

Fig. 4. A stereoscopic view of the molecular packing.

Table 4. Mean bond lengths in the isoindole system

	Ge-hp	Mg-phthalocyanine
N-C <sub>α</sub>	1.387 (5)	1.367 (4)
C <sub>α</sub> -C <sub>β</sub>	1.476 (5)	1.456 (5)
C-C <sub>benz</sub>	1.373 (6)	1.394 (5)
	1.387 (6)	1.391 (5)
	1.374 (7)	1.377 (5)

because of the participation of the conjugated forms (b) and (c).

All intermolecular distances are significantly greater than the van der Waals distances. Apart from aesthetic considerations there are no special features in the molecular packing (Fig. 4).

The authors thank Dr Wöhrle and his co-workers for supplying the crystals and the Deutsche Forschungsgemeinschaft for financial support.

#### References

- COTTON, F. A. & WILKINSON, G. (1968). *Anorganische Chemie*. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften.
- CULLEN, D. L. & MEYER, E. F. JR (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2507-2515.
- ESPOSITO, J. N., SUTTON, L. E. & KENNEY, M. E. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 1116-1120.
- FISCHER, M. S., TEMPLETON, O. H., ZALKIN, A. & CALVIN, M. (1971). *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 2622-2628.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- MEYER, G. & WÖHRLE, D. (1972). Private communication. *Siemens AED-Handbuch* (1966). Eg-Anleitung 4850, Karlsruhe.
- SPEAKMAN, J. C. (1953). *Acta Cryst.* **6** 784-791.
- X-RAY system (1972). Technical Report TR-192, Computer Science Center, Univ. of Maryland.

*Acta Cryst.* (1974). **B30**, 2848

## Dinitratobis(antipyrine)zinc(II)

PAR CLAUDE BRASSY ET MARIE-CHRISTINE MICHAUD

*Laboratoire de Chimie Structurale, Faculté des Sciences, 40 Avenue du Recteur Pineau, 86022-Poitiers, France*

ET JEAN DELETRÉ ET JEAN-PAUL MORNON

*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, Université de Paris VI, Tour 16, 4 Place Jussieu, 75230-Paris Cedex 05, France*

(Reçu le 10 avril 1974, accepté le 14 mai 1974)

Zn(C<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, tetragonal, *P*4<sub>1</sub>, *a* = *b* = 9.94 ± 0.02, *c* = 25.50 ± 0.10 Å, *D*<sub>c</sub> = 1.492 ± 0.012, *D*<sub>m</sub> = 1.48 ± 0.02, μ = 15 cm<sup>-1</sup> (Cu Kα), *Z* = 4, |*F*(000)| = 1168, *M* = 566, *R* = 0.107 for 2179 unweighted reflexions. The structure, solved by the heavy-atom method, contains Zn(antipyrine)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in van der Waals contacts. The zinc atom is surrounded by two oxygen atoms from two similar antipyrine molecules and by four oxygen atoms belonging to one symmetric and one unsymmetric bidentate NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

#### Introduction

Les cristaux sont préparés selon la méthode décrite par Souchay (1940), en chauffant légèrement dans les

proportions stoechiométriques, de l'antipyrine et du nitrate de zinc. Des recristallisations dans l'alcool amylique fournissent des petits cristaux incolores, transparents, ayant la forme de petites pyramides à

base carrée, ou de prismes droits surmontés d'une pyramide.

Nous avons réalisé les enregistrements des réflexions sur chambre de Weissenberg, en utilisant la technique des films multiples, le cristal tournant autour de l'axe *b*. Les mesures des intensités ont été faites soit à l'aide d'un densitomètre, soit par comparaison avec une échelle étalonnée. Ces intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation, mais non du facteur d'absorption, qui a été négligé; nous avons calculé les modules des facteurs de structure normalisés. Des tentatives de résolution par méthode de Patterson, par addition symbolique ou par méthode de multirésolution (programme *MULTAN* de Germain, Main & Woolfson, 1971) se sont soldés par des échecs dus à la symétrie du cristal et à la position particulière de l'atome lourd. Finalement une distribution d'un certain nombre de phases a été donné par le programme

*CUI* (programme de laboratoire: cf. Appendice) à partir de la position de l'atome de zinc, dont les coordonnées *X* et *Y* sont obtenues à partir d'une section de Patterson, la cote *a* a été fixée arbitrairement. Des sections de Fourier effectuées sur un quart de la maille ont permis de localiser tous les atomes de la molécule sauf les atomes d'hydrogène. Pour ces derniers, les atomes H(1) et H(7) liés aux cycles pyrazoles ont été obtenus par série différence après un certain nombre de cycles d'affinement opérés à l'aide du programme *AFFINE* sur IBM 370/165. Lorsque le

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique*

Déviations standard entre parenthèses. Chaque quantité  $\times 10^4$  sauf les coefficients *B* des atomes d'hydrogène. Les atomes d'hydrogène n'ont pas été affinés.

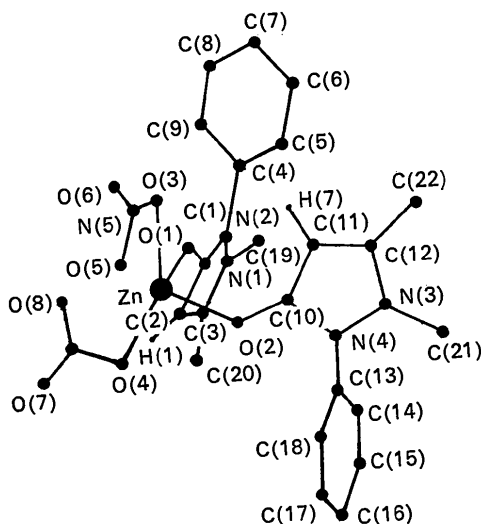


Fig. 1. Projection de la molécule.

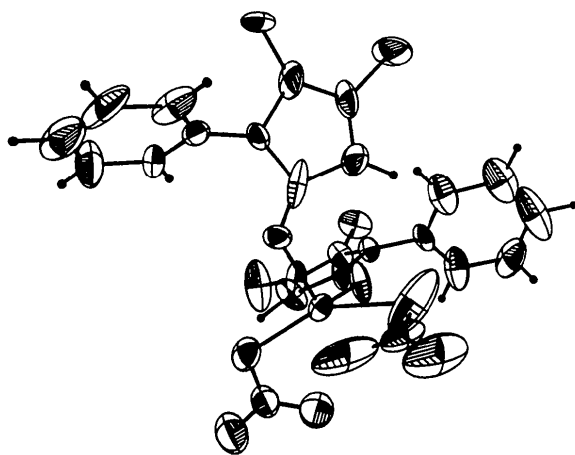


Fig. 2. Représentation de la molécule: ellipsoïdes thermiques à 50% de probabilité.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Zn	7634 (2)	8088 (2)	3724 (0)	
O(1)	6697 (9)	9664 (9)	3499 (5)	
O(2)	8568 (9)	7287 (10)	3134 (3)	
O(3)	5623 (17)	7012 (14)	3684 (9)	
O(4)	9328 (11)	8547 (11)	4130 (5)	
O(5)	7118 (23)	6215 (17)	4119 (7)	
O(6)	5309 (21)	5157 (18)	4102 (7)	
O(7)	9718 (15)	9405 (16)	4862 (7)	
O(8)	7725 (12)	9041 (12)	4641 (5)	
N(1)	7116 (12)	13046 (11)	3202 (5)	
N(2)	6420 (10)	11852 (10)	3167 (4)	
N(3)	8270 (12)	7231 (14)	1807 (6)	
N(4)	8978 (11)	7066 (12)	2290 (4)	
N(5)	5918 (17)	6127 (14)	3957 (5)	
N(6)	8913 (13)	8965 (14)	4559 (5)	
C(1)	7147 (12)	10797 (14)	3413 (6)	
C(2)	8352 (15)	11455 (12)	3598 (6)	
C(3)	8260 (13)	12811 (12)	3446 (7)	
C(4)	5043 (12)	11764 (14)	3055 (5)	
C(5)	4635 (18)	10915 (19)	2660 (9)	
C(6)	3230 (21)	10867 (19)	2525 (9)	
C(7)	2297 (23)	11612 (21)	2823 (12)	
C(8)	2758 (18)	12407 (22)	3241 (8)	
C(9)	4143 (15)	12457 (16)	3344 (8)	
C(10)	8130 (13)	7413 (13)	2681 (8)	
C(11)	6868 (15)	7811 (17)	2454 (6)	
C(12)	7052 (15)	7714 (17)	1943 (7)	
C(13)	10281 (13)	6553 (13)	2289 (5)	
C(14)	10599 (19)	5232 (16)	2140 (6)	
C(15)	11925 (26)	4750 (22)	2180 (8)	
C(16)	12941 (29)	5603 (30)	2381 (9)	
C(17)	12600 (20)	6899 (27)	2533 (10)	
C(18)	11283 (14)	7414 (17)	2487 (6)	
C(19)	6696 (19)	14130 (15)	2869 (7)	
C(20)	9299 (17)	13900 (15)	3502 (11)	
C(21)	8993 (16)	7294 (18)	1314 (5)	
C(22)	6040 (21)	8016 (24)	1511 (7)	
H(1)	9102	11060	3822	2,8
H(2)	5305	10383	2453	4,0
H(3)	2904	10299	2232	4,5
H(4)	1316	11558	2740	3,6
H(5)	2088	12939	3448	4,7
H(6)	4469	13025	3636	4,4
H(7)	5993	8152	2577	2,6
H(8)	9884	4639	1995	3,3
H(9)	12154	3799	2070	4,0
H(10)	13876	5270	2414	4,2
H(11)	13315	7493	2678	5,5
H(12)	11053	8365	2597	2,6

Tableau 1 (suite)

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Zn	59 (2)	49 (2)	11 (0)	14 (2)	5 (1)	2 (1)
O(1)	52 (10)	44 (10)	29 (3)	-2 (8)	-14 (4)	-2 (4)
O(2)	85 (12)	112 (14)	8 (1)	44 (10)	-2 (4)	3 (4)
O(3)	247 (29)	109 (18)	61 (6)	-9 (18)	82 (12)	10 (9)
O(4)	91 (14)	116 (16)	18 (2)	25 (11)	6 (5)	-11 (5)
O(5)	404 (49)	189 (27)	21 (3)	-106 (30)	44 (11)	22 (8)
O(6)	382 (40)	185 (27)	25 (3)	-166 (27)	30 (9)	4 (8)
O(7)	126 (21)	296 (34)	26 (3)	55 (19)	-13 (7)	-41 (8)
O(8)	121 (17)	132 (18)	20 (3)	-9 (13)	1 (5)	-13 (5)
N(1)	89 (16)	54 (13)	15 (2)	7 (11)	-7 (5)	-4 (5)
N(2)	56 (13)	61 (13)	12 (2)	-4 (10)	-3 (4)	-1 (4)
N(3)	63 (15)	113 (19)	22 (3)	48 (13)	2 (6)	-9 (6)
N(4)	52 (12)	106 (16)	10 (2)	31 (11)	-8 (4)	-7 (5)
N(5)	186 (25)	94 (18)	14 (2)	-74 (18)	22 (7)	-3 (5)
N(6)	84 (17)	116 (19)	16 (3)	8 (14)	-7 (6)	-3 (6)
C(1)	34 (13)	80 (18)	17 (3)	27 (12)	-6 (5)	-6 (6)
C(2)	125 (22)	37 (13)	18 (3)	7 (13)	-22 (6)	-7 (5)
C(3)	55 (15)	32 (12)	26 (4)	5 (11)	4 (6)	12 (5)
C(4)	60 (16)	83 (18)	13 (2)	6 (13)	-13 (5)	15 (5)
C(5)	114 (26)	120 (26)	31 (5)	-24 (20)	-18 (9)	5 (9)
C(6)	158 (32)	104 (26)	36 (6)	-41 (22)	-29 (11)	19 (10)
C(7)	189 (38)	108 (27)	53 (19)	-73 (25)	-61 (16)	40 (13)
C(8)	98 (27)	185 (35)	30 (5)	74 (24)	19 (9)	18 (11)
C(9)	71 (19)	96 (21)	37 (6)	38 (16)	-11 (8)	7 (9)
C(10)	40 (14)	43 (14)	36 (6)	1 (11)	16 (7)	0 (7)
C(11)	70 (19)	131 (24)	15 (3)	35 (16)	4 (6)	2 (7)
C(12)	50 (16)	124 (24)	22 (4)	31 (15)	-10 (6)	1 (7)
C(13)	75 (16)	76 (16)	8 (2)	17 (13)	3 (5)	0 (5)
C(14)	185 (31)	102 (22)	16 (3)	90 (21)	24 (8)	16 (7)
C(15)	239 (42)	209 (38)	20 (4)	162 (34)	43 (11)	21 (10)
C(16)	245 (50)	317 (58)	21 (4)	199 (45)	27 (13)	30 (13)
C(17)	84 (27)	318 (59)	31 (6)	60 (30)	1 (10)	18 (15)
C(18)	47 (16)	150 (26)	16 (3)	6 (16)	2 (5)	-3 (7)
C(19)	160 (28)	59 (17)	16 (3)	-5 (16)	-5 (7)	5 (6)
C(20)	95 (22)	45 (15)	57 (8)	-36 (15)	-15 (10)	4 (8)
C(21)	117 (20)	171 (28)	5 (2)	21 (18)	-2 (5)	-2 (6)
C(22)	157 (31)	264 (42)	10 (3)	98 (28)	-11 (7)	8 (8)

Remarque: Une interférence entre les paramètres de diffusion anormale du zinc et ceux de certains atomes de carbone [C(15) et C(16)] a perturbé l'affinement de ces derniers. La précision, à accorder, à la géométrie d'un des cycles phényles est donc moindre. Cependant cette anomalie ne saurait affecter la constance observée concernant l'angle du cycle pyrazole et du cycle phényle.

Tableau 2. Principales distances interatomiques en Å

Zn—O(1)	1,910 (17)	C(1)—O(1)	1,231 (29)
Zn—O(2)	1,939 (16)	C(1)—C(2)	1,444 (34)
Zn—O(3)	2,268 (32)	C(2)—C(3)	1,406 (35)
Zn—O(4)	2,028 (19)	C(3)—N(1)	1,316 (32)
Zn—O(5)	2,177 (32)	N(1)—N(2)	1,376 (27)
Zn—O(8)	2,523 (21)	N(2)—C(1)	1,419 (29)
N(5)—O(3)	1,159 (41)	C(10)—O(2)	1,240 (31)
N(5)—O(5)	1,264 (41)	C(10)—C(11)	1,437 (39)
N(5)—O(6)	1,196 (41)	C(11)—C(12)	1,318 (40)
N(6)—O(4)	1,240 (30)	N(3)—N(4)	1,427 (30)
N(6)—O(7)	1,195 (36)	N(4)—C(10)	1,352 (33)
N(6)—O(8)	1,201 (31)	C(12)—N(3)	1,348 (37)
O(1)—H(7)	2,820	O(3)—H(7)	3,063
		O(4)—H(1)	2,627

facteur  $R$  fut de 13 %, les atomes d'hydrogène liés aux cycles benzéniques ont été placés à 1 Å des atomes de carbone (positions théoriques); les atomes d'hydrogène des quatre méthyles n'ont pas été considérés. La dispersion anormale de l'atome de zinc a été introduite dans les calculs. L'affinement a été arrêté lorsque les

écarts sur les paramètres affinés étaient inférieurs aux erreurs. Nous avons obtenu ainsi un facteur  $R$  de 0,107 sans utiliser de pondération. Le Tableau 1 donne les coordonnées des différents atomes et leurs coefficients anisotropes d'agitation thermique pour les atomes de zinc, azote, carbone, isotopes pour les atomes d'hydrogène. Pour ces derniers, aucun affinement sur leurs positions et leurs coefficients thermiques n'a été opéré. Les Tableaux 2 et 3 donnent les principales distances et les principaux angles.\*

### Discussion

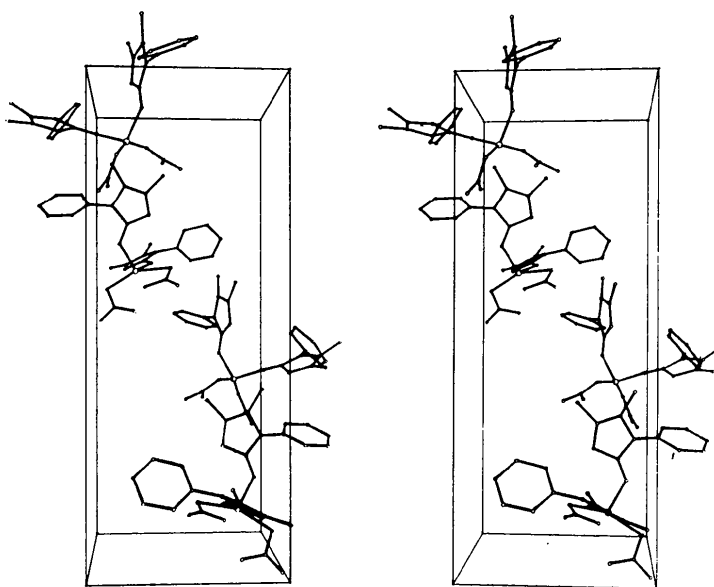
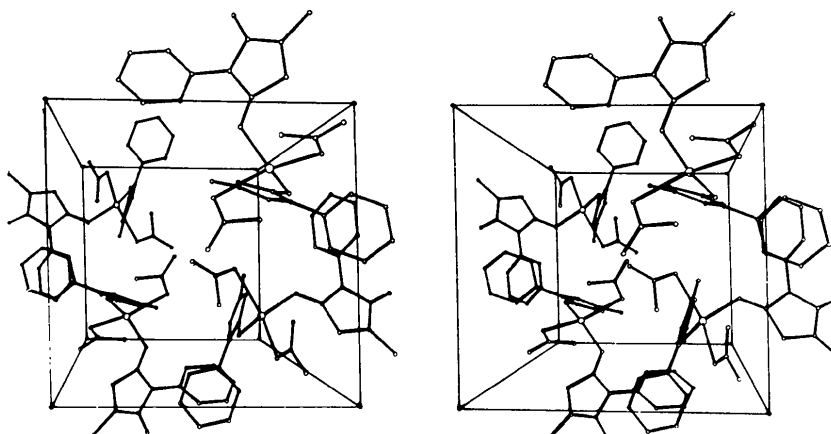
La Fig. 1 est une projection de la molécule, la Fig. 2 montre la molécule, les Figs. 3 et 4, en vue stéréoscopiques (obtenues à partir du programme ORTEP

\* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30492: 14 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. Principaux angles en degrés

O(1)—Zn—O(2)	109,6 (1,4)	O(1)—C(1)—C(2)	131,0 (5,1)
O(1)—Zn—O(3)	86,8 (1,5)	C(2)—C(1)—N(2)	103,4 (3,5)
O(1)—Zn—O(4)	111,9 (1,5)	N(2)—C(1)—O(1)	124,7 (4,6)
O(2)—Zn—O(3)	101,1 (1,7)	C(1)—C(2)—C(3)	106,8 (4,0)
O(2)—Zn—O(4)	95,2 (1,2)	C(2)—C(3)—N(1)	111,0 (4,3)
O(2)—Zn—O(5)	96,9 (1,7)	C(3)—N(1)—N(2)	108,1 (3,6)
O(3)—Zn—O(4)	149,3 (2,6)	N(1)—N(2)—C(1)	110,7 (3,4)
Zn—O(1)—C(1)	128,8 (3,6)	O(2)—C(10)—C(11)	135,3 (6,1)
Zn—O(2)—C(10)	120,9 (3,5)	C(11)—C(10)—N(4)	108,4 (4,3)
O(5)—N(5)—O(6)	115,6 (6,0)	N(4)—C(10)—O(2)	116,3 (4,8)
O(6)—N(5)—O(3)	131,9 (7,4)	C(10)—C(11)—C(12)	105,0 (4,6)
O(3)—N(5)—O(5)	112,5 (5,9)	C(11)—C(12)—N(3)	113,8 (5,2)
O(4)—N(6)—O(7)	118,0 (5,1)	C(12)—N(3)—N(4)	105,2 (3,9)
O(7)—N(6)—O(8)	121,5 (5,4)	N(3)—N(4)—C(10)	107,5 (3,7)
O(8)—N(6)—O(4)	120,0 (4,9)		

de Johnson, 1965) schématisent la maille du complexe vue sous deux angles différents. La structure est constituée par des assemblages en contacts de van der Waals de molécules  $Zn(C_{11}ON_2H_{12})_2(NO_3)_2$ . Celles-ci possèdent un pseudo axe de symétrie passant par l'atome de zinc. Ce dernier est entouré par six atomes d'oxygène en disposition octaédrique déformée, appartenant à deux molécules d'antipyrine optiquement identiques et à deux groupes  $NO_3^-$  bidentés. Cet environnement est assez analogue à celui du complexe dinitratobis(antipyrine)cobalt(II) (Brassy, Mornon & Delettré, 1974), cependant un des groupes  $NO_3^-$  est devenu presque symétrique, les distances Zn—O(3) et Zn—O(5) sont très voisines et intermédiaires entre les distances Zn—O pour un  $NO_3^-$  asymétrique. Les plans

Fig. 3. Vue stéréoscopique de la structure selon l'axe *a*.Fig. 4. Vue stéréoscopique de la structure selon l'axe *c*.

des groupes  $\text{NO}_3^-$  sont perpendiculaires entre eux, chacun est perpendiculaire au plan du pyrazole d'une molécule d'antipyrine et est presque confondu avec le plan du pyrazole de l'autre. Il est à remarquer que les distances carbone-oxygène des carbonyles n'ont pas été perturbées de manière sensible par complexation. Comme pour le dinitratobis(antipyrine) $\text{Cu}^{2+}$  forme  $P2_1/c$  (Brassy, Mornon, Delettré & Lepicard, 1974) la longueur de la liaison homologue de C(2)-C(3) à savoir C(11)-C(12) se distingue nettement des valeurs moyennes observées dans les autres structures. Les atomes de carbone liés aux atomes d'azote des pentagones sont de part et d'autre des plans pyrazoliques. Dans les deux molécules d'antipyrine, l'angle entre le plan du cycle benzénique et le plan de la pyrazolone est le même ( $65^\circ$ ). La molécule de dinitratobis(antipyrine)zinc(II) possède deux liaisons à caractère hydrogène intramoléculaires entre les atomes H(1) et O(4) (distance 2,63 Å) et entre les atomes H(7) et O(1) (2,82 Å). De plus la distance H(7)-O(3) (3,06 Å), pourrait faire supposer une interaction faible. Nous disposons, maintenant, de renseignements en nombre suffisant, exposés dans différents mémoires, pour pouvoir tenter une étude plus générale de l'antipyrine et de ses complexes métalliques (Brassy, Mornon & Delettré, 1974; Brassy, Renaud, Delettré & Mornon, 1974; Brassy, Mornon, Delettré & Lepicard, 1974; Romain, 1958; Vijayan & Viswamitra, 1966, 1967, 1968; Cingi, Guastini, Musatti & Nardelli, 1972; Singh & Vijayan, 1973, 1974).

#### APPENDICE

En raison de la familiarité de la notion de facteur de structure normalisé  $E_H$  que nous avons acquise à l'occasion de déterminations de structures par méthodes directes, nous avons développé une démarche d'utilisation de la méthode de l'atome lourd utilisant cette notion. *A posteriori* nous avons constaté

que celle-ci s'apparentait à celles de Woolfson (1956) pour les structures centrosymétriques et de Sim (1959, 1960) pour les structures non-centrosymétriques. Le facteur de structure s'écrivant  $F_H = L_H + I_H$  ( $L_H$  contribution de l'atome lourd,  $I_H$  contribution des atomes légers) notre but était de déterminer la structure image des  $I_H$ . Nous avons utilisé, pour ceci, la distribution des facteurs de structure normalisés associée à une pondération fonction de  $|E_H|$ ,  $|L_H|$  et  $|I_H|$ . Les résultats pratiques constatés sont équivalents à ceux obtenus par les méthodes référencées ci-dessus (calculs effectués ultérieurement pour comparaison).

#### Références

- BRASSY, C., MORNON, J.-P. & DELETTRE, J. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2243-2245.  
 BRASSY, C., MORNON, J.-P., DELETTRE, J. & LEPICARD, G. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2500-2502.  
 BRASSY, C., RENAUD, A., DELETTRE, J. & MORNON, J. P. (1974). B30, 2246-2248.  
 CINGI, M. G., GUASTINI, C., MUSATTI, A. & NARDELLI, M. (1972). *Acta Cryst.* B28, 667-672.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794 (rev.), Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368-376.  
 ROMAIN, P. (1958). Thèse Bordeaux.  
 SIM, G. A. (1959). *Acta Cryst.* 12, 813-815.  
 SIM, G. A. (1960). *Acta Cryst.* 13, 511-512.  
 SINGH, T. P. & VIJAYAN, M. (1973). *Acta Cryst.* B29, 714-720.  
 SINGH, T. P. & VIJAYAN, M. (1974). *Acta Cryst.* B30, 557-562.  
 SOUCHAY, P. (1940). *Bull. Soc. Chim. Fr.* 7, 797-835.  
 VIJAYAN, M. & VISWAMITRA, M. A. (1966). *Acta Cryst.* 21, 522-532.  
 VIJAYAN, M. & VISWAMITRA, M. A. (1967). *Acta Cryst.* 23, 1000-1010.  
 VIJAYAN, M. & VISWAMITRA, M. A. (1968). *Acta Cryst.* B24, 1067-1076.  
 WOOLFSON, M. M. (1956). *Acta Cryst.* 9, 804-810.