait, d'autre part, que dans les séries thiophéniques et furanniques, les halogènes ont peu d'effet sur la structure du cycle. Il existe un équilibre entre les effets $-I$ et $+M$ (Gronowitz, Sorlin, Gestblom & Hoffman, 1962).

Description de la structure

La projection xOz de la structure est représentée sur la Fig. 3 où une molécule du type *A* et une molécule du type *B*, dessinées en pointillé, mettent en évidence l'empilement suivant l'axe *b*. La Fig. 4 représente le contenu de la demie maille (0, *c*/2) projetée sur le plan xyO .

Dans le cristal les molécules d'un même type sont reliées entre elles (*A* avec *A* et *B* avec *B*) par un contact intermoléculaire intéressant entre l'atome de brome et l'atome d'oxygène aldéhydique d'une molécule translatée. Ces contacts correspondent à deux distances très courtes: $\text{Br} \cdots \text{O}(2') = 3,063$ (10) Å et $\text{Br}' \cdots \text{O}(2'') = 3,057$ (10) Å qui sont inférieures de 0,30 Å à la somme des rayons de van der Waals. Ces distances peuvent être comparées à celles, caractéristiques, trouvées entre un atome de brome lié à un cycle aromatique et un atome d'oxygène cétonique: 3,10 Å (Gaultier & Hauw, 1965), 3,16 Å (Bärnighausen, Jellinek, Munnik & Vos, 1963), 2,96 Å (Pascard-Billy, 1970). Elles peuvent s'expliquer, comme dans le bromure d'oxalyle, par des interactions faibles de transfert de charges (Groth & Hassel, 1961).

Ainsi, les molécules *A* et *B* forment séparément des bandes infinies parallèles à l'axe *a*.

La distinction entre les molécules *A* et *B* subsiste dans l'organisation du cristal suivant l'axe *b*. Les molécules du type *A* s'empilent le long de cet axe et il en est de même pour les molécules du type *B* mais cet empilement est très différent suivant le type de molécules. Les molécules *B*, reliées entre elles par un centre de symétrie ont leurs cycles parallèles. Ces molécules ne sont pas équidistantes. Il existe deux cycles plus rapprochés dont les distances entre atomes correspondent à un empilement très compact (3,43 Å). Les molécules *A* se déduisent les unes des autres par un axe binaire hélicoïdal et les cycles ne sont pas parallèles entre eux (angle de 26°).

Toutes ces bandes ne sont reliées entre elles que par des distances de van der Waals relativement courtes: $\text{C}(6) \cdots \text{O}(1') = 3,25$ Å, $\text{C}(5') \cdots \text{O}(1) = 3,16$ Å.

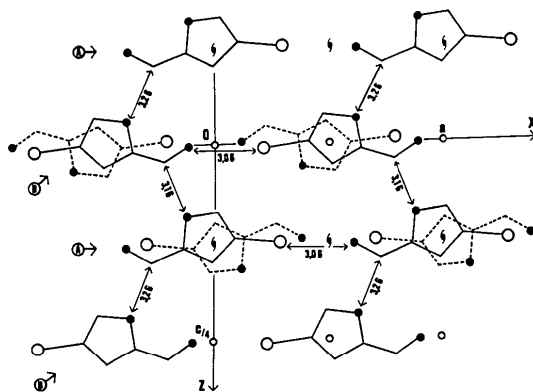


Fig. 3. Disposition des molécules dans la maille. Projection parallèle à *b*.

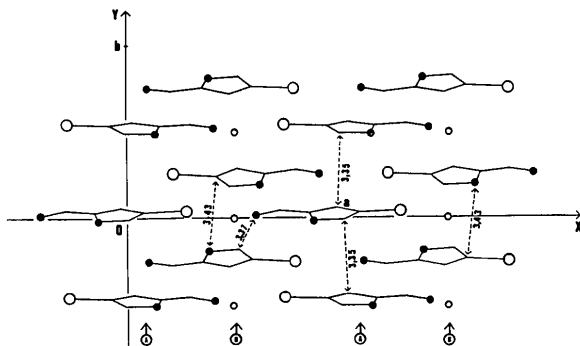


Fig. 4. Disposition des molécules dans la maille. Projection, effectuée parallèlement à l'axe *c*, du contenu de la demie maille (0, *c*/2).

Les calculs ont été effectués au Centre de calculs du Centre National de la Recherche Scientifique à Orsay (CIRCE) sur les ordinateurs CDC 3600 et IBM 360/75, à l'aide des principaux programmes suivants:

- Calculs préliminaires: *PHOTO* (Riche, 1969).
- Affinement: une modification de *ORFLS* de Busing, Martin & Levy (1962).
- Distances, angles et plans moyens: des programmes de la série NRC de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966).

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Cristallographie dirigé par Mlle Stora. L'auteur tient à remercier vivement M B. Roques pour la suggestion de ce problème et pour les fructueuses discussions d'ordre chimique.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM 360 System. *World List of Crystallographic Programs*, p. 52. Utrecht: Oosthoek.
- BAK, B., HANSEN, L. & RASTRUP-ANDERSEN, J. (1955). *Discuss. Faraday Soc.* **19**, 30-38.
- BÄRNIGHAUSEN, H., JELLINEK, F., MUNNIK, J. & VOS, A. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 471-475.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. Q. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- COMBRISSEON, S., ROQUES, B., RIGNY, P. & BASSELIER, J. J. (1971). *Canad. J. Chem.* **49**, 904-913.
- DAHLQVIST, K. I. & FORSEN, S. (1965). *J. Phys. Chem.* **69**, 4062-4071.
- FORSEN, S. & AKERMARK, B. (1963). *Acta Chem. Scand.* **17**, 1712-1716.
- GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 604-608.
- GRONOWITZ, S., SORLIN, G., GESTBLOM, B. & HOFFMAN, R. A. (1962). *Ark. Kemi*, **19**, 483-497.
- GROTH, P. & HASSEL, O. (1961). *Proc. Chem. Soc.* pp. 343-344.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KARABATSOS, G. J. & VANE, F. M. (1963). *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 3886-3888.
- LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1969). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2367-2371.
- MARTUSCELLI, E. & PEDONE, C. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 175-179.
- MIZUSHIMA, S. (1954). in *Structure of Molecules and Internal Rotation*. New York: Academic Press.
- PASCAL, Y., MORIZUR, J. P. & WIEMAN, J. (1965). *Bull. Soc. Chim.* pp. 2211-2219.
- PASCARD-BILLY, C. (1969). Unpublished work.
- PASCARD-BILLY, C. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1418-1425.
- PAUL, I. & MARTIN, L. L. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 559-567.
- PETHRICK, R. A. & WYN-JONES, E. (1969). *Quart. Rev.* pp. 301-324.
- PHILLIPS, D. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 746-751.
- RICHE, C. (1969). Diplôme d'Etudes Supérieures. Univ. de Paris.
- ROQUES, B., COMBRISSEON, S., RICHE, C. & PASCARD-BILLY, C. (1970). *Tetrahedron*, **26**, 3555-3567.
- SHEPPARD, N. (1959). *Advanc. Spectrosc.* **1**, 288-353.
- STERNHELL, S. (1969). *Quart. Rev.* **23**, 236-270.
- WILLIAMS, D. E. & RUNDLE, R. E. (1964). *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 1660-1666.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 762

The Crystal and Molecular Structure of Dichloro-(S-methyl-L-cysteine)palladium(II) Monohydrate

BY L. P. BATTAGLIA, A. BONAMARTINI CORRADI, C. GRASSELLI PALMIERI, M. NARDELLI AND M. E. VIDONI TANI
*Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università degli Studi (Centro di Studio per la Strutturistica
 Diffraattometrica del C. N. R.), Parma, Italy*

(Received 10 October 1972; accepted 7 November 1972)

Crystals of dichloro-(S-methyl-L-cysteine)palladium(II) monohydrate $[\text{Pd}(\text{SmCH})\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [$\text{SmCH} = \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$] are orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, with $a = 22.41$ (1), $b = 7.95$ (1), $c = 11.93$ (1) Å and $Z = 8$. The X-ray analysis was carried out using three-dimensional Patterson, Fourier and least-squares methods (final $R = 4.9\%$). There are two crystallographically independent molecules with the same square-planar coordination involving sulphur and nitrogen from the amino-acid ligand and two chlorine atoms. The coordination five-membered ring has a λ conformation. The packing is determined by $\text{Pd}\cdots\text{S} = 3.33$ and $\text{Pd}\cdots\text{Pd} = 3.74$ Å contacts along [010] and by hydrogen bonds formed by the carboxylic oxygen atoms, water molecules, chlorine atoms and amino-groups.

Introduction

The crystal structure of dichloro-(S-methyl-L-cysteine)-palladium(II) monohydrate has been investigated in order to contribute to existing information about the

interactions between the metal atoms and sulphur-containing amino-acids. This problem is quite interesting from the biological point of view, since chelation plays an important role in the biological activity of the ligands. There are several preparative and spectro-