

P-Aminobenzaldehyde Cyclohexylthiosemicarbazone의 결정 및 분자구조

具廷會* · 金鑽姬 · 朴英子†

숙명여자대학교 이과대학 화학과

*서울대학교 자연과학대학 화학과

(1981. 5. 21 접수)

The Crystal and Molecular Structure of P-Aminobenzaldehyde Cyclohexylthiosemicarbazone.

Chung Hoe Koo*, Chong Hee Kim and Young Ja Park†

Department of Chemistry, College of Sciences,

Sook Myung Women's University, Seoul 140, Korea

*Department of Chemistry, College of Natural Sciences,

Seoul National University, Seoul 151, Korea

(Received May 21, 1981)

요약. P-Aminobenzaldehyde cyclohexylthiosemicarbazone의 결정 및 분자구조를 Computer controlled four circle diffractometer에 의한 X-선 회절방법으로 해명하였다. 결정은 공간군 $C2/c$ 의 단사형계에 속하며 단위세포 상수는 $a=12.488(2)$, $b=12.276(4)$, $c=19.997(6)\text{\AA}$, $\beta=103.55(3)^\circ$ 이고 $z=8$ 이다. 구조는 중원자법과 Fourier 방법으로 규명하였으며 full-matrix 최소자승법으로 정밀화하였다. 최종 R 값은 2712개의 회절반점에 대하여 0.058이었다. 분자는 N(2)-N(3) 결합에 대하여 C(8)-S는 *trans*, C(8)-N(1)은 *cis* 형으로 놓여 있으며 N(1)과 N(3) 원자들이 분자내 수소결합을 만들고 있다. 의자모양의 cyclohexane 고리는 benzene 고리와 40.7° 의 면각을 이루고 있다. 결정내의 분자들은 수소 결합들로 모여져 있는데 N(2)-H...S 수소결합이 분자들을 이합체 꼴을 만들고 이들 분자들을 N-H...N 수소결합들이 이어주고 있다.

ABSTRACT. The crystal and molecular structure of P-aminobenzaldehyde cyclohexylthiosemicarbazone, $C_{14}H_{20}N_4S$, has been determined from 2712 integrated intensities measured on a computer controlled four circle diffractometer with monochromated CuK_α X-ray radiation. The crystals are monoclinic, space group $C2/c$ with eight molecules in a unit cell of dimensions, $a=12.488(2)$, $b=12.276(4)$, $c=19.997(6)\text{\AA}$ and $\beta=103.55(3)^\circ$. The structure was solved by Patterson and Fourier method and refined by a full-matrix least squares methods to a final R value of 0.058 for all reflections. The C(8)-S bond is *trans* to N(2)-N(3) and C(8)-N(1) is *cis* to N(2)-N(3) bond. The cyclohexane ring has chair conformation and makes an angle of 40.7° with the benzene ring. The molecules are linked by N(2)H...S hydrogen bonds into dimer-like units which are held together by N-H...N hydrogen bonds. Sulfur accepts second rather weak hydrogen bond from N(4). An intramolecular hydrogen bond exists between N(1) and N(3) atoms.

서 론

Thiosemicarbazone 파 그와 관련된 일련의 분자들의 구조가 밝혀지고 있는데 그중 구정회 교수 연구실에서 해명된 구조는 Salicylaldehyde 4-piperidinothiosemicarbazone¹, P-acetylamino-benzaldehyde thiosemicarbazone(thiacetazone)², piperidinothiosemicarbazide³, morpholinothiosemicarbazide⁴, O-chlorobenzaldehyde cyclohexylthiosemicarbazone⁵ 등이고 P-dimethylaminobenzaldehyde *p*-ethoxyphenylthiosemicarbazone⁶이 진행중에 있다.

Thiosemicarbazone 유도체들은 그 기간을 이루는 aldehyde 와 ketone 에 따라서 달라지는 평균성을 가지고 있다. 따라서 본 연구는 분자구조를 규명하여 평균성을 설명하는 데 필요한 분자수준의 기초를 마련코저 한다.

특히 thiosemicarbazone 계열의 결정구조에 나타나는 NH...S 수소결합의 형태와 길이 등을^{1~11} 본화합물의 결정구조와 종합 비교하고자 한다. 이리하여 이들 구조들에서 자주 나타나는 수소결합에 어떠한 형태가 있는지를 연구하고자 한다.

실험과 구조해석

P-Aminobenzaldehyde cyclohexylthiosemicarbazone 은 서울대학교 약학대학의 조윤성 교수 연구실에서 합성한 것을 사용하였다¹². 단결정은 acetone 용액을 실온에서 서서히 증발시켜 만들었다. 넓적한 노란색의 투명한 결정의 밀도는 benzene 과 carbon tetrachloride 의 혼합물을 써서 부유법으로 측정하였다. 결정의 공간군은 Weissenberg 사진 촬영에서 얻어진 회절세기의 계통적인 소멸, 밀도측정 및 최종 구조 결정에서 얻어진 바와 같이 C2/c 이다.

정밀한 단위세포 상수와 X-선 회절세기들은 NONIUS CAD-4 four-circle diffractometer 를 사용하여 단색 파장 CuK α X-선으로 측정하였다. 적분 회절 세기는 $2 < 2\theta < 68^\circ$ 범위에서 θ : 2θ scan mode 로 측정하였다. 2θ scan 폭은 1.4° 를 기준으로 하여 스펙트럼 분산을 고려하여 변경시키면서 1 분당 2° 속도로 측정하였다. 실험에 사용한 결정의 크기는 대략 $0.5 \times 0.5 \times 0.5$ mm

이고 *b* 축에 나란하게 붙여서 측정하였다. 모두 얻은 대칭-독립적인 회절 반점 수는 2712 개이고 회절강도가 $2\sigma(I)$ 보다 큰 회절반점을 측정반점으로 정하였다. 여기에서 $\sigma^2(I) = \sigma^2 + (0.02I)^2$ 으로 σ^2 는 계수통계에서 연유하는 가변도이다. X-Ray absorption 과 extinction 에 관한 보정은 하지 않았다. 이 결정의 crystal data 는 Table 1 에 표시하였다.

결정 및 분자구조는 사진촬영으로 얻은 X-선 회절세기들을 사용하여 Patterson heavy atom method 로 결정하였다. 이에 관한 예비 보고는 김종희의 논문¹³을 참조하기 바란다. 따라서 위에서 얻은 원자 좌표들을 사용하여 구조의 정밀화를 시작하였다. 처음 R 값은 0.35 이었다.

Block-diagonal 최소자승법과 full-matrix 최소자승법을 사용하여 정밀화를 계속하였다. 수소 원자의 위치는 수소 아닌 원자들의 thermal parameter 를 anisotropic 으로 고쳐서 정밀화 한 후 R 값이 0.105 일 때 difference Fourier synthesis 에서 결정하였다. 다음 정밀화 과정에서는 수소 원자의 좌표와 수소 원자의 isotropic thermal parameter 들도 변경시키면서 행하였다. 최종 R 값은 0.058 이었다. 여기에서 $R = \frac{\sum | \Delta |}{\sum | F_{obs} |}$ 이고 $\Delta = | | F_{obs} | - | F_{cal} | |$ 이다. 최소화 시킨 함수는 $\sum W \Delta^2$ 이고 $W = \frac{1}{\sigma^2(F_{obs})}$ 이다.

Atomic scattering factors 는 S, C, O 에 대하여는 Cromer 과 Waber¹⁴ 값을, H 에 대하여는 Stewart, Davidson 과 Simpson¹⁵ 값을 취하였다.

Table 1. Crystal data for P-aminobenzaldehyde cyclohexylthiosemicarbazone.

$C_{12}H_{16}N_4S$ M.W. = 278.4	
Unit cell parameter:	
$a = 12.488(2) \text{ \AA}$,	
$b = 12.276(4)$	
$c = 19.997(6)$,	
$\beta = 103.55(3)^\circ$,	
Space group: C2/C $z = 8$	
Density: calculated value = $1.232 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
measured value = 1.190	

Table 2. Fractional atomic coordinates and thermal parameters in P-aminobenzaldehyde cyclohexylthiosemicarbazone. Temperature factor expression used: $\exp [-(h^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2hk \beta_{12} + 2hl \beta_{13} + 2kl \beta_{23})]$. Standard deviations given in parentheses refer to the least significant digits of the parameters. Values for H are $\times 10^3$. All others are $\times 10^4$.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S	-2623.0(5)	721.5(4)	-21.3(3)	63.0(5)	39.7(4)	26.4(2)	-0.2(3)	-17.8(2)	1.9(2)
N(1)	-855(2)	152(1)	961(1)	54(1)	38(1)	22(1)	-1(1)	-9(1)	1(1)
N(2)	-1057(1)	1960(1)	700(1)	58(1)	38(1)	21(1)	3(1)	-11(1)	-1(1)
N(3)	-163(1)	2196(1)	1236(1)	52(1)	41(1)	19(1)	4(1)	-8(1)	-4(1)
N(4)	3236(2)	5164(2)	3458(1)	57(1)	70(1)	31(1)	-3(1)	-7(1)	-12(1)
C(1)	2498(2)	4661(2)	2909(1)	42(1)	52(1)	27(1)	4(1)	0(1)	-10(1)
C(2)	2113(2)	3604(2)	2987(1)	56(2)	63(2)	21(1)	-0(1)	1(1)	-1(1)
C(3)	1379(2)	3112(2)	2449(1)	55(2)	46(1)	24(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(4)	1017(2)	3631(2)	1815(1)	45(1)	41(1)	22(1)	5(1)	-0(1)	-6(1)
C(5)	1435(2)	4666(2)	1737(1)	59(2)	45(1)	27(1)	7(1)	-0(1)	1(1)
C(6)	2160(2)	5169(2)	2275(1)	58(2)	41(1)	34(1)	-3(1)	-1(1)	-4(1)
C(7)	168(2)	3183(2)	1253(1)	54(1)	43(1)	22(1)	5(1)	-2(1)	-1(1)
C(8)	-1441(2)	935(2)	588(1)	52(1)	39(1)	18(1)	5(1)	-2(1)	1(1)
C(9)	-1147(2)	-1009(2)	927(1)	52(2)	35(1)	25(1)	1(1)	-1(1)	3(1)
C(10)	-831(2)	-1473(2)	1646(1)	96(2)	57(2)	26(1)	7(2)	13(1)	8(1)
C(11)	-1143(3)	-2676(2)	1634(2)	125(3)	63(2)	48(1)	3(2)	25(2)	24(1)
C(12)	-599(3)	-3308(2)	1166(2)	92(2)	42(2)	59(1)	9(2)	3(1)	7(1)
C(13)	-855(4)	-2843(2)	455(2)	149(4)	53(2)	46(1)	3(2)	14(2)	-15(1)
C(14)	-601(3)	-1622(2)	442(1)	123(3)	56(2)	28(1)	-3(2)	17(1)	-5(1)

	x	y	z	B
H(N1)	-26(3)	32(2)	121(2)	5.8(7)
H(N2)	-157(2)	255(2)	41(2)	5.6(6)
H(N4)	309(2)	494(2)	387(2)	5.9(7)
H'(N4)	334(4)	596(4)	342(2)	12.1(11)
H(C2)	232(2)	322(2)	344(1)	4.5(6)
H(C3)	97(3)	236(2)	248(2)	6.7(8)
H(C5)	119(3)	503(3)	129(2)	7.2(8)
H(C6)	251(3)	589(3)	226(2)	7.2(8)
H(C7)	-23(2)	372(2)	85(1)	5.4(6)
H(C9)	-194(2)	-103(2)	75(1)	5.6(6)
H(C10)	-126(3)	-109(2)	195(2)	6.2(7)
H'(C10)	3(3)	-144(2)	182(2)	7.0(8)
H(C11)	-207(3)	-270(2)	142(2)	6.9(8)
H'(C11)	-100(3)	-299(3)	215(2)	8.7(9)
H(C12)	23(3)	-325(3)	136(2)	7.6(9)
H'(C12)	-90(3)	-405(3)	121(2)	6.8(8)
H(C13)	-46(3)	-316(3)	16(2)	8.5(10)
H'(C13)	-169(4)	-307(3)	23(2)	9.9(11)
H(C14)	25(3)	-156(2)	65(2)	6.6(8)
H'(C14)	-90(2)	-127(2)	-5(2)	5.6(6)

Table 2에 원자들의 좌표와 thermal parameter를 표시하였다*.

결과 및 고찰

분자구조. 분자의 배열을 Fig. 1에 ORTEP stereo pair로 그렸다. 분자내의 결합길이와 결합각을 Fig. 2에 표시하였다. 결합길이와 결합각의 표준 편차의 평균값은 각각 0.003Å과 0.2°이고 수소와의 결합길이와 결합각에 대하여는 각각 0.03Å과 2°이다.

Benzene 고리는 거의 평면 구조를 이루고 있다. 원자 N(4)는 이 평면에 있으나 C(7)은 이 평면에서 약간 벗어나 있다. benzen 고리의 C-C 결합길이는 1.377 Å에서 1.406 Å 사이의 값으로 그 평균값은 1.390(11) Å으로 conjugated C-C 결합길이 값 1.39 Å과 잘 일치하고 있다.

*Structure factor amplitude의 실험값과 계산값이 필요한 분은 저자에게 청구하기 바란다.

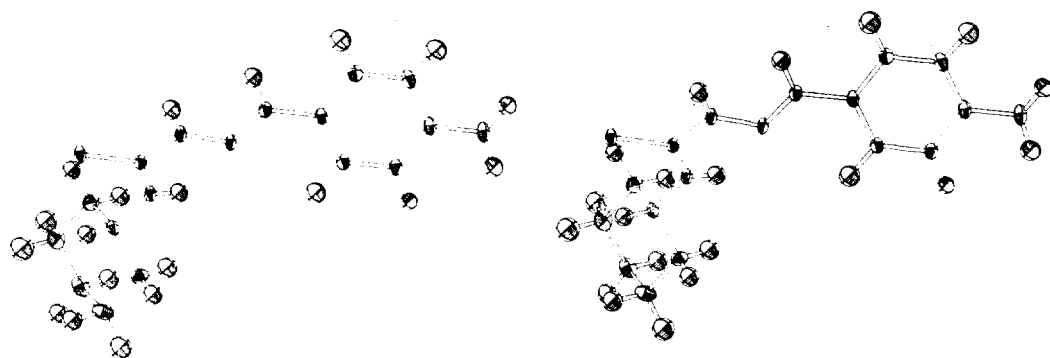


Fig. 1. ORTEP stereoscopic pair showing the molecular configuration of P-aminobenzaldehyde cyclohexylthiosemicarbazone.

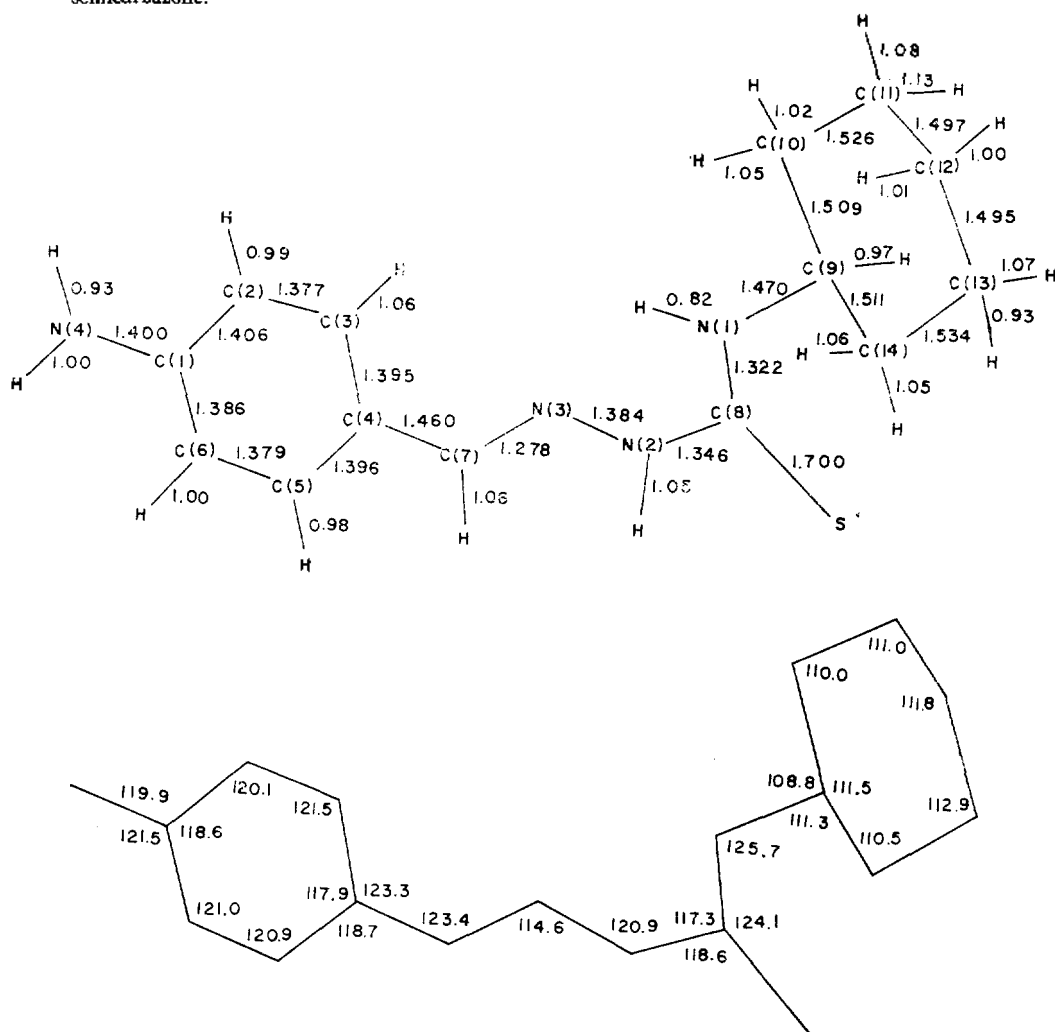


Fig. 2. Bond lengths and angles of P-aminobenzaldehyde cyclohexylthiosemicarbazone. (a) Bond lengths (Å) with atomic numbering; (b) Valence angles(°).

결합길이 C(2)-C(3)와 C(5)-C(6)는 1.377 과 1.379 Å으로 다른 네개의 결합보다 상당히 짧다. 이는 benzene 구조에서 전자주게와 전자 받게 기가 para 위치에 각각 치환될 때 일어나는 공명구조들로 예측된 바와 일치한다.

Cyclohexane ring은 normal chair conformation으로 되어 있고 thiosemicarbazone 부분이 적도 방향으로 C(9)과 결합되어 있다. 원자 C(10), C(11), C(13)과 C(14)가 ±0.019 Å 범위 내에서 평면을 이루며 C(9)과 C(12)가 각각 이 평면에서 0.663 과 -0.632 Å 벗어나 있다. C-C 결합길이는 1.495 Å에서 1.534 Å 사이의 값으로 그 평균값은 1.512(16) Å이다.

Thiosemicarbazone 부분의 C(8)-N 결합길이는 현저하게 다르다. C(8)-N(1)은 1.322 Å, C(8)-N(2)는 1.346 Å으로 다른 thiosemicarbazone 분자에서도 같은 경향이 있으며 8개의 분자들^{2,7-10,16}에서의 평균값은 각각 1.320 과 1.347 Å이다. 이 결합길이의 차이는 C(8)-S, N(2)-N(3), N(3)-C(7) 결합길이와도 서로 관련이 되어 있는데 이들의 thiosemicarbazone 분자들에서의 평균값은 각각 1.690, 1.376, 1.283 Å이다. C(8)-S, C(8)-N(1) 결합이 순수한 이중 결합과 단일 결합으로 되어 있기 보다는 이중 결합성이 강한 결합으로 되어 있어 C(8)-S 길이가 길어지고 C(8)-N(1) 길이가 짧아진다. C(8)-N(2)와 N(2)-N(3)는 약한 이중 결합성을 갖는 결합이 된다. C(7)-N(3)는 순수한 C-N 이중 결합보다 약간 길어서 1.278 Å이다. C(7)-N(3)가 길어지고 N(2)-N(3)가 짧아지는 현상은 thiosemicarbazone 사슬 부분내에서의 공명뿐 아니라 p-aminobenzaldehyde를 포함하여 전체 비편재화된 계로 분자를 고려하면 설명될 수 있다. 또한 C(4)-C(7), C(7)-N(3) 결합길이를 보면 C(7)은 순수한 sp² 혼성궤도에서 상당히 벗어나 있으며, benzene 평면에서도 벗어나 있음을 알 수 있다.

C(8)-N(2) 결합 주위의 conformation을 살펴보면 N(2)-N(3)에 대하여 C(8)-S는 trans, C(8)-N(1)은 cis 형으로 되어 있다. 만약 C(8)-N(2) 결합 주위로 분자를 180° 돌려 C(8)-S를

cis 형으로 만들면 S 원자의 lone pair electron과 N(3) 원자의 lone pair electron이 너무 가까워져서 높은 strain energy를 갖는 불안정한 분자가 될 것이다. 또한 이 화합물에서 얻어진 conformation은 N(1)과 N(3)가 분자내 수소결합을 할 수 있도록 만들어 준다. N(1)-H...N(3)의 결합각이 108°이고 N(1)...N(3) 길이가 2.669 Å인 비교적 약한 결합이 생긴다. 이와 같은 약한 분자내 수소결합은 O-chlorobenzaldehyde cyclohexylthiosemicarbazone⁵, 2-formyl-5-benzylpyridine thiosemicarbazone⁷, 2-formyl-4-morpholinopyridine thiosemicarbazone¹⁰ 결정 구조들과 매우 비슷하다.

분자 전체의 모양을 Table 3의 평면들간의 각도로 보면 benzene과 thiosemicarbazone (Table 3의 (b) plane)과의 각도는 28.3°, 이 평면과 cyclohexane과는 63.8°, cyclohexane과 benzene과는 40.7°의 면각을 이루고 있다.

Table 3. Least squares best planes with atomic displacements. Equations of the planes $Ax + By + Cz = D$, where x, y, z, D are in Å. Plane constants with respect to crystallographic axes. Displacements in Å from best plane. Atoms with an asterisk were excluded from the calculation of the best plane.

Benzene			
$-0.864x + 0.399y + 0.500z = 2.484$			
C(1)	0.012	C(2)	-0.012
C(3)	0.001	C(4)	0.011
C(5)	-0.011	C(6)	-0.001
C(7)*	0.146	N(4)*	0.020
Cyclohexane			
$-0.907x + 0.215y - 0.149z = 0.109$			
C(10)	-0.019	C(11)	0.019
C(13)	-0.019	C(14)	0.019
C(9)*	0.663	C(12)*	-0.632
Thiosemicarbazone			
(a) $-0.710x + 0.114y + 0.842z = 2.392$			
S	-0.002	N(1)	-0.002
N(2)	-0.002	C(8)	0.006
N(3)*	0.140	C(9)*	0.045
(b) $-0.731x + 0.106y + 0.826z = 2.425$			
S	0.029	N(1)	-0.044
N(2)	-0.047	N(3)	0.053
C(8)	-0.015	C(9)	0.023

결정구조와 수소 결합. P-Aminobenzaldehyde
cyclohexylthiosemicarbazone의 결정구조와 수

소결합을 Fig. 3에 표시하였고 수소결합에 관한
길이의 각도는 Table 4에 요약하였다.

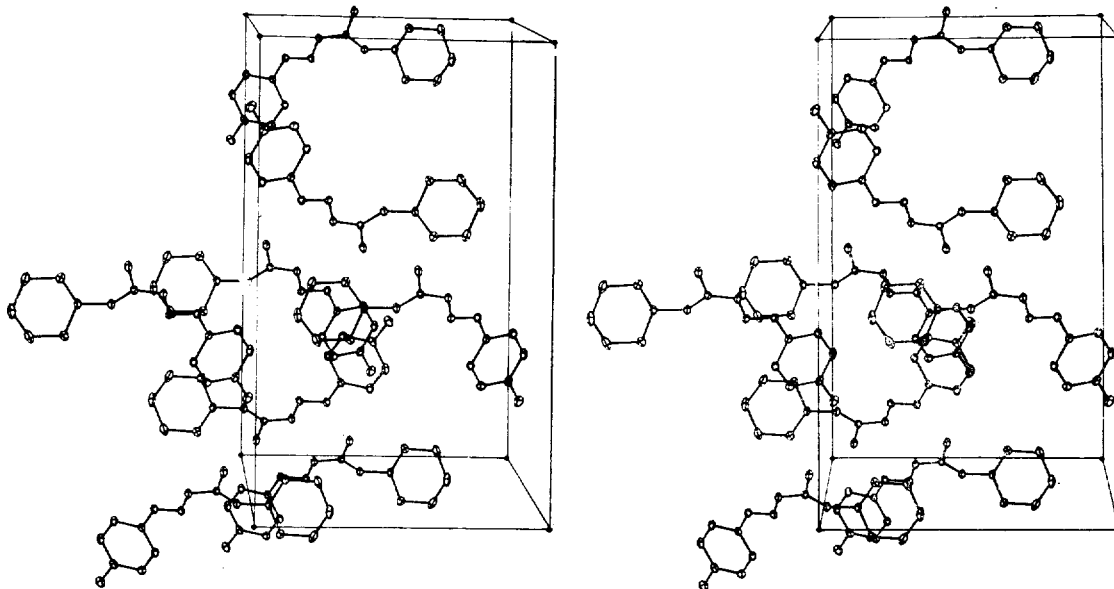


Fig. 3a. The crystal structure of P-aminobenzaldehyde cyclohexylthiosemicarbazone, origin in the remote lower left corner, *b* pointing to the right, *c* up and *a* forward;

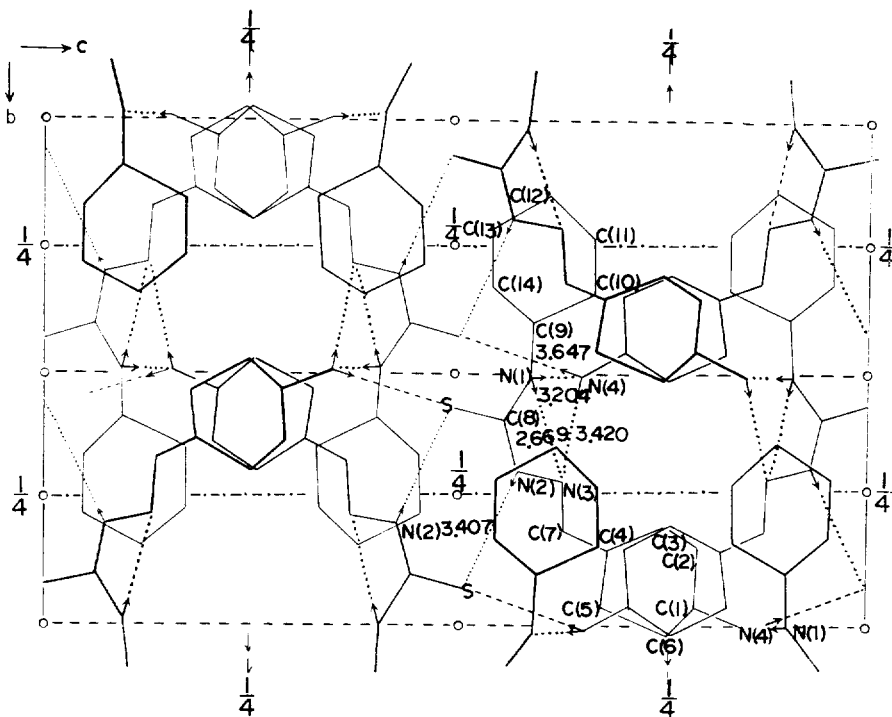


Fig. 3b. A projection of the structure with net work of hydrogen bonds.

황을 중심으로 하여서는 두 개의 수소 결합이 연결되어 있다. 그 중 하나는 N(2)-H...S 결합으로 이 결합은 대칭중심(-1/4, 1/4, 0)으로 관계되어 있는 두 개의 분자들을 이합체 꼴 단위로 붙들어주고 있다. 다른 하나는 N(4)-H...S 수소 결합으로 N(4)...S 결합길이가 3.647 Å으로 상당히 약한 수소 결합이다.

황을 포함하고 있는 수소 결합들을 thiosemicarbazone과 thiosemicarbazide 결정들에서 비교한 것을 Table 5에 요약하였다. 대부분의 화합물들에서는 대칭중심을 가운데 두고 놓여 있는 분자들이 수소 결합으로 연결되어 이합체를 만드는 방식을 취하고 있다. 두 개의 독립된 수소 결합으로 이합체 꼴 단위를 두 개를 만드는 화합물들도 세 개나 된다. 특히 piperidinothiosemicarbazide³에서는 황이 수소 결합 두 개를 한 단위세포 떨어져 위와 아래에 있는 N(1)에서 각각 받아서 이들 독립된 수소 결합들이 네 개의 수소 결합을 만들면서 두 개의 이합체 꼴 단위가 되어 번갈아 가면서 b축을 따라서 zigzag 사슬을 만들고 있다.

5-Hydroxy-2-formylpyridine thiosemicarba-

zone⁸과 morpholinothiosemicarbazide⁴는 사슬형의 수소 결합만을 이루고 있다. 12개의 화합물들 중에서 salicylaldehyde-4-piperidinothiosemicarbazone¹의 황만이 수소 결합을 하고 있지 않다. 따라서 이들 thiosemicarbazone 화합

Table 4. Distances (Å) and angles (°) in hydrogen bonds.

A-H...B	A-H	A...B	∠A-H...B
N(1)-H...N(3)	0.82(3)	2.669(2)	108(3)
N(1)-H...N(4) _a	0.82(3)	3.204(3)	150(3)
N(2)-H...S _b	1.05(3)	3.407(2)	161(2)
N(4)-H...S _c	0.93(3)	3.647(2)	173(3)
N(4)-H'...N(3) _d	1.00(5)	3.420(3)	131(3)
Other intermolecular contacts shorter than 3.5 Å.			
N(2).....C(14) _e		3.450(3)	
C(3).....C(3) _f		3.498(3)	
symmetry code			
(a)	0.5-x, -0.5+y, 0.5-z;		
(b)	-0.5-x, 0.5-y, -z;		
(c)	0.5+x, 0.5-y, 0.5+z;		
(d)	0.5-x, 0.5+y, 0.5-z;		
(e)	-x, -y, -z;		
(f)	-x, y, 0.5-z.		

Table 5. Distances of hydrogen bonds involving sulfur in various thiosemicarbazones.

	N(1)H...S=C	N(2)H...S=C	NH _{other} ...S=C	C=S	Mode
P-Aminobenzaldehyde cyclohexylthiosemicarbazone		3.41 Å	3.65 Å	1.70 Å	Dimer, chain
P-Acetylbenzaldehyde thiosemicarbazone ²	3.38		3.40	1.70	Dimer, chain
O-chlorobenzaldehyde cyclohexylthiosemicarbazone ⁵		3.34		1.75	Dimer
2-formyl-5-benzylpyridine thiosemicarbazone ⁷	3.42			1.68	Dimer
Acetone thiosemicarbazone ⁸	3.42	3.54		1.69	Dimer, dimer
5-Hydroxy-2-formylpyridine thiosemicarbazone sesquihydrate ⁸	3.50			1.71	Chain
4-formylpyridine thiosemicarbazone ⁹	3.50			1.68	Dimer
2-formyl-4-morpholino-pyridine thiosemicarbazone ¹⁰		3.42		1.69	Dimer
Salicylaldehyde-4-piperidino thiosemicarbazone-				1.66	No H-bond
Thiosemicarbazide ¹¹	3.41	3.30		1.69	Dimer, dimer
Piperidinothiosemicarbazide ³	3.39			1.67	Dimer
	3.28				Dimer
Morpholinothiosemicarbazide ⁴			3.48	1.67	Chain
			3.49		Chain

물에서는 N-H...S의 이합체 꼴 단위를 만드는 수소결합의 방식이 절대적으로 우수하다 하겠다. 수소 결합길이는 3.28에서 3.54 Å 사이의 값으로 평균값은 3.42(8) Å이다(3.65 Å은 계산에서 제외하였다). 이합체 꼴형과 사슬형에서의 결합길이 차이는 나타나지 않으며 C=S 결합길이의 상관 관계도 보소주고 있지 못하다.

N(1)-H는 N(4)와 분자간 수소결합과 N(3)와 약한 분자내 수소결합을 하여 bifurcated 수소결합을 하고 있다. N(4)는 두 개의 수소결합을 각각 S와 N(3)에 주고 한 개의 수소결합은 N(1)에서 받고 있다. 결과적으로 N(3)는 분자간과 분자내의 두 개의 수소결합 받개로 작용하고 있다.

결정내의 분자들은 수소결합과 또한 van der Waals 힘에 의하여 모여져 있다.

REFERENCES

1. Y. J. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **20**, 3 (1976).
2. Hyun So Shin, Ph.D. Dissertation, Seoul National University (1979).
3. C. H. Koo, H. S. Kim and C. H. Chang, *J. Korean Chem. Soc.*, **19**, 85 (1975).
4. Y. J. Lee, H. S. Kim, C. H. Koo and H. S. Shin, *J. Korean Chem. Soc.*, **17**, 105 (1973).
5. C. H. Chang, M.S. Thesis, Seoul National University (1974).
6. I. W. Suh, Y. J. Park and Y. S. Lee, private communication.
7. J. N. Brown and K. C. Agrawal, *Acta Cryst.*, **B34**, 2038 (1978).
8. G. J. Palenik, D. F. Rendle and W. S. Carter *Acta Cryst.*, **B30**, 2390 (1974).
9. R. Restivo and G. J. Palenik, *Acta Cryst.*, **B26**, 1397 (1970).
10. J. N. Brown and K. C. Agrawal, *Acta Cryst.*, **B34**, 1002 (1978).
11. P. Domiano, G. F. Gasparri, M. Nardelli and P. Sgarabotto, *Acta Cryst.*, **B25**, 343 (1969).
12. Y. S. Chough and W. H. Kim, *J. Pharmaceutical Soc. of Korea*, **15**, 93 (1971).
13. C. H. Kim, M. S. Thesis, Sook Myung Women's University (1977).
14. D. T. Cromer and J. T. Waber, *Acta Cryst.*, **18**, 104 (1965).
15. R. F. Stewart, E. R. Davidson and W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3175 (1965).
16. E. J. Gabe, M. R. Taylor, J. P. Glusker, J. A. Minkim and A. L. Patterson, *Acta Cryst.*, **B25**, 1620 (1969).