

ENEMARK, J. H. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 1952–1957.  
 ENEMARK, J. H. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 1575–1581.  
 ENEMARK, J. H. & IBERS, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 2339–2344.  
 FRENZ, B. A., ENEMARK, J. H. & IBERS, J. A. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 1288–1293.  
 GILLI, G., SACERDOTI, M. & REICHENBACH, G. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2306–2308.  
 HARRISON, W. & TROTTER, J. (1971). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1542–1546.

JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, revised. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 KETTLE, S. F. A. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 1661–1663.  
 MAGUE, J. T. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 1610–1618.  
 MINGOS, D. M. P. & IBERS, J. A. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 1105–1111.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.  
 WARD, D. L., CAUGHLAN, C. N., VOECKS, G. E. & JENNINGS, P. W. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1949–1956.

*Acta Cryst.* (1974). **B30**, 1490

## Structure Cristalline et Moléculaire du Benzotriazole

PAR A. ESCANDE, J. L. GALIGNÉ ET J. LAPASSET

*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Université de Montpellier II, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France*

(Reçu le 3 septembre 1973, accepté le 17 décembre 1973)

Benzotriazole crystallizes in the space group  $P2_1$  in a unit cell of dimensions  $a = 11.92$ ,  $b = 23.55$ ,  $c = 4.13$  Å  $\beta = 94.45^\circ$ . The unit cell contains 8 molecules. 2023 independent intensities were collected on an automatic diffractometer by a  $\theta$ - $2\theta$ -scan method with  $\text{Cu } K\alpha$  radiation. The structure was refined by full-matrix least-squares calculations to a conventional  $R$  of 0.056. The four independent molecules are planar and show the same configuration.

Dans le cadre d'une étude d'un ensemble d'hétérocycles azotés, il a été entrepris la détermination de la structure cristalline du benzotriazole  $\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_5$ . La formule du benzotriazole pouvant s'écrire de deux façons différentes suivant la position de l'atome d'azote porteur de l'atome d'hydrogène [Fig. 1(a) et (b)] l'intérêt de ce travail était d'essayer de lever cette indétermination.

### Partie expérimentale

Nous n'avons pu avoir de monocristaux convenables par les méthodes usuelles de cristallisation. Le cristal utilisé a été obtenu par fusion de zone sur un appareil construit au laboratoire. Il est cylindrique de diamètre 0,3 mm et a été taillé à 0,3 mm de longueur. Il a été monté de telle manière que l'axe  $a$  coïncide avec l'axe de la tête goniométrique.

Les études préliminaires ont été effectuées sur chambre de Weissenberg. Les paramètres ont été affinés par la méthode des moindres carrés à partir des mesures des angles de réflexions effectuées sur le diffractomètre qui a servi à la mesure des intensités. Les deux groupes  $P2_1$  et  $P2_1/m$  sont possibles d'après la loi d'extinction observée (extinction pour  $0k0 = 2n + 1$ ). La densité mesurée par la méthode de flottaison dans une solution d'IK indique la présence de huit molécules de benzotriazole par maille. Il y aura donc 4 ou 2 molécules cristallographiquement indépendantes par maille selon le groupe. Le test sur la distribution statistique des

intensités normalisées n'a pas permis de déterminer d'une façon nette si le groupe était centré ou non. Nous avons choisi *a priori* le groupe  $P2_1$ , la suite du travail a confirmé la validité de cette hypothèse.

Les 2023 réflexions de  $\sin \theta/\lambda < 0,6$  ont été mesurées sur un diffractomètre automatique Enraf Nonius, avec la radiation  $\text{Cu } K\alpha$  et la méthode de balayage  $\theta/2\theta$ . Les intensités obtenues ont été corrigées du facteur Lorentz polarisation. Les effets d'absorption ont été

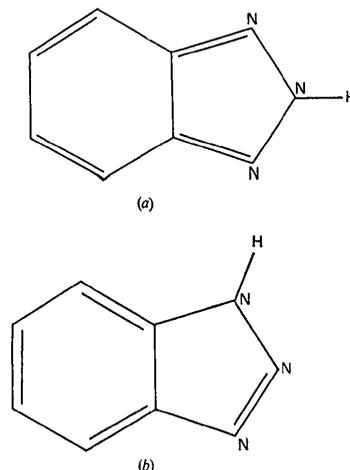


Fig. 1. Représentation des 2 types de molécules possibles.

jugés négligeables. Les facteurs de diffusion atomique sont ceux de Doyle & Turner (1968) pour les atomes de carbone et d'azote et ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène.

#### Données cristallographiques

Formule  $C_6N_3H_5$   
 Poids moléculaire: 119,18  
 $a = 11,92 \pm 0,005 \text{ \AA}$   
 $b = 23,55 \pm 0,01$   
 $c = 4,13 \pm 0,005$   
 $\beta = 94,45^\circ$

Groupe spatial  $P2_1$   
 $V = 1155 \text{ \AA}^3$   
 $Z = 8$   
 $D_{\text{obs}} = 1,31 \text{ g cm}^{-3}$   
 $D_{\text{calc}} = 1,37$   
 $\mu(\text{Cu K}\alpha): 7,42 \text{ cm}^{-1}$

#### Détermination de la structure

Le facteur d'agitation thermique global  $B$  et le facteur d'échelle  $K$  ont été déterminés par la méthode de Wilson (1942). La structure a été déterminée par les méthodes directes avec le système de programmes *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) en utilisant les 304 réflexions dont la valeur de  $E$  était supérieure à 1,39. La synthèse de Fourier, effectuée à partir des phases correspondant à la solution la plus probable, a permis de positionner tous les atomes à l'exception des atomes d'hydrogène. Quatre cycles d'affinement (les

Tableau 1. Paramètres de position et d'agitation thermique du benzotriazole

Les écarts types portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses; le facteur d'agitation  $T$  est égal à:  $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$  sauf pour les atomes d'hydrogène pour lesquels l'agitation thermique est prise isotrope:  $T = \exp(-BS^2)$ . Atomes non hydrogène: tous les paramètres sont multipliés par  $10^4$ .

	$x$	$y$	$z$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
N(11)	337 (4)	4081 (2)	-1384 (12)	59 (3)	15 (1)	684 (39)	2 (1)	50 (8)	2 (4)
N(21)	1429 (4)	3915 (2)	-1196 (13)	44 (3)	20 (1)	842 (41)	-1 (1)	41 (9)	6 (5)
N(31)	1551 (3)	3451 (2)	520 (12)	41 (3)	19 (1)	846 (39)	2 (1)	22 (8)	-3 (5)
C(41)	172 (5)	2835 (2)	3372 (14)	70 (4)	14 (1)	624 (39)	3 (1)	88 (10)	8 (5)
C(51)	-947 (5)	2813 (3)	3903 (15)	80 (5)	18 (1)	727 (44)	-5 (2)	54 (11)	6 (6)
C(61)	-1719 (4)	3226 (3)	2731 (14)	49 (4)	27 (1)	629 (40)	-2 (2)	28 (10)	-9 (6)
C(71)	-1417 (4)	3684 (3)	942 (14)	46 (4)	20 (1)	665 (40)	5 (2)	14 (10)	-7 (6)
C(81)	-268 (4)	3705 (2)	362 (12)	52 (4)	13 (1)	543 (32)	1 (1)	1 (10)	-1 (4)
C(91)	503 (4)	3304 (2)	1508 (13)	45 (4)	14 (1)	596 (36)	2 (1)	-16 (8)	-17 (5)
N(12)	3258 (4)	2505 (2)	9211 (13)	81 (4)	15 (1)	927 (42)	2 (2)	61 (11)	-13 (5)
N(22)	2449 (5)	2121 (3)	8539 (17)	67 (4)	20 (1)	1245 (56)	-2 (2)	61 (12)	-6 (7)
N(32)	2899 (5)	1686 (2)	7122 (17)	68 (5)	17 (1)	1123 (57)	-5 (2)	-3 (13)	-19 (7)
C(42)	4844 (7)	1477 (3)	5438 (16)	120 (8)	17 (1)	633 (45)	13 (3)	36 (14)	-1 (6)
C(52)	5905 (6)	1714 (4)	5631 (17)	92 (7)	28 (2)	820 (51)	18 (3)	108 (14)	28 (8)
C(62)	6137 (6)	2242 (4)	7060 (19)	67 (6)	31 (2)	902 (57)	-4 (3)	45 (14)	47 (9)
C(72)	5339 (5)	2561 (3)	8400 (16)	78 (5)	19 (1)	737 (46)	-8 (2)	5 (12)	24 (7)
C(82)	4264 (5)	2328 (2)	8249 (14)	62 (4)	13 (1)	618 (38)	1 (2)	10 (10)	10 (5)
C(92)	4011 (5)	1796 (3)	6877 (15)	68 (5)	14 (1)	681 (42)	1 (2)	-1 (11)	12 (6)
N(13)	1271 (4)	826 (2)	6178 (14)	55 (3)	17 (1)	923 (44)	-4 (2)	6 (10)	-13 (5)
N(23)	1277 (4)	314 (2)	4752 (14)	66 (4)	19 (1)	1028 (45)	5 (2)	44 (11)	-28 (6)
N(33)	283 (4)	76 (2)	4914 (13)	69 (4)	17 (1)	862 (38)	0 (2)	21 (10)	-29 (5)
C(43)	-1499 (5)	392 (3)	7315 (15)	62 (4)	18 (1)	734 (43)	-6 (2)	11 (11)	8 (6)
C(53)	-1933 (5)	840 (3)	8915 (17)	65 (4)	24 (2)	860 (50)	2 (2)	69 (13)	23 (8)
C(63)	-1297 (6)	1331 (3)	9704 (16)	97 (6)	20 (1)	845 (51)	8 (2)	7 (13)	-8 (7)
C(73)	-199 (5)	1388 (3)	8990 (16)	89 (5)	15 (1)	750 (50)	0 (2)	5 (12)	-9 (6)
C(83)	238 (2)	922 (2)	7353 (14)	54 (4)	16 (1)	609 (38)	0 (2)	-6 (9)	-5 (5)
C(93)	-380 (5)	437 (2)	6543 (14)	57 (4)	14 (1)	648 (38)	-3 (2)	-14 (10)	5 (5)
N(14)	3615 (4)	3895 (2)	5007 (12)	52 (3)	18 (1)	762 (37)	-3 (2)	13 (9)	22 (5)
N(24)	4221 (4)	3541 (2)	3259 (13)	71 (4)	16 (1)	870 (43)	-1 (2)	-3 (10)	-1 (5)
N(34)	5261 (4)	3715 (2)	3458 (13)	65 (4)	17 (1)	741 (40)	5 (2)	16 (10)	2 (6)
C(44)	6255 (5)	4554 (3)	6219 (15)	47 (4)	20 (1)	679 (42)	-3 (2)	6 (10)	25 (6)
C(54)	6057 (6)	5008 (3)	8106 (16)	83 (5)	22 (1)	707 (47)	-11 (2)	-36 (13)	35 (7)
C(64)	4970 (6)	5124 (3)	9127 (16)	112 (7)	19 (1)	686 (48)	4 (3)	41 (15)	0 (7)
C(74)	4061 (5)	4790 (3)	8279 (14)	69 (5)	21 (1)	603 (40)	6 (2)	40 (11)	12 (6)
C(84)	4266 (4)	4316 (2)	6347 (14)	42 (4)	18 (1)	541 (38)	-1 (2)	3 (9)	26 (6)
C(94)	5333 (4)	4200 (2)	5352 (13)	50 (4)	18 (1)	518 (39)	4 (1)	8 (9)	21 (5)

Tous les paramètres de position sont multipliés par  $10^4$

	$x$	$y$	$z$	$B$		$x$	$y$	$z$	$B$
H(111)	3	4431	2708	3,76	H(131)	1964	1116	6371	4,42
H(411)	761	2520	4281	3,87	H(431)	-1993	23	6684	4,20
H(511)	-1239	2466	5288	4,51	H(531)	-2781	817	9584	4,88
H(611)	-2579	3181	3258	4,35	H(631)	-1685	1672	10909	5,21
H(711)	-2010	4001	52	3,94	H(731)	289	1758	9626	4,51
H(121)	3128	2903	10368	4,71	H(141)	2735	3849	5293	4,08
H(421)	4664	1078	4277	4,95	H(441)	7072	4470	5430	3,95
H(521)	6575	1484	4648	5,60	H(541)	6738	5286	8847	4,87
H(621)	6977	2403	7107	5,60	H(641)	4862	5487	10623	5,02
H(721)	5528	2965	9496	4,54	H(741)	3243	4883	9035	4,23

deux premiers utilisant 500 réflexions, les deux suivants les utilisant toutes) portant sur les coordonnées et le facteur de température isotrope ont abouti à  $R=0,11$  avec  $R = \frac{\sum(|KF_o - |F_c||)}{\sum|KF_o|}$ . Par la suite, nous avons continué en affinant également sur les 6 coefficients d'agitation thermique anisotrope en utilisant le programme écrit par Busing, Martin & Levy (1962). Une modification apportée à ce programme nous a permis avant chaque cycle de calculer la position des

atomes d'hydrogène du cycle benzénique à partir des caractéristiques des liaisons (distance C-H 1,0 Å). Pour ces atomes l'agitation thermique a été prise isotrope et égale à celle de l'atome auquel il est lié. Etant donné le nombre élevé d'atomes, nous n'avons pu affiner simultanément que sur les paramètres correspondant à la moitié des atomes non hydrogène du motif.

Après un cycle d'affinement qui nous a conduit à  $R=0,075$ , il est apparu pour chacune des molécules

Tableau 2. *Mouvements d'agitation thermique et orientation des ellipsoïdes d'agitation thermique*

L'espace est rapporté à un trièdre direct orthonormé  $Ox, Oy, Oz$  tel que  $Oz$  coïncide avec  $c$  et  $Oy$  avec  $b$ ; le tableau donne pour chaque atome, l'écart quadratique moyen  $\sqrt{u^2}$  suivant les trois axes principaux de l'ellipsoïde et les cosinus directeurs de ces axes. Tous les paramètres sont multipliés par  $10^3$ .

	$\sqrt{u^2}$	$Ox$	$Oy$	$Oz$		$\sqrt{u^2}$	$Ox$	$Oy$	$Oz$
N(11)	191	822	-420	-386	C(42)	306	927	374	39
	216	369	907	-202		200	374	-909	-183
	249	435	24	900		233	33	-184	982
N(21)	174	977	92	-193	C(52)	202	793	-371	-483
	238	121	982	144		333	592	654	470
	271	177	165	970		247	141	-659	739
N(31)	170	990	-119	-79	C(62)	206	850	324	-416
	233	125	990	70		326	7	782	623
	270	69	-79	994		252	527	-532	662
C(41)	229	911	410	42	C(72)	276	434	-573	-696
	196	387	-886	255		200	485	799	-356
	235	141	-217	966		238	760	-183	624
C(51)	263	682	-174	710	C(82)	211	982	186	14
	207	621	652	-436		192	175	-945	278
	245	387	-738	-553		234	65	-271	-960
C(61)	185	979	56	-196	C(92)	221	934	295	200
	282	90	-981	173		193	233	-930	285
	231	182	187	965		249	270	-220	-938
C(71)	176	953	-294	-78	N(13)	190	877	470	98
	250	184	762	-621		225	480	-864	-151
	233	242	577	780		285	13	179	-984
C(81)	195	902	352	249	N(23)	197	746	-600	-288
	186	420	-849	-320		240	660	726	195
	221	98	393	-914		306	92	335	938
C(91)	174	958	14	287	N(33)	223	990	141	27
	190	138	-898	-417		205	139	-903	-406
	242	252	439	-862		284	33	-406	913
N(12)	237	870	389	-302	C(43)	195	803	589	-89
	199	321	-913	-250		236	554	-686	472
	289	373	-121	920		257	217	-428	877
N(22)	212	962	214	-170	C(53)	201	901	99	-421
	243	197	-974	-111		245	304	-838	454
	329	190	-73	979		292	308	537	785
N(32)	237	754	-654	-54	C(63)	291	742	209	638
	197	653	739	165		213	562	-711	-421
	315	68	160	-985		261	366	671	-645
C(73)	248	802	-148	578	C(44)	181	976	210	-58
	204	38	980	197		214	190	-691	697
	262	595	136	-792		267	106	-691	-715
C(83)	192	954	107	280	C(54)	208	385	788	-480
	213	166	-967	-195		307	518	-615	-594
	235	249	233	-940		218	763	20	646
C(93)	204	548	-744	383	C(64)	286	968	188	163
	190	753	638	161		226	219	-956	-197
	246	364	-200	-910		241	119	226	-967
N(14)	189	934	329	-139	C(74)	207	850	-302	-417
	217	354	-802	482		263	490	775	400
	269	47	-499	-865		221	194	-544	816
N(24)	225	961	-217	174	C(84)	173	997	10	78
	212	212	976	45		250	58	-762	-645
	277	180	6	-984		189	53	648	-760
N(34)	199	744	-668	1	C(94)	178	791	-460	404
	235	666	741	-88		243	184	808	559
	253	58	66	996		201	584	368	-724

une nette différence entre les deux liaisons N–N. Ceci nous a permis d'une part d'exclure la possibilité d'une molécule symétrique [Fig. 1(a)] et d'autre part, d'identifier l'atome d'azote auquel est lié l'atome d'hydrogène en localisant la liaison N=N. Une série différence nous a amené à la même conclusion pour ces atomes d'hydrogène, mais la mauvaise définition des pics nous a conduit à les positionner par le calcul (distance N–H = 1,0 Å) comme nous l'avons fait pour ceux du cycle benzénique.

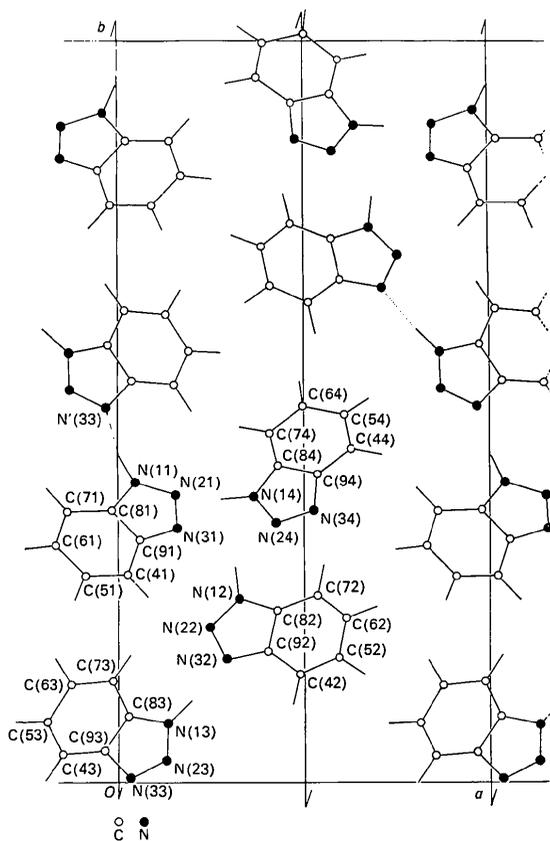


Fig. 2. Projection de la structure suivant c.

Deux cycles d'affinement portant sur tous les atomes non hydrogène ont conduit à une valeur finale de  $R=0,056$ .\*

### Résultats et discussion

Le Tableau 1 contient la liste des paramètres de position et d'agitation thermique ainsi que les écarts types associés. La numérotation utilisée pour les atomes non hydrogène est celle correspondant à la Fig. 2; le deuxième chiffre correspond au numéro de la molécule. Les atomes d'hydrogène portent le même numéro que l'atome auquel ils sont liés suivi de 1. Pour chaque atome, nous avons calculé les écarts quadratiques moyens suivant les 3 axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique; ces résultats figurent dans le Tableau 2.

#### Longueurs de liaison et angles de valence

Ces résultats sont rassemblés dans les Tableaux 3 et 4. La Fig. 3 montre la numérotation employée dans ces tableaux.

#### Précision des résultats

L'écart type maximum sur la position d'un atome est de 0,01 Å, celui sur les angles est de 0,8°.

#### Comparaison des molécules indépendantes

Rappelons qu'il a été établi au cours de la détermination de la structure que toutes les molécules sont du type représenté par la Fig. 1(b).

Un calcul de plan moyen effectué pour chacune des molécules a montré que celles-ci étaient planes (Tableau 5). Les écarts maximum entre deux liaisons homologues sont portés dans le Tableau 3. Pour essayer d'interpréter ces écarts à partir de la distribution de Student, nous avons calculé la probabilité pour que

\* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30323, 18 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 3. Longueurs des liaisons en Å

Les écarts types portant sur la dernière décimale sont entre parenthèses. La dernière colonne contient les écarts entre les deux liaisons les plus différentes.

Liaisons	Numéros des molécules				$\Delta$ max. (Å)
	1	2	3	4	
1-2	1,356 (9)	1,333 (9)	1,345 (9)	1,349 (8)	0,023
2-3	1,305 (9)	1,316 (10)	1,316 (9)	1,302 (9)	0,014
3-9	1,388 (10)	1,362 (11)	1,312 (9)	1,385 (9)	0,026
9-4	1,419 (11)	1,413 (11)	1,399 (11)	1,403 (10)	0,020
4-5	1,369 (11)	1,378 (13)	1,369 (11)	1,354 (11)	0,024
5-6	1,400 (12)	1,395 (11)	1,405 (12)	1,419 (12)	0,020
6-7	1,372 (11)	1,363 (11)	1,371 (12)	1,362 (11)	0,010
7-8	1,409 (11)	1,392 (11)	1,410 (10)	1,406 (10)	0,018
8-1	1,380 (9)	1,359 (10)	1,376 (9)	1,350 (8)	0,030
8-9	1,376 (10)	1,398 (10)	1,387 (9)	1,394 (9)	0,022

Tableau 4. Angles de valence (°)

La numérotation utilisée correspond à la Fig. 3.

Angles	Numéro des molécules			
	1	2	3	4
8-1-2	108,8	111,8	109,7	111,0
1-2-3	109,8	107,9	108,9	108,6
2-3-9	107,7	108,5	108,5	108,2
3-9-8	108,7	108,7	108,2	108,1
9-8-1	105,0	103,1	104,7	104,1
9-4-5	115,6	115,6	117,0	116,6
4-5-6	122,7	122,4	122,0	121,8
5-6-7	122,7	122,8	122,5	122,6
6-7-8	114,7	115,6	115,0	115,8
7-8-9	123,3	122,7	123,2	121,7
8-9-4	121,0	120,8	120,4	121,5

des erreurs égales à ces écarts se produisent. Pour toutes les liaisons sauf pour la liaison 8-1, cette probabilité est supérieure à 5%, les écarts correspondants ne sont donc pas significatifs. Pour la liaison 8-1 l'écart est de 0,03 Å entre les molécules 1 et 4, la probabilité pour qu'une telle erreur se produise est de 3 à 4%, valeur qui ne permet pas de tirer de conclusions nettes mais simplement de dire que cet écart est peut-être significatif.

#### Liaisons hydrogène

Selon les données de Hamilton & Ibers (1968) et de Pimentel & McClellan (1960) les distances N...N dans les liaisons hydrogène N-H...N observées sont distribuées autour de la valeur moyenne 3,1 Å. Nous observons ici 2 liaisons N-H...N particulièrement courtes N...N=2,81 Å et 2,83 Å [Figs. 4(a) et (b)]; l'écart à la linéarité est de 13° et 15°. Ces liaisons peuvent donc être qualifiées de liaisons hydrogène N-H...N courtes. Il s'agit des liaisons N(13)-H(13)...N(32) et N(11)-H(11)...N'(33) est déduit de N(33) par l'axe  $2_1$  et une translation  $-c$ .

Par ailleurs, nous pouvons noter 4 distances N...N comprises entre 3,09 et 3,14 Å réparties comme indiqué sur la Fig. 5. [N'(24), N'(21), N'(31) sont déduits respectivement de N(24), N(21), N(31) par une translation  $c$ ]. Il est à noter de plus que chacun des 2 groupes

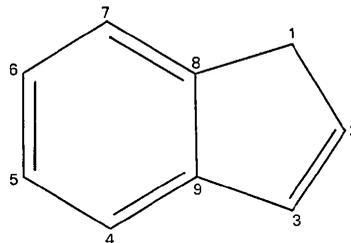


Fig. 3. Numérotation des positions atomiques utilisées dans les Tableaux 3 et 4.

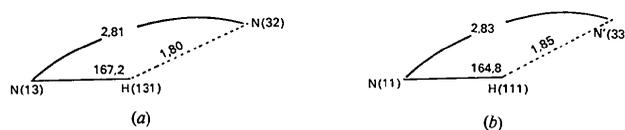


Fig. 4. Liaisons hydrogène.

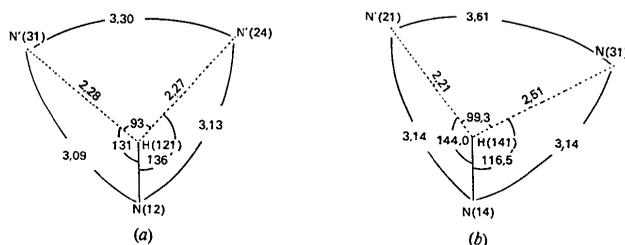


Fig. 5. Environnement des atomes d'hydrogène H(121) et H(141).

Tableau 5. Plans moyens

L'espace est rapporté à 3 axes orthonormés  $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$ .  $Ox$  et  $Oy$  coïncident respectivement avec  $a$  et  $b$ . Les distances sont en Å.

	Plan défini par	N(11), N(21), N(31), C(41), C(51), C(61), C(71), C(81), C(91)								
	Equation du plan	$0,125x + 0,536y + 0,835z - 6,232 = 0$								
Atome		N(11)	N(21)	N(31)	C(41)	C(51)	C(61)	C(71)	C(81)	C(91)
Distance au plan		-0,014	-0,007	0,012	-0,007	-0,001	-0,008	0,010	0,013	0,002
	Plan défini par	N(12), N(22), N(32), C(42), C(52), C(62), C(72), C(82), C(92)								
	Equation du plan	$0,149x - 0,442y + 0,884z - 1,308 = 0$								
Atome		N(12)	N(22)	N(32)	C(42)	C(52)	C(62)	C(72)	C(82)	C(92)
Distance au plan		-0,021	-0,006	0,018	-0,017	-0,006	-0,000	0,015	0,015	0,002
	Plan défini par	N(13), N(23), N(33), C(43), C(53), C(63), C(73), C(83), C(93)								
	Equation du plan	$0,249x - 0,414y + 0,875z - 4,727 = 0$								
Atome		N(13)	N(23)	N(33)	C(43)	C(53)	C(63)	C(73)	C(83)	C(93)
Distance au plan		-0,006	-0,004	-0,006	0,003	-0,001	-0,016	0,009	0,012	0,009
	Plan défini par	N(14), N(24), N(34), C(44), C(54), C(64), C(74), C(84), C(94)								
	Equation du plan	$0,143x - 0,556y + 0,818z + 2,813 = 0$								
Atome		N(14)	N(24)	N(34)	C(44)	C(54)	C(64)	C(74)	C(84)	C(94)
Distance au plan		-0,002	0,012	0,015	0,001	-0,002	-0,005	-0,006	-0,017	0,004

de 4 atomes est parfaitement plan avec des angles N-H...N compris entre 116° et 144° et des distances H...N comprises entre 2,21 et 2,51 Å, valeurs inférieures à la somme des rayons de van der Waals. Il semble donc que nous soyons en présence de liaisons hydrogène N-H...N bifurquées.

#### Empilement des molécules

Les angles dièdres des plans des différentes molécules avec le plan *ab* sont respectivement de 33,4°; 27,8°; 28,9°; 35,1° pour les molécules 1, 2, 3, 4. Le paramètre *c* étant faible, les molécules forment des piles suivant *c*, la distance entre deux molécules voisines d'une même pile est voisine de 3,5 Å. Ce sont les molécules 4 qui sont les plus rapprochées. De plus, elles sont orientées de telle manière que l'hétérocycle de l'une se superpose au cycle benzénique de celle qui s'en déduit par une translation *c*. Les distances interatomiques les plus courtes entre ces deux molécules ont été portées dans le Tableau 6. Parmi les piles formées par les différentes molécules, on peut en distinguer deux sortes. D'une part, celles formées par les molécules 1, 2, 4 qui sont disposées de telle manière que leur hétérocycle soient

en regard; elles n'échangent entre elles aucune liaison hydrogène caractérisée mais sont impliquées dans les géométries particulières décrites au paragraphe précédent faisant intervenir des contacts H...N.

D'autre part celle formée par les molécules 3 qui échangent une liaison hydrogène avec les molécules 1 et 2, on pourrait donc décrire la structure comme étant formée par des piles de 3 molécules (molécules 1, 2, 4), ces ensembles étant reliés par l'intermédiaire des piles correspondant aux molécules 3, grâce à des liaisons hydrogène. Chaque molécule 3 participe à 2 liaisons hydrogène avec les molécules 1 et 2 de deux ensembles distincts.

Nous remercions M Elguéro du Laboratoire de M Jacquier de nous avoir proposé ce travail et pour l'intérêt qu'il a accordé à nos résultats.

#### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.  
GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.  
HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, p. 16. New York: Benjamin.  
PIMENTEL, G. C. & MCCLELLAN, A. L. (1960). *The Hydrogen Bond*, p. 289. London: Freeman.  
STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.  
WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151–152.

Tableau 6. Distances interatomiques entre deux molécules 4

Le premier atome est pris dans le motif de base le deuxième s'en déduit par une translation *c*.

N(34)...C'(94)	3,55 Å
N(34)...C'(84)	3,40
N(24)...C'(84)	3,40
N(14)...C'(74)	3,56
N(14)...C'(84)	3,53

*Acta Cryst.* (1974). **B30**, 1495

### (-)<sub>589</sub>-[*l*-N,N,N',N'-Tetrakis-(2'-aminoethyl)-1,2-diaminopropane]cobalt(III) Hexacyanocobaltate(III) Trihydrate

BY A. KOBAYASHI, F. MARUMO AND Y. SAITO

*The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Roppongi-7, Minato-ku, Tokyo 106, Japan*

(Received 14 December 1973; accepted 18 January 1974)

(-)<sub>589</sub>-[Co(C<sub>11</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub>)] [Co(CN)<sub>6</sub>].3H<sub>2</sub>O, orthorhombic, *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, *a* = 10·855(5), *b* = 26·59(1), *c* = 8·705(3) Å, *Z* = 4, *D<sub>m</sub>* = 1·520, *D<sub>x</sub>* = 1·532 g cm<sup>-3</sup>. The absolute configuration of (-)<sub>589</sub>-[Co(*l*-mepenten)]<sup>3+</sup> determined with reference to the known absolute configuration of the ligand is skew chelate pairs *ΔΔΔ*. The conformations of the chelate rings in [Co(*l*-mepenten)]<sup>3+</sup> agree well with the prediction based on the conformational analysis.

#### Introduction

(-)<sub>589</sub>-[Co(*l*-mepenten)] [Co(CN)<sub>6</sub>].3H<sub>2</sub>O was kindly supplied by Professor K. Yamasaki of Nagoya University. The crystal used for X-ray analysis was an

orange-red rhombic thin plate and had the dimensions 0·36 × 0·32 × 0·07 mm. Two series of integrated equi-inclination Weissenberg photographs were taken with Fe *Kα* radiation (*λ* = 1·937 Å) around the *a* axis up to the sixth layer and around the *c* axis up to the second