

Structure Cristalline de Composés Antituberculeux. V. Structure Cristalline de la Butyl-2 Thiocarbamoyl-4 Pyridine

PAR J. C. COLLETER, M. GADRET ET M. GOURSOLLE

Laboratoire de Cristallographie, Faculté de Pharmacie, Université de Bordeaux II,
Rue Leyteire, 33000 Bordeaux, France

ET F. LEROY

Laboratoire de Cristallographie associé au CNRS, Faculté des Sciences,
Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

(Reçu le 19 mars 1973, accepté le 27 avril 1973)

The crystal and molecular structure of 2-butyl-4-thiocarbamoylpyridine has been determined from X-ray diffraction data. The space group is $P2_1/c$ with 4 molecules in a unit cell of dimensions: $a = 7.742$ (2), $b = 18.155$ (5), $c = 7.776$ (2) Å, $\beta = 103.02$ (5)°. The 1889 intensities were measured on a Siemens three-circle automatic diffractometer. The refinement was carried out by least-squares calculations including anisotropic temperature factors. The final R value is 0.0834. The structure analysis shows that molecules are linked to each other by a network of hydrogen bonds. These bonds are similar to those in related compounds.

Introduction

Bien que non commercialisée, la butyl-2 thiocarbamoyl-4 pyridine possède une activité tuberculostatique aussi importante que la Trecator ou le Treventix dont nous avons déjà rapporté la structure (Colleter & Gadret, 1967, 1968; Colleter, Gadret & Goursolle, 1970).

L'activité de ces produits semble en effet maximale quand la chaîne fixée en 2 est en C(2), C(3) ou C(4) (Fig. 1).

Partie expérimentale

La butyl-2 thiocarbamoyl-4 pyridine cristallise facilement à partir d'une solution acétonique saturée. Les

cristaux obtenus ont la forme de petits prismes allongés suivant la direction c .

Les diagrammes de Bragg et de Weissenberg nous ont permis de déterminer le groupe de symétrie et le calcul approché des paramètres cristallins. Nous avons mesuré l'angle β par un cliché de précession. Toutes ces valeurs ont été précisées lors des mesures du diffractomètre.

Données cristallographiques

Système monoclinique; groupe spatial $P2_1/c$; $a = 7.742$ (2); $b = 18.155$ (5); $c = 7.776$ (2) Å; $\beta = 103.02$ (5)°; $V = 1064.82$ Å³; $D_c = 1.216$; $D_m = 1.207$ g cm⁻³; $Z = 4$; nombre de réflexions: 1889 dont 1638 observées.

Mesure des intensités et calcul des $F_o(hkl)$

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées sur un diffractomètre automatique Siemens avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre.

Les intensités obtenues par la 'méthode des 5 points', ont été corrigées du facteur de Lorentz et de polarisation. A chaque facteur de structure* il a été attribué un poids absolu, déduit de la statistique de comptage par la formule suivante:

$$W = \frac{4 L_p}{K_f K_t \sigma^2(I)} I$$

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la National Lending Library, Angleterre (Supplementary Publication No. SUP 30129). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

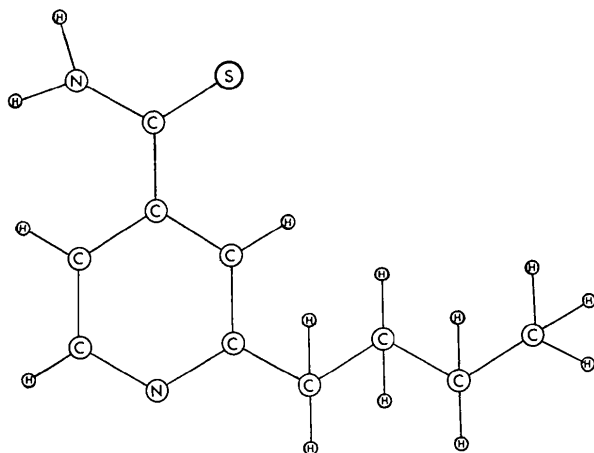


Fig. 1. Butyl-2 thiocarbamoyl-4 pyridine.

où

$1/L_p$ est le facteur de Lorentz et de polarisation,
 K_f est le coefficient de filtre,
 K_t le coefficient de temps,
 $\sigma^2(I)$ désigne l'écart quadratique moyen.

Détermination de la structure

Les calculs nécessaires à la résolution de cette structure ont été réalisés sur ordinateur IBM 360-44, en utilisant une version du programme de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966) adaptée au laboratoire.

Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) sauf pour l'hydrogène où les valeurs de Stewart, Davidson & Simpson (1965) ont été adoptées.

Les sections de Patterson nous ont conduit à situer l'atome de soufre.

Un premier calcul de séries de Fourier avec la contribution du soufre nous a permis de déterminer la position de tous les autres atomes de la structure.

L'affinement par moindres carrés a été mené de la façon suivante.

	Calcul de F_c avec:	R
Recherche de la structure	S	0,670
	S + 12 atomes	0,480
Affinement en B_i^*	Calcul de F_c après:	
	1 cycle	0,220
	2 cycles	0,160
	3 cycles	0,150
Affinement en B_a^\dagger	4 cycles	0,147
	1 cycle	0,105
	2 cycles	0,0993
	3 cycles	0,0989
Introduction des atomes d'hydrogène	4 cycles	0,0988
	Calcul de F_c	
	avec 11 hydrogènes	0,0959
	après 1 cycle d'affinement B_a	0,0894
	avec 14 hydrogènes	0,0842
	après 2 cycles d'affinement B_a , en pondération absolue	0,0834

* B_i : agitation thermique isotrope.

† B_a : agitation thermique anisotrope.

Signalons que la localisation des atomes d'hydrogène a été réalisée par fonctions 'différence' tridimensionnelles de Cochran et que nous avons effectué à la fin de l'affinement en B_a une correction d'extinction secondaire.

Résultats

Le Tableau 1 comporte:

- les coordonnées atomiques suivies entre parenthèses, de l'écart type σ qu'il faut multiplier par 10^{-5} ;
- les coefficients d'agitation thermique anisotrope ou isotrope des différents atomes.

A partir de ces coordonnées, nous avons calculé les distances et les angles interatomiques dans une molécule (Tableaux 2 et 3) et (Figs. 2 et 3).

La précision des résultats s'exprime de la façon suivante. Pour une position atomique, on obtient 3 écarts-type $\sigma(x)$, $\sigma(y)$, $\sigma(z)$ correspondant aux trois directions du cristal. Ces valeurs exprimées en Å sont du même ordre de grandeur et on pourrait admettre pour cet écart-type une fonction sphérique de rayon $\sigma(x)$. Mais on obtient une meilleure approximation en pre-

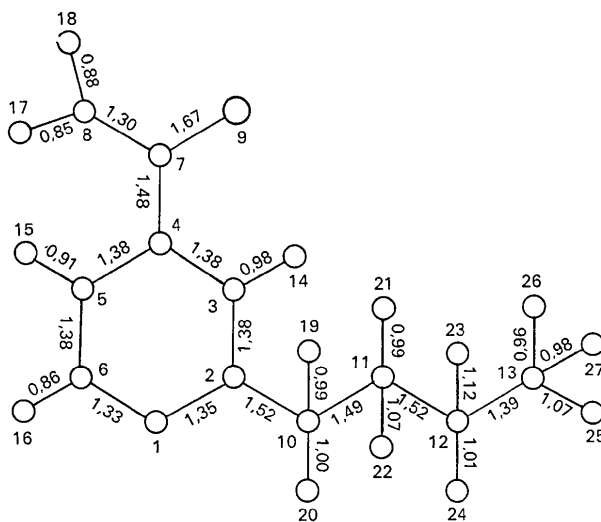


Fig. 2. Distances interatomiques en Å.

Tableau 1. Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique

Les valeurs sont multipliées par 10^5 .

	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
N(1)	64622 (47)	22741 (22)	- 22308 (59)	1163	325	2799	- 172	- 214	40
C(2)	71835 (59)	15983 (27)	- 19144 (73)	1264	288	2667	- 240	163	- 60
C(3)	88721 (60)	14954 (25)	- 9034 (70)	1430	241	2376	- 98	- 62	114
C(4)	99084 (57)	20948 (25)	- 2188 (66)	1208	264	1829	- 101	215	- 41
C(5)	91725 (57)	27878 (25)	- 5633 (69)	1382	263	2317	- 152	379	- 101
C(6)	74510 (61)	28468 (25)	- 15430 (78)	1419	270	2953	- 29	531	243
C(7)	117569 (59)	19927 (25)	8059 (65)	1316	317	1539	- 124	267	61
N(8)	128879 (44)	24992 (27)	6071 (62)	1179	402	2815	480	- 519	- 185
S(9)	123289 (17)	12791 (7)	21668 (20)	1779	309	2020	175	101	199
C(10)	60544 (69)	9561 (29)	- 27714 (80)	1802	350	2924	- 580	- 134	- 0
C(11)	44614 (73)	8168 (31)	- 20460 (91)	2189	339	4002	- 388	1723	- 384
C(12)	33838 (77)	1773 (34)	- 29913 (106)	2098	383	5979	- 437	1191	- 339
C(13)	17136 (96)	743 (43)	- 26548 (122)	3227	704	6706	- 1626	405	- 569

Tableau 1 (suite)

	x	y	z
H(14)	93514 (460)	10066 (196)	-5492 (481)
H(15)	98216 (468)	31930 (189)	-1643 (497)
H(16)	69278 (469)	32653 (196)	-15942 (491)
H(17)	126364 (452)	28283 (187)	-1934 (479)
H(18)	140404 (442)	24510 (221)	9539 (521)
H(19)	67672 (464)	4983 (193)	-26041 (484)
H(20)	57645 (462)	10483 (197)	-40781 (482)
H(21)	48677 (458)	7998 (201)	-7438 (479)
H(22)	36962 (479)	12986 (209)	19454 (492)
H(23)	41884 (454)	-3352 (196)	-26324 (475)
H(24)	28123 (501)	3108 (211)	-42514 (540)
H(25)	9443 (470)	5709 (192)	-28162 (496)
H(26)	10296 (465)	-2706 (197)	-34667 (499)
H(27)	22056 (463)	15 (193)	-13895 (491)

nant comme rayon de cette distribution sphérique:

$$\sigma(A) = \frac{\sigma(x) + \sigma(y) + \sigma(z)}{3}$$

C'est ainsi que nous avons calculé l'écart type pour chaque atome et rapporté la déviation standard moyenne correspondant à chaque atome (Tableau 4). A partir de ces valeurs, nous avons évalué la variance des

Tableau 2. Distances interatomiques en Å

N(1)—C(2)	1,347
C(2)—C(3)	1,378
C(3)—C(4)	1,385
C(4)—C(5)	1,382
C(5)—C(6)	1,382
C(6)—N(1)	1,330
C(4)—C(7)	1,484
C(7)—S(9)	1,668
C(7)—N(8)	1,303
C(2)—C(10)	1,518
C(10)—C(11)	1,489
C(11)—C(12)	1,519
C(12)—C(13)	1,389
C(3)—H(14)	0,97
C(5)—H(15)	0,90
C(6)—H(16)	0,85
N(8)—H(17)	0,85
N(8)—H(18)	0,87
C(10)—H(19)	0,99
C(10)—H(20)	1,00
C(11)—H(21)	0,99
C(11)—H(22)	1,06
C(12)—H(23)	1,12
C(12)—H(24)	1,01
C(13)—H(25)	1,07
C(13)—H(26)	0,95
C(13)—H(27)	0,98

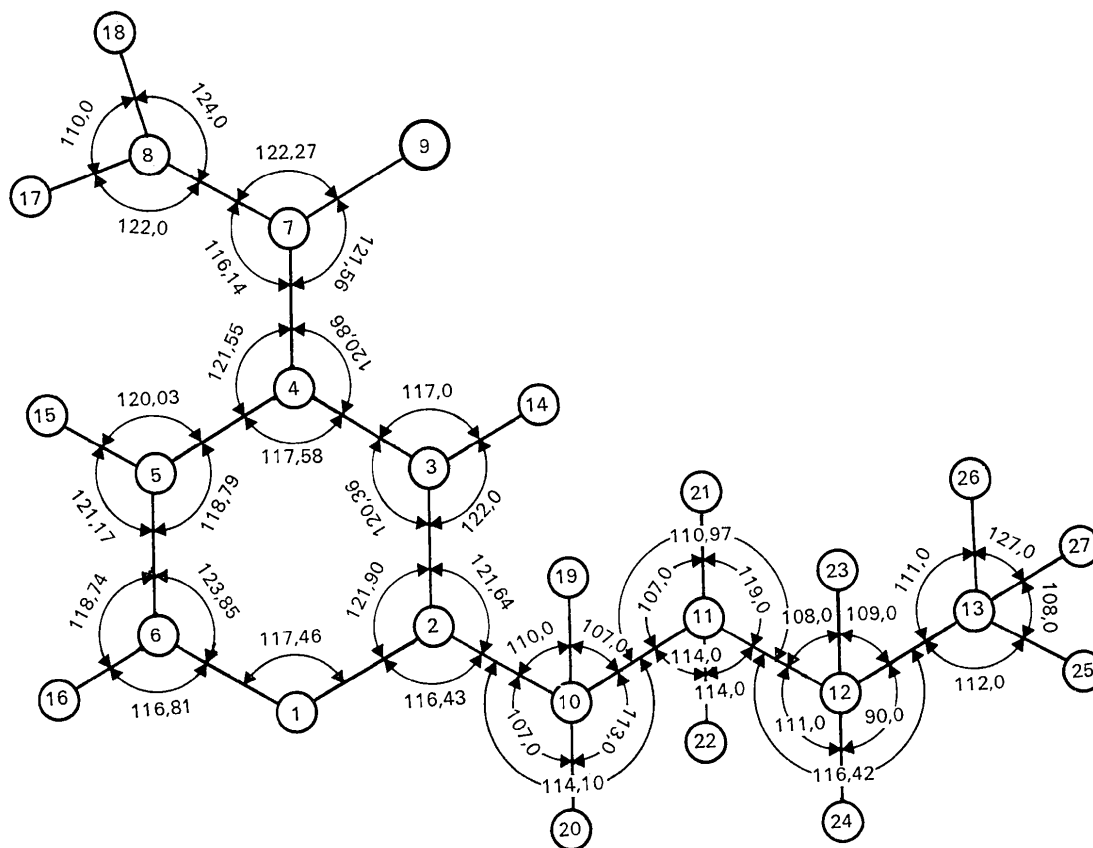


Fig. 3. Angles des liaisons.

Tableau 3. Angles interatomiques en degrés

C(6)—N(1)—C(2)	117,46
N(1)—C(2)—C(3)	121,90
C(2)—C(3)—C(4)	120,36
C(3)—C(4)—C(5)	117,57
C(3)—C(4)—C(7)	120,85
C(5)—C(4)—C(7)	121,54
C(4)—C(5)—C(6)	118,78
C(5)—C(6)—N(1)	123,85
C(4)—C(7)—S(9)	121,56
N(8)—C(7)—S(9)	122,27
N(8)—C(7)—C(4)	116,14
C(3)—C(2)—C(10)	121,64
N(1)—C(2)—C(10)	116,43
C(2)—C(10)—C(11)	114,09
C(10)—C(11)—C(12)	110,97
C(11)—C(12)—C(13)	116,41
C(4)—C(3)—H(14)	117
C(2)—C(3)—H(14)	122
C(4)—C(5)—H(15)	120
C(6)—C(5)—H(15)	121
C(5)—C(6)—H(16)	118
N(1)—C(6)—H(16)	116
C(7)—N(8)—H(17)	122
C(7)—N(8)—H(18)	123
H(17)—N(8)—H(18)	110
C(2)—C(10)—H(19)	109
C(2)—C(10)—H(20)	106
C(11)—C(10)—H(19)	107
C(11)—C(10)—H(20)	113
H(19)—C(10)—H(20)	105
C(10)—C(11)—H(21)	107
C(10)—C(11)—H(22)	114
C(12)—C(11)—H(21)	118
C(12)—C(11)—H(22)	114
H(21)—C(11)—H(22)	90
C(11)—C(12)—H(23)	107
C(11)—C(12)—H(24)	111
C(13)—C(12)—H(23)	109
C(13)—C(12)—H(24)	89
H(23)—C(12)—H(24)	122
C(12)—C(13)—H(25)	112
C(12)—C(13)—H(26)	111
C(12)—C(13)—H(27)	92
H(25)—C(13)—H(26)	105
H(26)—C(13)—H(27)	127
H(25)—C(13)—H(27)	108

distances interatomiques:

$$\sigma^2(AB) = \sigma^2(A) + \sigma^2(B)$$

et celle des angles interatomiques:

$$\sigma^2(\alpha) = \frac{\sigma^2(A)}{AB^2} + \sigma^2(B) \times \left(\frac{1}{AB^2} - \frac{2 \cos \alpha}{AB \cdot BC} + \frac{1}{BC^2} \right) + \frac{\sigma^2(C)}{BC^2}$$

puis noté sur le Tableau 4 la valeur moyenne de σ de chaque type de liaison ou d'angle.

Tableau 4. Valeur moyenne de l'écart-type correspondant à chaque type de liaison ou d'angle

$\bar{\sigma}_C \approx 0,004 \text{ \AA}$	$\bar{\sigma}_{C-C} \approx 0,006 \text{ \AA}$	$\bar{\sigma}_{C-N-C} \approx 0,6^\circ$
$\bar{\sigma}_N \approx 0,004$	$\bar{\sigma}_{C-N} \approx 0,006$	$\bar{\sigma}_{C-C-N} \approx 0,6$
$\bar{\sigma}_S \approx 0,002$	$\bar{\sigma}_{S-C} \approx 0,005$	$\bar{\sigma}_{C-C-C} \approx 0,6$
$\bar{\sigma}_H \approx 0,05$	$\bar{\sigma}_{C-H} \approx 0,05$	$\bar{\sigma}_{S-C-C} \approx 0,5$
		$\bar{\sigma}_{S-C-N} \approx 0,5$
		$\bar{\sigma}_{H-C-C} \approx 5$
		$\bar{\sigma}_{H-C-H} \approx 7$

Il existe des caractères constants dans les molécules de cette série (Tableau 5). Celle-ci n'échappe pas à la règle:

– les distances C–N du noyau pyridinique sont les plus courtes du cycle;

– les liaisons C(7)–N(8) du groupe thiocarbamoyl et C(7)–S(9) sont courtes pour des liaisons simples. Cela semble indiquer une certaine délocalisation électronique, dans le groupement thiocarbamoyl, due vraisemblablement à la présence du noyau pyridinique.

D'autre part, en utilisant le programme de Schomaker, Waser, Marsh & Bergman (1959), nous avons déterminé les équations des trois plans moyens les plus intéressants.

Les plans ainsi définis:

plan I constitué par les atomes N(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6);

plan II constitué par les atomes C(4), C(7), N(8), S(9);

plan III constitué par les atomes C(2), C(10), C(11), C(12), C(13);

ont pour équation:

$$\text{I} \quad -0,5544x - 0,0589y + 0,8300z - 4,6354 = 0$$

$$\text{II} \quad -0,3964x + 0,5274y + 0,7514z - 1,1773 = 0$$

$$\text{III} \quad 0,3211x - 0,6351y + 0,7024z - 0,8578 = 0$$

Les écarts des atomes au plan I sont donnés par le Tableau 6.

Les distances des différents atomes du cycle au plan moyen de celui-ci montrent qu'il est pratiquement plan. Par contre, les atomes N(8) et S(9) sont nettement en dehors de ce plan; il en est de même pour les atomes de la chaîne butyle C(11), C(12), C(13).

Ces résultats sont en accord avec:

– d'une part, l'angle dièdre que forment les plans I et II: $35,67^\circ$.

Cette rotation du groupement thiocarbamoyl est due à l'encombrement stérique du soufre. La distance S(9)–H(14) est égale à $2,80 \text{ \AA}$. Elle est inférieure à la somme des rayons de van der Waals (3 \AA).

– D'autre part, l'angle dièdre formé par les plans I et III: $63,74^\circ$. On peut expliquer cette rotation du

Tableau 5. Distances en \AA

	N(1)—C(2)	N(1)—C(6)	C(7)—N(8)	C(7)—S(9)
Thiocarbamoyl-4 pyridine	1,36	1,32	1,32	1,65
Ethyl-2 thiocarbamoyl-4 pyridine	1,35	1,34	1,32	1,68
Propyl-2 thiocarbamoyl-4 pyridine	1,36	1,35	1,33	1,67
Butyl-2 thiocarbamoyl-4 pyridine	1,35	1,33	1,30	1,67

Tableau 6. Distances en Å au plan I

N(1)	-0,0019
C(2)	-0,0094
C(3)	0,0107
C(4)	-0,0012
C(5)	-0,0097
C(6)	0,0116
C(7)	-0,0398
N(8)	-0,7239
S(9)	0,7790
C(10)	-0,0782
C(11)	1,1472
C(12)	0,9919
C(13)	1,9643

groupement butyle par l'encombrement créé par le premier $-\text{CH}_2$. En effet, la distance $\text{H}(14)-\text{H}(19)$ égale à 2,44 Å représente la somme des rayons de van der Waals de deux atomes d'hydrogène.

Organisation de la structure

Les Tableaux 7 et 8 donnent respectivement les différentes liaisons hydrogène et les principales distances inférieures à 4,20 Å entre molécules voisines.

Le code de symétrie pour les Tableaux 7 et 8 est:

I	x	y	z
II	$x-1$	y	z
III	x	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$
IV	$x+1$	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$
V	\bar{x}	\bar{y}	z
VI	$1-x$	$\frac{1}{2}+y$	$-\frac{1}{2}-z$
VII	\bar{x}	$\frac{1}{2}+y$	$-\frac{1}{2}-z$

La projection parallèlement à [010] (Fig. 4) montre très clairement que ce cristal est constitué de feuillets orientés suivant la direction [102].

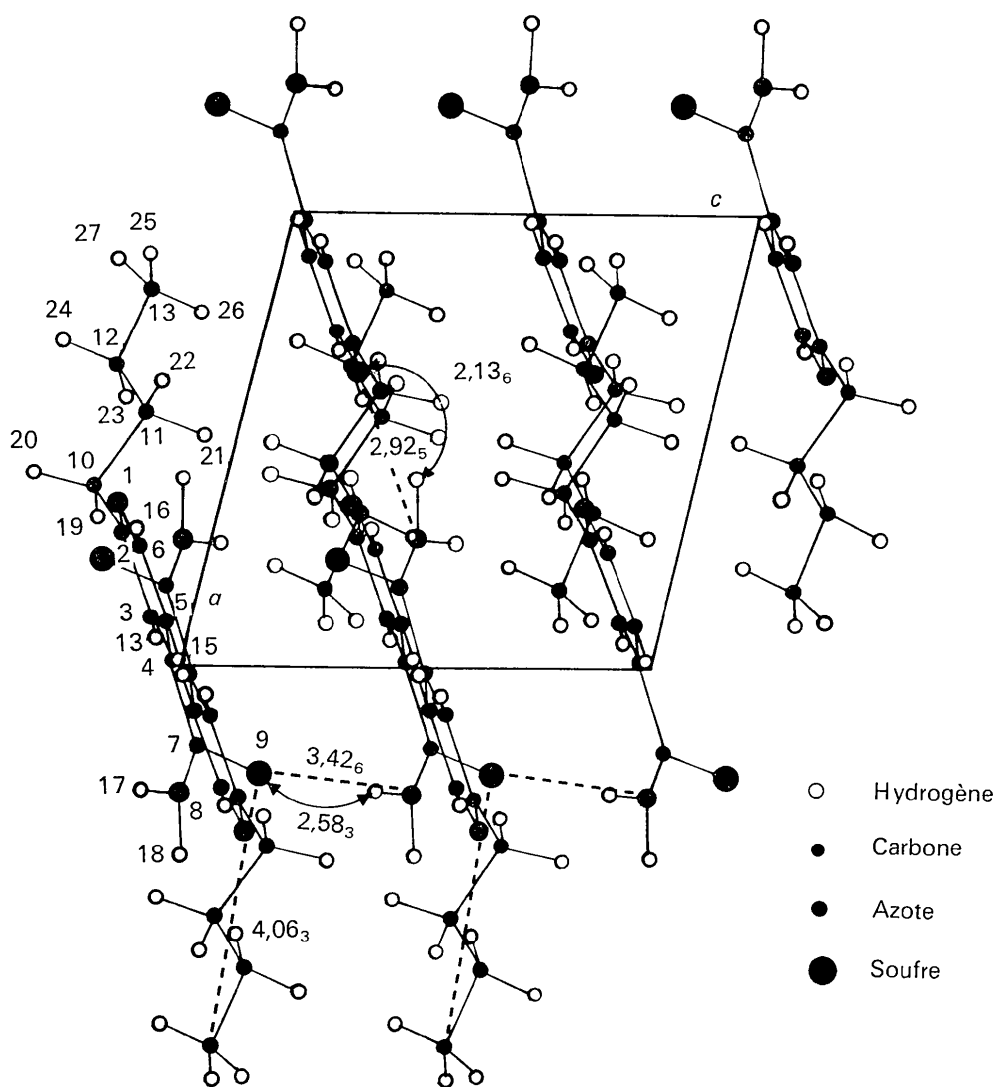


Fig. 4. Projection de la structure parallèlement à [010].

Tableau 7. *Liaisons hydrogène*

Pour le code de symétrie, voir le texte.

Atome	de la molécule	à l'atome	de la molécule	Distance en Å
N(8)	I	N(1)	IV	2,925
H(18)	I	N(1)	IV	2,136
S(9)	I	N(8)	III	3,426
S(9)	I	H(17)	III	2,583
S(9)	I	H(17)	III	2,583

La projection parallèlement à [001] (Fig. 5) indique que chaque enchaînement, sensiblement parallèle au plan de glissement se différencie de l'autre par l'orientation des molécules qui la composent : elles sont, à peu près, à 180° les unes des autres. Dans ces conditions, la cohésion cristalline résulte principalement des liaisons suivantes.

A. *Dans un feuillet*

1. Dans un enchaînement c'est la liaison hydrogène:

$$N(8, I) \cdots N(1, IV) = 2,925$$

$$H(18, I) \cdots N(1, IV) = 2,136$$

qui est responsable (Figs. 4 et 5).

L'angle correspondant a pour valeur:

$$N(8, I) \cdots H(18, I) \cdots N(1, IV) = 149,43^\circ.$$

2. Entre deux enchaînements

on trouve un contact de van der Waals (Figs. 4 et 5):

$$S(9, I) \cdots C(13, V) = 4,063.$$

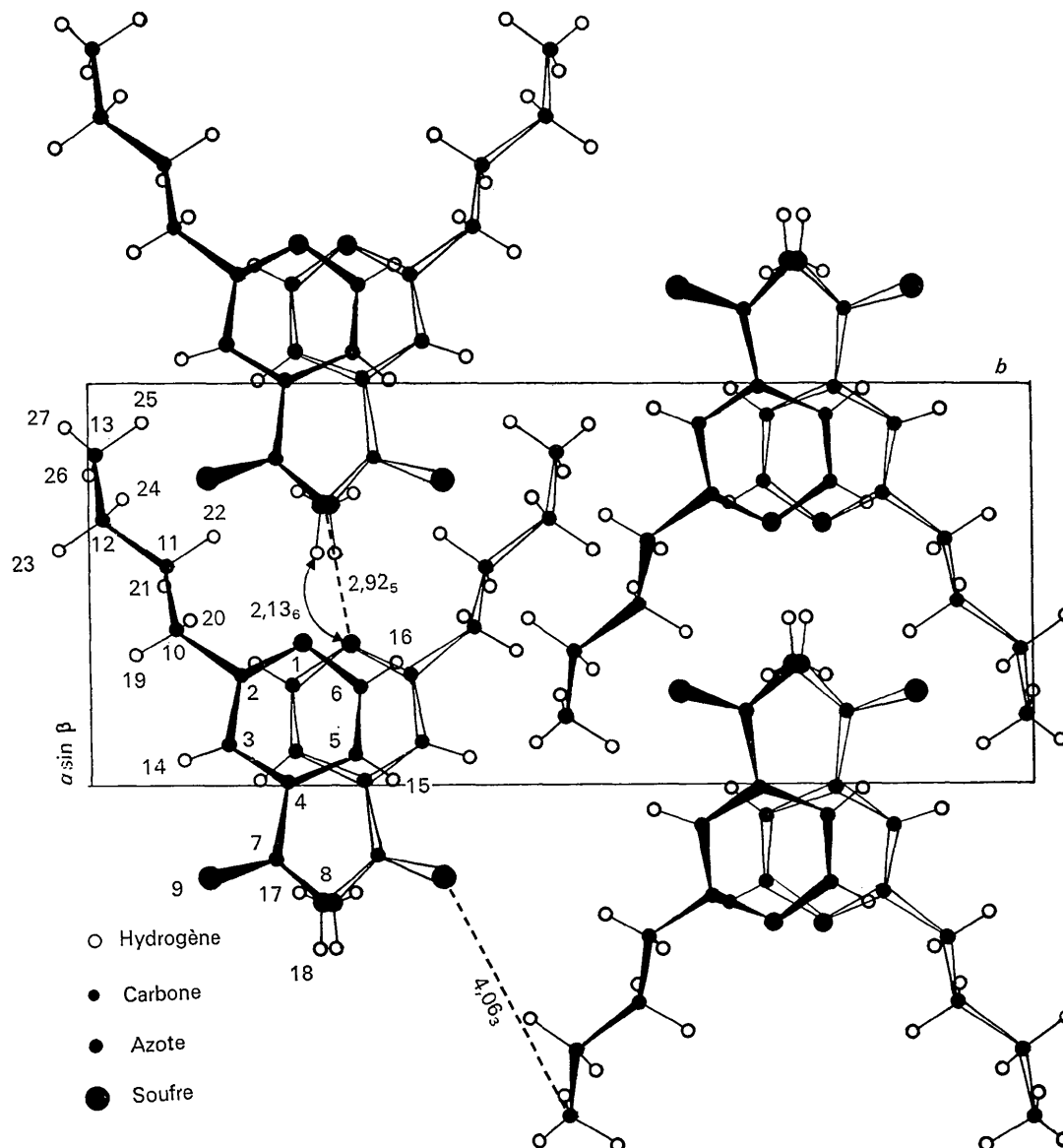


Fig. 5. Projection de la structure parallèlement à [001].

Tableau 8. Distances interatomiques inférieures à 4,20 Å

Pour le code de symétrie, voir le texte.

Atome	de la molécule	à l'atome	de la molécule	Distance en Å
C(6)	I	N(1)	III	3,610
N(8)	I	C(11)	IV	3,627
C(5)	I	N(1)	IV	3,685
C(5)	I	C(2)	IV	3,692
S(9)	I	C(5)	III	3,728
N(8)	I	C(10)	IV	3,751
C(7)	I	N(8)	III	3,752
C(4)	I	C(6)	III	3,775
N(8)	I	C(6)	IV	3,775
C(6)	I	C(2)	IV	3,787
C(4)	I	C(5)	III	3,795
C(7)	I	C(5)	III	3,831
C(13)	I	C(3)	II	3,834
C(7)	I	N(1)	IV	3,855
N(1)	I	N(8)	II	3,930
C(10)	III	C(12)	VI	3,990
C(13)	III	C(13)	VII	4,006
S(9)	I	C(13)	V	4,063
C(3)	I	C(13)	V	4,067

B. Entre les feuillets

C'est la liaison hydrogène:

$$\begin{aligned} S(9, I) \cdots N(8, III) &= 3,426 \\ S(9, I) \cdots H(17, III) &= 2,583 \end{aligned}$$

qui est le lien le plus étroit. (Figs. 4 et 6).
L'angle correspondant a pour valeur:

$$S(9, I) \cdots H(17, III) \cdots N(8, III) = 169,72^\circ.$$

Outre les liaisons principales, il existe un certain nombre de liaisons du type van der Waals qui viennent contribuer, dans d'autres directions, à la cohésion cristalline (Tableau 8).

Conclusions

Tous les caractères structuraux propres à cette série se retrouvent dans leur intégralité.

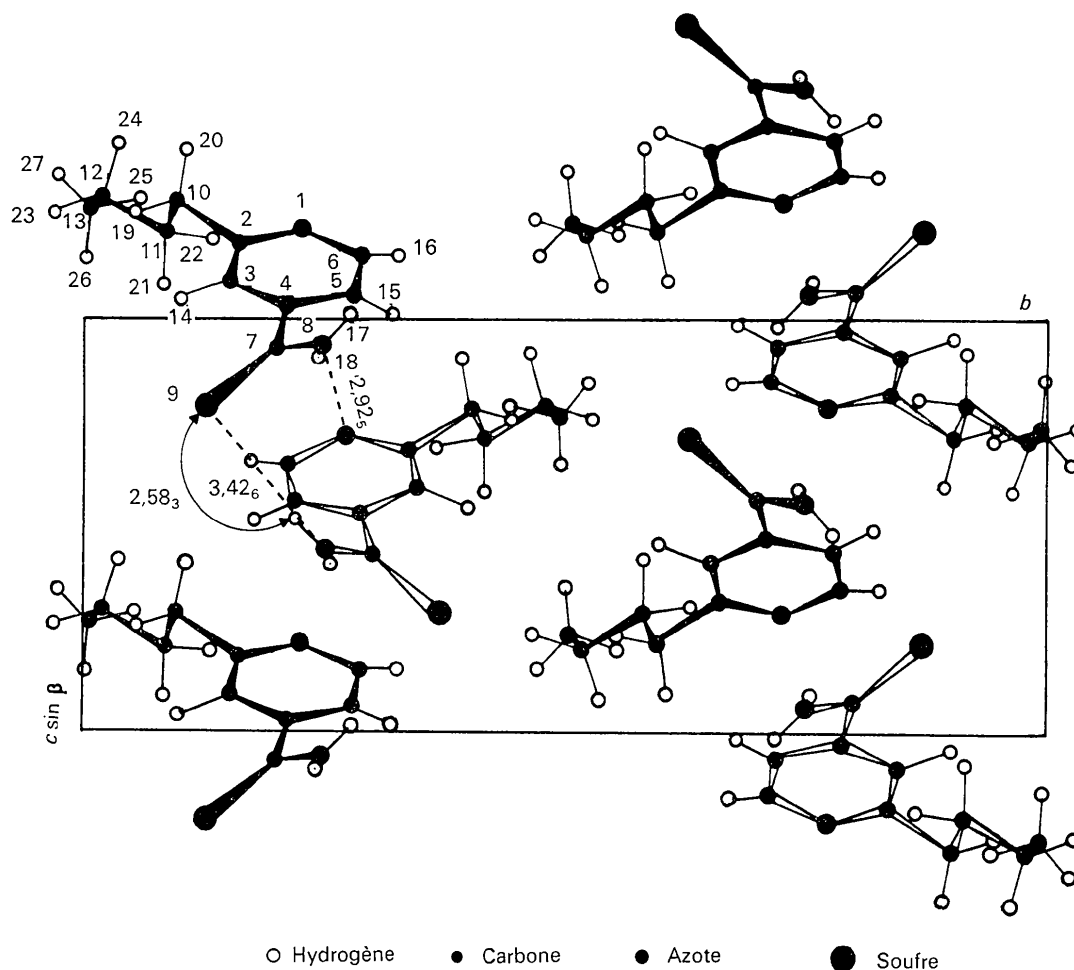


Fig. 6. Projection de la structure parallèlement à [100].

Soulignons l'étroite similitude de la structure des dérivés méthylé (Colleter, Gadret & Goursolle, 1969), propylé (Colleter, Gadret & Goursolle, 1970), et butylé.

Travail effectué grâce au concours de la Fondation pour la Recherche Médicale Française.

Références

AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). Communication personnelle.

- COLLETER, J. C. & GADRET, M. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **9**, 3463-3469.
 COLLETER, J. C. & GADRET, M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 513-519.
 COLLETER, J. C., GADRET, M. & GOURSOLLE, M. (1969). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **268**, 1754-1757.
 COLLETER, J. C., GADRET, M. & GOURSOLLE, M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1510-1518.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600-604.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3178.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 2344

The Crystal and Molecular Structure of Diaquobis-(*N,N*-diethylnicotinamide)-diisothiocyanatozinc

BY F. BIGOLI, A. BRAIBANTI, M. A. PELLINGHELLI AND A. TIRIPICCHIO

Istituto di Chimica Generale, Università di Parma, Centro di Studio per la Strutturistica Diffraattometrica del C.N.R., Parma, Italy

(Received 21 May 1973; accepted 23 May 1973)

Crystals of the title compound, $Zn(C_{10}H_{14}N_2O)_2(NCS)_2(H_2O)_2$, are triclinic, space group $P\bar{1}$ with $a = 7.626$ (7), $b = 11.998$ (10), $c = 9.486$ (8) Å, $\alpha = 98.7$ (1), $\beta = 123.7$ (1), $\gamma = 97.2$ (1)°, $Z = 1$. The structure has been determined by X-ray methods from three-dimensional intensity data collected on a single crystal automated diffractometer. The structure, solved by Fourier methods and refined by least-squares, consists of discrete centrosymmetric octahedral complexes held together by hydrogen bonds $O_w-H \cdots O$ and $O_w-H \cdots S$. The organic ligands coordinate only through the pyridine nitrogen atoms; the other ligands are the water molecules and the nitrogen atoms of the isothiocyanate groups. The strongest interaction between metal and donor atoms appears to be that involving the isothiocyanate group.

Introduction

Structure analyses of complexes formed by *N,N*-diethylnicotinamide (DENA) with cadmium dithiocyanate (Bigoli, Braibanti, Pellinghelli & Tiripicchio, 1972) and with manganese dithiocyanate (Bigoli, Braibanti, Pellinghelli & Tiripicchio, 1973) show coordination through the pyridine nitrogen and the amide oxygen, so that the organic ligand acts as a bridge between different coordination polyhedra. Single (in the case of cadmium) and double (in the case of manganese) ribbons of bridging ligands run through the structure. In both compounds coordination is octahedral but in the cadmium complex, in which the ratio Cd:DENA is 1:1, the thiocyanate groups also act as bridges, while in the manganese derivative, in which the ratio Mn:DENA is 1:2, the thiocyanate groups are monodentate.

In the present paper the crystal structure of diaquobis-(*N,N*-diethylnicotinamide)diisothiocyanatozinc is reported. In this complex no bridges are formed and the organic ligand coordinates to metal only through the pyridine nitrogen which is the more basic point.

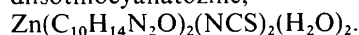
Experimental

Preparation

Crystals of $Zn(DENA)_2(NCS)_2(H_2O)_2$ suitable for X-ray analysis were obtained by slow evaporation of an aqueous solution containing zinc thiocyanate and *N,N*-diethylnicotinamide. At first, crystals of the dihydrate were formed, which, on standing in the mother liquor, decomposed into the anhydrous complex $Zn(DENA)(NCS)_2$.

Crystal data

Compound: diaquobis-(*N,N*-diethylnicotinamide)-diisothiocyanatozinc,



F.W. 574.03;

Unit cell: the parameters, determined from rotation and Weissenberg photographs and refined with data obtained on an automated single crystal diffractometer (Cu $K\alpha$, $\lambda = 1.54178$ Å), are:

$a = 7.626$ (7), $b = 11.998$ (10), $c = 9.486$ (8) Å;

$\alpha = 98.7$ (1), $\beta = 123.7$ (1), $\gamma = 97.2$ (1)°;

$V = 690.6$ Å³; $Z = 1$;

$D_x = 1.38$, $D_m = 1.39$ g cm⁻³;