

## Détermination de la Structure Cristalline de l'Éthylènediamine, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ , à $-60^\circ\text{C}$

PAR SOLANGE JAMET-DELCROIX

Laboratoire de Recherches de Chimie Systématique, 8 rue Cuvier, Paris 5e, France

(Reçu le 10 janvier 1973, accepté le 24 janvier 1973)

The crystal structure of pure ethylenediamine (en) has been determined from three-dimensional single-crystal X-ray data obtained at  $-60^\circ\text{C}$ . The crystals are monoclinic (space group  $P2_1/c$ ) with two molecules per cell,  $a = 5.65 \pm 0.05$ ,  $b = 7.14 \pm 0.02$ ,  $c = 5.50 \pm 0.05$  Å,  $\beta = 125^\circ 35' \pm 40'$ . The structure was refined by anisotropic least-squares calculations to a final  $R$  of 9%. The hydrogen atoms have been located and their positions refined. The en molecule is in the *trans* conformation.

A la suite de l'étude des composés d'addition des halogénures de lithium avec l'éthylènediamine (Jamet-Delcroix, 1967; Gillier-Pandraud & Jamet-Delcroix, 1971), la détermination de la structure cristalline de l'éthylènediamine pure a semblé s'imposer. Seules quelques études spectroscopiques assez succinctes sur l'éthylènediamine liquide et solide ont été entreprises (Sabatini & Califano, 1960). Parallèlement à nos études cristallographiques, au laboratoire, Jouan & Nguyen Quy Dao (1972) ont analysé les spectres Raman et infra-rouge de l'éthylènediamine liquide et solide et ont pu confirmer certains points de notre travail que nous nous proposons d'exposer.

### Etude expérimentale: polymorphisme de l'éthylènediamine

La température de solidification de l'éthylènediamine est de  $8^\circ\text{C}$ . Les cristaux obtenus à une température légèrement inférieure se présentent sous forme d'aiguilles fines transparentes. Afin d'éviter leur fusion lors du transfert sur le goniomètre de Weissenberg, il a été envisagé de les faire croître directement sur celui-ci en l'équipant d'un dispositif Renaud & Fourme (1966, 1967). Primitivement, nous nous proposons d'enregistrer les clichés à une température voisine de  $-150^\circ\text{C}$  afin de réduire l'agitation thermique des atomes et de pouvoir ainsi localiser les atomes d'hydrogène avec précision. Malheureusement, nous avons été limitée dans l'abaissement de température par des phénomènes que nous avons attribués à une allotropie de l'éthylènediamine. En effet, à une température inférieure à  $-60^\circ\text{C}$ , un changement de phase, visible à l'oeil nu, provoque la rupture du cristal initial en une masse polycristalline. Des enregistrements de diagrammes de Debye-Scherrer et d'analyse thermique différentielle nous ont permis de confirmer l'existence de deux phases distinctes et de situer la température de transition au voisinage de  $-72^\circ\text{C}$ . La précision de cette température n'est pas très bonne car le pic endothermique obtenu par analyse thermique différentielle est de faible intensité et s'étend sur un domaine de tem-

pérature assez large. Seule la première phase solide se présentait sous forme de monocristaux. Les enregistrements des diagrammes de diffraction X ont donc été effectués à une température voisine de  $-60^\circ\text{C}$ .

### Etude cristallographique préliminaire

Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir des diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg enregistrés par rotation autour de l'axe  $c$  et de l'axe  $a$ . La maille monoclinique est la suivante:

$$\begin{aligned} a &= 5,65 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ b &= 7,14 \pm 0,02 \\ c &= 5,50 \pm 0,05 \\ \beta &= 125^\circ 35' \pm 40' \end{aligned}$$

Les lois d'extinction systématique:

$$\begin{aligned} h0l &\text{ absent pour } l=2n+1 \\ 0k0 &\text{ absent pour } k=2n+1 \end{aligned}$$

caractérisent le groupe spatial  $P2_1/c$ . La détermination de l'angle  $\beta$  a été faite en appliquant la méthode de la trace angulaire décrite par Buerger (1958) à partir des diagrammes de Weissenberg  $hk1$ ,  $1kl$ ,  $2kl$ ,  $3kl$ . Pour deux molécules par maille, la densité théorique est  $1,11 \text{ g cm}^{-3}$ ; cette valeur a été contrôlée expérimentalement par la méthode de flottaison.

Les intensités des faisceaux diffractés, obtenues avec le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre ont été mesurées au densitomètre 'Flying Spot' et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

### Détermination de la structure

Les atomes de carbone et d'azote ont été localisés par l'interprétation des fonctions de Patterson  $P(U, V)$  et  $P(V, W)$ . Les centres de liaison C-C se trouvent en position  $2(b)$   $(\frac{1}{2}, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Les projections de densité électronique sur les plans  $yOz$  et  $xOy$  ont été calculées à l'aide du photosommateur (Fig. 1). La structure a ensuite été affinée par la méthode des moindres carrés sur ordinateur IBM 360. 75 en utilisant un programme

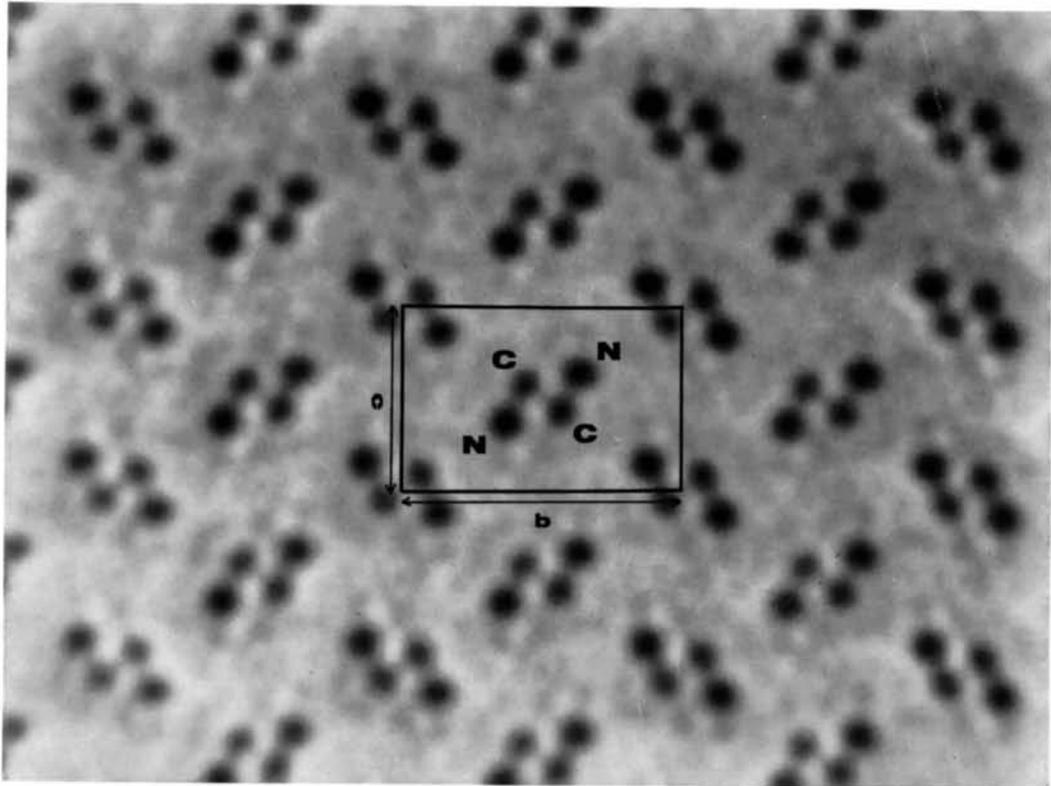


Fig. 1. Projection de densité électronique effectuée parallèlement à l'axe  $a$ .

adapté de Busing, Martin & Levy (1962). Trois cycles ont fait varier les coordonnées des atomes, trois autres cycles ont affiné, en même temps que les coordonnées, les facteurs de remise à l'échelle absolue des différentes strates. Enfin, trois derniers cycles nous ont permis d'affiner les coefficients d'agitation thermique et tous les autres paramètres cités ci-dessus. L'indice de reliabilité a déchu de 0,50 à 0,13. Un affinement a été effectué en supposant anisotropes les facteurs d'agitation thermique de carbone et de l'azote. L'indice de reliabilité est devenu égal à 0,11. Les atomes d'hydrogène ont été localisés par calcul de série différence tridimensionnelle. Sur ces sections, les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone apparaissent clairement, ceux liés aux atomes d'azote sont moins nets, ceci est dû au fait que ces derniers sont beaucoup plus agités que les atomes de carbone (coefficients d'agitation thermique respectifs: 2,42 et 1,98 Å<sup>2</sup>). A ce stade, la comparaison des valeurs des facteurs de structure observés et calculés nous a conduite à appliquer une correction d'extinction secondaire aux réflexions les plus intenses conformément à la théorie de James (1950). Plusieurs cycles d'affinement sur les coordonnées des atomes d'hydrogène et sur les coefficients d'agitation thermique puis sur tous les paramètres structuraux ont permis d'obtenir un facteur de reliabilité de 0,09. Le Tableau 1 donne les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes ainsi que leurs écarts-type. Sur le Tableau 2 figurent les paramètres  $\beta_{ij}$  d'agitation thermique anisotrope et leurs écarts-type.

Tableau 1. Coordonnées atomiques

	x	y	z	B (Å) <sup>2</sup>
C(4)	0,5492 (7)	0,4320 (4)	0,4333 (7)	1,98 (13)
N(3)	0,8516 (7)	0,3676 (4)	0,6392 (6)	2,42 (13)
H(9)	0,600 (13)	0,678 (8)	0,645 (14)	3,0 (1,2)
H(10)	0,469 (15)	0,512 (9)	0,741 (16)	3,5 (1,3)
H(11)	0,142 (12)	0,683 (8)	0,215 (14)	2,8 (1,1)
H(12)	0,036 (13)	0,536 (8)	0,274 (12)	2,2 (1,0)

Tableau 2. Coefficients d'agitation thermique anisotrope  $\times 10^4$ 

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
C(4)	220 (14)	94 (4)	237 (12)	3 (7)	117 (11)	16 (7)
N(3)	235 (14)	130 (5)	320 (14)	20 (7)	143 (11)	5 (7)

### Description de la structure

Les distances interatomiques et les angles de liaison sont indiqués sur le Tableau 3. La molécule d'éthylènediamine se présente ici en conformation *trans*. Les atomes de carbone et d'azote sont situés dans un même plan dont nous avons calculé l'équation dans un système d'axes orthonormés tels que *OY* soit parallèle à *b*, *OZ* à *c* et *OX* perpendiculaire à *OY* et *OZ*:

$$0,618X + 1,530Y - 1,155Z - 5,604 = 0.$$

Les distances des différents atomes d'hydrogène à ce plan sont les suivantes:

H(9):	+0,84 Å	H(11):	+0,71 Å
H(10):	-0,80	H(12):	-0,62.

Etant donné l'imprécision sur la position des atomes d'hydrogène, nous pouvons considérer que l'atome H(9) est symétrique de H(10) par rapport au plan des atomes de carbone et d'azote et qu'il en est de même pour H(11) et H(12). La molécule d'éthylènediamine possède donc la symétrie  $C_{2h}$  à la précision de notre détermination structurale. La liaison entre atomes de carbone  $1,51 \pm 0,02$  Å et les liaisons carbone-azote  $1,47 \pm 0,01$  Å sont proches des valeurs théoriques (C-C = 1,54 Å, C-N = 1,48 Å, Pauling, 1960). Les liaisons C-H ( $0,99 \pm 0,13$  Å et  $1,04 \pm 0,13$  Å) et N-H ( $0,86 \pm 0,12$  Å et  $0,87 \pm 0,13$  Å) sont compatibles avec les résultats trouvés dans la littérature (C-H = 1,09 Å, N-H = 1,01 Å, Pauling, 1960). Les atomes de carbone se situent aux centres de tétraèdres ayant pour sommets deux atomes d'hydrogène, un atome d'azote et un atome de carbone. Les angles entre les 4 liaisons issues d'un atome de carbone (Tableau 3) sont voisins de 109°, angle que font les axes des orbitales lors d'une hybridation  $sp^3$ . Les liaisons N-H sont dirigées suivant les arêtes d'une pyramide de sommet N. Les distances N(1)-N(3) et N(6)-N(8) ayant pour valeur 3,22 Å laissent supposer qu'il existerait des interactions du type liaison hydrogène N-H...N. Celles-ci assez faibles, sont malgré tout supérieures, à celles existant dans l'ammoniac (3,38 Å d'après Mark & Pohland, 1925; de Smedt, 1925). Reportons nous à la Fig. 2 et considérons les atomes N'(8) et N(6) ainsi que N'(6) et N(8) se déduisant des premiers par une translation de  $-c/2$ . D'après les valeurs des coordonnées atomiques et les calculs de distances interatomiques (Tableaux

Tableau 3. Distances interatomiques et angles de valence

#### Distances (Å)

C(4)-C(5)	1,51 (2)
C(5)-N(6)	1,47 (1)
N(6)-H(12)	0,87 (13)
N(6)-H(11)	0,86 (12)
C(5)-H(9)	1,04 (13)
C(5)-H(10)	0,99 (13)
N(6)-C(7)	3,65 (1)
{ N(1)-N(3)	3,22 (13)
{ N(6)-N(8)	
C(5)-C(7)	3,78 (1)
C(5)-N(8)	3,65 (1)

#### Angles (°)

C(4)-C(5)-H(10)	110 (4)
C(4)-C(5)-N(6)	114°30 (1)
H(9)-C(5)-H(10)	108 (6)
C(4)-C(5)-H(9)	104 (4)
N(6)-C(5)-H(10)	107 (4)
N(6)-C(5)-H(9)	113 (4)
C(5)-N(6)-H(12)	109 (4)
H(11)-N(6)-H(12)	102 (6)
C(5)-N(6)-H(11)	104 (4)

1 et 3), H(13) est dirigé vers N(6) et H(11) vers N'(8); de même il y a interaction entre H(14) et N(3) et H(15)-N'(1). Chaque molécule appartient donc à deux chaînes de liaisons hydrogène; il en résulte la formation de feuillets moléculaires parallèles au plan (b,c).

### Conformation de l'éthylènediamine

Etant donné qu'il y a libre rotation autour de la liaison carbone-carbone, l'éthylènediamine peut présenter toutes les conformations possibles, certaines étant énergétiquement privilégiées par rapport aux autres. Les formes *cis*, *trans* et *gauche* possèdent respectivement les symétries  $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$  et  $C_2$ . A l'état gazeux, entre 55 et 115°C, Yokozeki & Kuchitsu (1971) ont montré par des études de diffraction électronique que la molécule d'éthylènediamine avait une conformation *gauche*, l'angle dièdre N-C-C-N ayant pour valeur  $64^\circ \pm 4,5^\circ$ . Bellanato (1956), Sabatini & Califano (1960) étudièrent les spectres infra-rouge et Raman de l'éthylènediamine liquide et solide, et proposèrent une attribution des bandes basées sur la conformation *cis* de la molécule. En ce qui concerne la phase solide, ces conclusions sont en contradiction avec nos résultats. Des études de spectrométrie entreprises actuellement au laboratoire par Jouan & Nguyen Quy Dao (1972) ont confirmé la conformation *trans* de la molécule d'éthylènediamine à  $-60^\circ\text{C}$ . Ces auteurs observent

également, à très basse température, un changement de phase correspondant probablement à une rotation des atomes d'azote autour de la liaison carbone-carbone c'est-à-dire un changement de conformation de *trans* à *gauche*. Cette hypothèse est d'autant plus vraisemblable que la différence d'énergie entre les deux conformères *gauche* et *trans* est très faible, de l'ordre de 0,05 eV ( $\approx 1$  kcal) d'après Hadjiliadis, Diot & Theophanides (1972). Notons que dans les composés de coordination (Jamet-Delcroix, 1973), la molécule d'éthylènediamine se présente le plus souvent sous une forme repliée en conformation *gauche* mais jamais en conformation *cis*. Elle donne lieu à des complexes chélatés où elle est alors coordonnée à un seul ion. Par contre, coordonnée à plusieurs ions, elle peut se présenter sous forme *trans* et donner des complexes 'pontés' mais ce cas est beaucoup moins fréquent. Il peut arriver aussi que, dans une même maille, plusieurs molécules d'éthylènediamine se présentent sous des conformations différentes comme ce qui a été observé dans les structures des composés  $\text{Pt}_2\text{en}_3(\text{CH}_3)_6\text{I}_2$  (Truter & Cox, 1956),  $\text{LiCl} \cdot 2\text{en}$  et  $\text{LiBr} \cdot 2\text{en}$  (Jamet-Delcroix, 1967).

### Références

- BELLANATO, J. (1956). *An. Soc. esp. Fis. Quím.* B52, 363-368.  
 BUERGER, M. J. (1958). *X-ray Crystallography*, pp. 377-383.  
 New York: John Wiley.

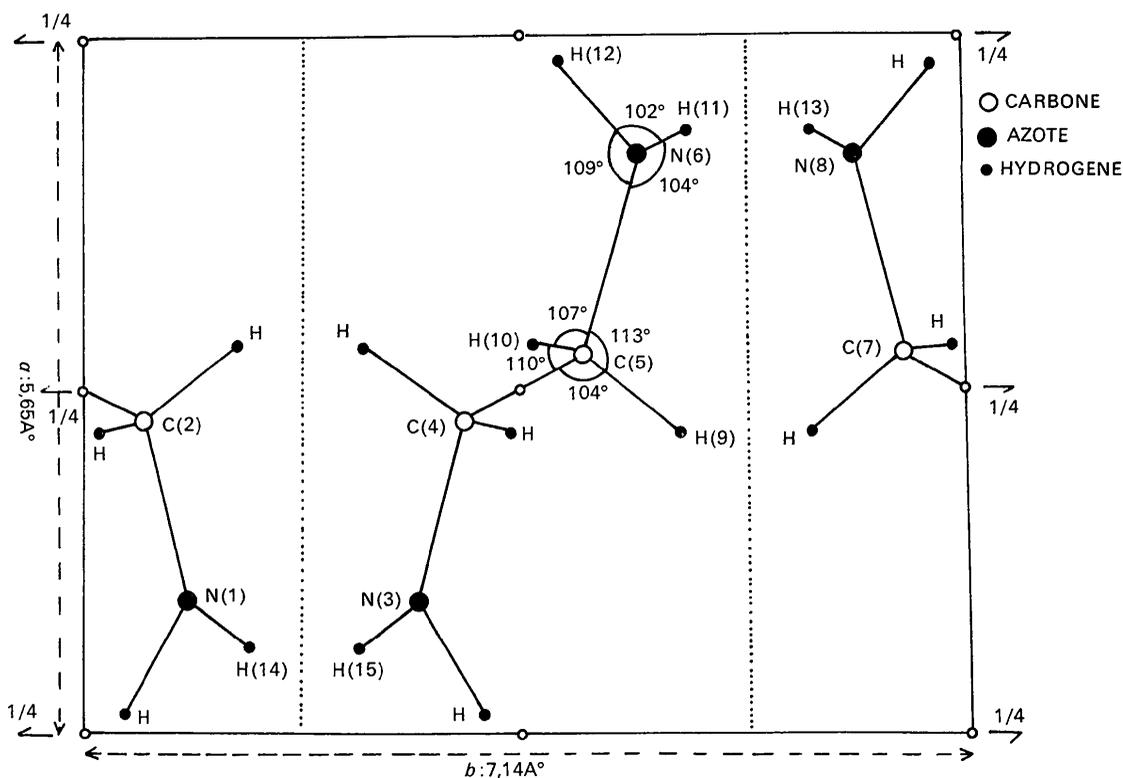


Fig. 2. Structure de l'éthylènediamine vue parallèlement à l'axe *c*.

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM 305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- GILLIER-PANDRAUD, H. & JAMET-DELCROIX, S. (1971). *Acta Cryst.* **27**, 2476-2479
- HADJILIADIS, N., DIOT, A. & THEOPHANIDES, T. (1972). *Canad. J. Chem.* **50**, 1005-1007.
- JAMES, R. W. (1950). *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*. London: Bell.
- JAMET-DELCROIX, S. (1967). *J. Chim. Phys.* **64**, 601-607.
- JAMET-DELCROIX, S. (1973). *Bull. Soc. Chim.* Sous presse.
- JOUAN, M. & NGUYEN QUY DAO (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser C*, **274**, 1987-1990.
- MARK, H. & POHLAND, E. (1925). *Z. Kristallogr.* pp. 532-537.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 226. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- RENAUD, M. & FOURME, R. (1966). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **89**, 243-245.
- RENAUD, M. & FOURME, R. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 695-698.
- SABATINI, A. & CALIFANO, S. (1960). *Spectrochim. Acta*, **16** 677-688.
- SMEDT, J. DE (1925). *Bull. Acad. Belg. Cl. Sci.* **11**, 655.
- TRUTER, M. R. & COX, E. G. (1956). *J. Chem. Soc.* pp. 948-952.
- YOKOZEKI, A. & KUCHITSU, K. (1971). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2926-2930.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 980

## Structure Cristalline de Dérivés de la Phénothiazine. III.\* Thiazinamium

PAR PIERRE MARS AU ET YVES CAM

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline associé au C.N.R.S.,  
Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

(Reçu le 19 décembre 1972, accepté le 24 janvier 1973)

Thiazinamium,  $C_{18}H_{23}N_2S^- \cdot SO_4(CH_3)_3^+$ , is an antihistaminic drug. It differs in structure from isothiazine, described previously, by substitution of the terminal ethyl groups by methyl groups. The intensities of the 3028 reflexions have been measured using an automatic X-ray diffractometer. The unit cell, with  $a = 10.251$  (3),  $b = 15.910$  (5),  $c = 12.934$  (3) Å,  $\beta = 103,4$  (3)°, contains four molecules. The space group is  $P2_1/n$ . The structure was determined by the direct method of Karle & Karle. All the hydrogen atoms could be placed by analysing the sections of the three-dimensional density function.  $R = 0.064$ . The structure has the same folded configuration as diethazine, isothiazine and chlorpromazine.

### Introduction

Le thiazinamium ou (phénothiazinyl-10')-1 propyl-2 triméthylammonium est un médicament doué, à la fois d'une puissante activité antihistaminique, et d'une forte action anticholinergique.

### Données expérimentales

Nous avons étudié ce composé sous la forme commerciale du méthylsulfate (Multergan). On obtient de petits cristaux prismatiques par refroidissement d'une solution dans l'alcool éthylique chauffé à 50°C environ.

Les données cristallographiques sont:

$$\begin{array}{ll} a = 10,251 \pm 0,003 \text{ \AA} & \beta = 103,4 \pm 0,3^\circ \\ b = 15,910 \pm 0,005 & V = 2105,9 \text{ \AA}^3 \\ c = 12,934 \pm 0,003 & Z = 4 \\ D_m = 1,300 \text{ g cm}^{-3} & \\ D_c = 1,299 \text{ g cm}^{-3} & \end{array}$$

Les extinctions systématiques correspondent au groupe d'espace:  $P2_1/n$ .

\* Part II: *Acta Cryst.* (1971). **B27**, 2058-2062.

### Détermination de la structure

La structure a été résolue à l'aide de la méthode d'addition symbolique de Karle & Karle.

Une première série de mesures des intensités diffractées a été obtenue à partir de clichés à la chambre de Weissenberg. 768 signes de facteurs de structure ont été déterminés sur 2452 réflexions (Cam & Marsau, 1970).

Nous avons réalisé une seconde série de mesures, sur un nouveau cristal, à l'aide d'un diffractomètre automatique Siemens piloté par PDP 8.

### Affinement de la structure

Après affinement par moindres carrés, les 3068 réflexions de la seconde série de mesures ont conduit à un indice d'accord  $R = 0,064$ .\* Les positions de tous les atomes d'hydrogène ont été obtenues au moyen des

\* La liste des facteurs de structure observés et calculés a été déposée à The National Lending Library, Angleterre (Supplementary Publication No. SUP 30064). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.