

Structures Cristallographiques des Formes Racémique et Optiquement Active du Tétraméthyl-2,2,5,5 Pyrrolidine-3 Carboxamide Oxyle-1

PAR B. CHION ET J. LAJZÉROWICZ

Laboratoire de Spectrométrie Physique, B.P. 53, 38041 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 6 janvier 1975, accepté le 16 janvier 1975)

2,2,5,5-Tetraméthylpyrrolidine-3-carboxamide-1-oxyl is a chiral molecule and crystallizes simultaneously into a racemic form (space group $P2_1/c$; $a=7.983$, $b=10.840$, $c=25.349$ Å, $\beta=99.66^\circ$; $Z=8$) and an optically active form (space group $P2_1$; $a=6.551$, $b=10.156$, $c=8.098$ Å, $\beta=107.87^\circ$; $Z=2$). The two structures have been solved by direct methods. The pyrrolidine ring has a half-chair configuration and the $\overset{\text{C}}{\curvearrowright}\text{NO}$ group is nearly planar. Molecules are held together by hydrogen bonds, stronger in the structure of the racemic form than in the optically active one.

I. Introduction

Le tétraméthyl-2,2,5,5 pyrrolidine-3 carboxamide oxyle-1 – que nous appellerons par la suite ‘amide’ – fait partie des radicaux libres nitroxydes synthétisés au laboratoire de Chimie Organique Physique du Centre d’Etudes Nucléaires de Grenoble. Ces radicaux présentent un grand intérêt du fait de leur utilisation comme marqueurs de spin pour des macromolécules biologiques. Ils font l’objet d’études en résonance magnétique nucléaire, résonance paramagnétique électronique, chaleur spécifique, susceptibilité magnétique. La connaissance de leur structure cristalline outre les renseignements qu’elle donne sur la configuration moléculaire, est nécessaire à la compréhension de leurs différentes propriétés physiques.

Les nitroxydes pyrrolidiniques substitués possèdent en C(3) un carbone asymétrique et sont chiraux. L’étude de ces composés permet donc d’aborder le problème de la cristallisation d’une solution racémique (solution équimoléculaire d’antipodes). Nous savons que trois cas peuvent se présenter (Collet, 1973). On peut obtenir soit:

- Un racémate, c’est à dire un composé d’addition des deux antipodes. Les molécules en nombre pair dans la maille du cristal se correspondent deux à deux par un élément de symétrie inverse.

- Un conglomerat, c’est à dire un mélange mécanique de cristaux de chaque antipode (cristaux droits et cristaux gauches).

- Une solution solide. Il y a miscibilité des deux énantiomères à l’état solide dans tout le domaine de concentration.

Dans le cas de l’amide ici étudiée, nous avons obtenu simultanément au cours de la cristallisation, des cristaux correspondant au racémate (amide *R*) et au conglomerat (cristaux optiquement actifs: amide *O*).

II. Partie expérimentale et méthodes de détermination de structures

Lors de la cristallisation du composé étudié, par évaporation lente d’une solution (mélange benzène-acétone), nous avons constaté l’apparition simultanée de cristaux de morphologies différentes. Ces cristaux, de couleur jaune, se présentent soit sous la forme de prismes à base losange, soit sous la forme de parallélépipèdes allongés.

1. Données cristallographiques

Amide *O*

$a_o = 6,551$ (2) Å Groupe d’espace $P2_1$
 $b_o = 10,156$ (3) $Z=2$, $d_c = 1,20$ g cm⁻³
 $c_o = 8,098$ (2) (une molécule en position générale)

$\beta_o = 107,87$ (1)°

Amide *R*

$a_R = 7,983$ (2) Å Groupe d’espace $P2_1/c$
 $b_R = 10,840$ (3) $Z=8$, $d_c = 1,14$ g cm⁻³
 $c_R = 25,349$ (5) (deux molécules en position générale que nous noterons molécules *A* et *B*)

$\beta_R = 99,66$ (1)°

Le groupe d’espace de l’amide *O* présentait une ambiguïté ($P2_1$ ou $P2_1/m$) mais il n’y a que deux molécules par maille et la nature de la molécule ne permet pas d’envisager de position spéciale (miroir ou centre). Le groupe d’espace est donc $P2_1$, non centrosymétrique, et correspond à des cristaux d’antipodes. Nous ne pouvons pas distinguer les cristaux droits et les cristaux gauches en nous basant sur la morphologie. Pour l’amide *R*, il n’y a pas d’ambiguïté de groupe d’espace

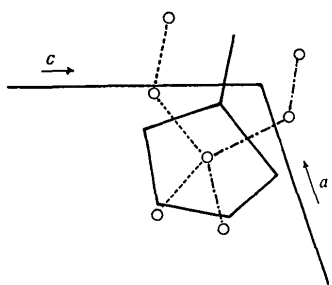


Fig. 1. Amide *O*: position relative de la molécule réelle (traits pleins) et des pics de la projection de Fourier *MULTAN* formant des 'moitiés de molécules' (traits pointillés).

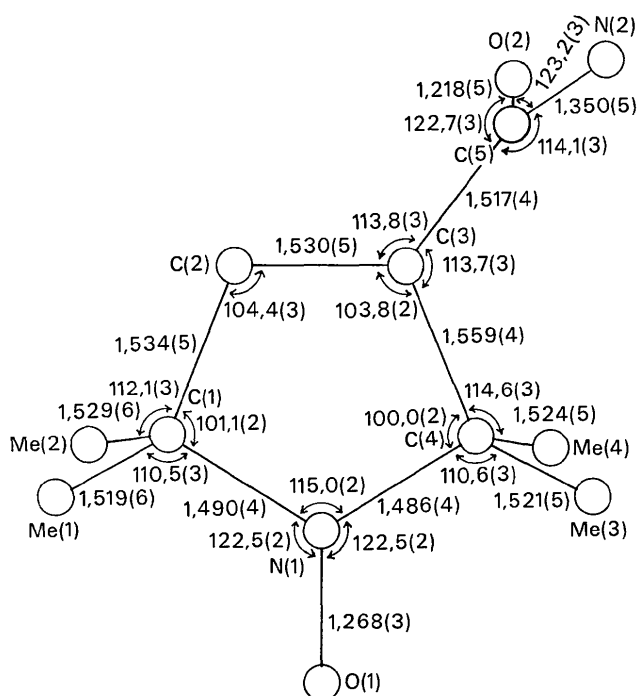


Fig. 2. Distances (Å) et angles (°) de la molécule d'amide *O* (projection de la molécule sur son plan $C-N-O$). N(1)-C(1)-Me(2) 108,5 (3), Me(1)-C(1)-Me(2) 111,4 (3), Me(1)-C(1)-C(2) 112,8 (3), N(1)-C(4)-Me(4) 108,9 (3), Me(3)-C(4)-Me(4) 109,8 (3), Me(3)-C(4)-C(3) 112,3 (3)°.

et le groupe $P2_1/c$ correspond nécessairement à la cristallisation simultanée de molécules droites et gauches, c'est-à-dire à un racémate.

On peut noter qu'il existe une maille multiple de l'amide *O* qui est assez proche de la maille de l'amide *R*. Cette maille multiple est $a' = c_o = 8,1$; $b' = b_o = 10,15$; $c' = c_o + 4a_o = 24,9$ Å. $\beta' = 91^\circ$. Nous pensons que cette ressemblance permettrait peut-être de trouver une analogie entre les deux structures (voir § III.2).

2. Etude en r.p.e. de monocristaux

Dans le cas de monocristaux de nitroxydes, les spectres de résonance ne comportent qu'une seule raie. Nous pouvons obtenir des renseignements sur l'orientation des groupements $C \rightarrow NO$ dans la maille, à partir de l'étude de la position de cette raie suivant la direction du champ magnétique appliqué (Capiomont, Chion, Lajzerowicz & Lemaire, 1974). Dans le cas de l'amide *O*, nous avons pu déterminer cette orientation avec une bonne précision, ce qui nous a beaucoup aidé pour la recherche de la structure. (La précision s'est avérée par la suite être de l'ordre du degré.)

3. Recherche des structures

Les mesures d'intensités ont été faites sur le diffractomètre Siemens de l'Institut Laue Langevin de Grenoble. Nous avons collecté 1400 intensités pour l'amide *O* (Mo $K\alpha$) et 2360 pour l'amide *R* (Cu $K\alpha$). La recherche des structures a été menée à l'aide des méthodes directes en utilisant le programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Pour l'amide *R*, nous avons obtenu sans difficulté une projection de Fourier permettant d'identifier 25 atomes sur les 26 que comporte la structure. La position du 26e (un méthyle), a été calculée. Dans le cas de l'amide *O*, nous avons eu davantage de problèmes. Les sections de Fourier faites avec les phases déterminées dans *MULTAN* ne donnaient pas le modèle moléculaire. Notre recherche a été facilitée par la connaissance de l'orientation du groupement $C \rightarrow NO$ dans la maille déduite des mesures de r.p.e. signalées précédemment. Connaissant cette orientation, nous avons pu re-

Tableau 1. Coordonnées et facteurs de température anisotropes pour les atomes lourds de l'amide *O* ($\times 10^4$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
N(1)	642 (4)	0 (0)	1146 (3)	146 (6)	86 (3)	65 (4)	18 (4)	15 (4)	3 (4)
O(1)	-1316 (4)	154 (5)	277 (3)	153 (6)	170 (5)	98 (4)	27 (5)	-8 (4)	-1 (4)
C(1)	2363 (5)	-143 (5)	311 (4)	179 (8)	85 (4)	83 (4)	8 (5)	45 (5)	6 (4)
C(2)	4260 (5)	-583 (5)	1861 (5)	153 (8)	80 (4)	99 (5)	17 (5)	39 (6)	-2 (4)
C(3)	3851 (5)	71 (5)	3431 (4)	128 (6)	49 (3)	84 (4)	1 (4)	10 (4)	-2 (3)
C(4)	1384 (4)	-86 (5)	3072 (4)	134 (6)	50 (3)	61 (4)	9 (4)	17 (4)	-0 (3)
C(5)	5186 (5)	-498 (5)	5160 (5)	137 (8)	80 (4)	90 (5)	8 (4)	1 (5)	5 (4)
N(2)	5899 (5)	408 (5)	6427 (4)	227 (9)	108 (4)	105 (5)	-2 (5)	-5 (6)	-7 (4)
O(2)	5576 (5)	-1669 (5)	5378 (4)	321 (10)	80 (3)	160 (6)	43 (5)	-27 (6)	21 (4)
Me(1)	1733 (8)	-1167 (6)	-1125 (6)	308 (14)	139 (7)	111 (7)	2 (8)	58 (8)	-32 (6)
Me(2)	2756 (8)	1201 (6)	-387 (6)	358 (17)	127 (7)	178 (9)	31 (8)	103 (10)	62 (6)
Me(3)	434 (6)	1026 (5)	3860 (5)	189 (10)	79 (4)	126 (6)	27 (5)	41 (6)	-17 (4)
Me(4)	701 (6)	-1410 (5)	3615 (5)	191 (9)	60 (4)	169 (7)	-23 (5)	53 (7)	13 (4)

trouver sur les sections de Fourier des 'moitiés de molécules' correctement orientées (Fig. 1). Partant d'une position intermédiaire pour la molécule, nous avons fait un affinement de la position et de l'orientation de la molécule avec le programme d'affinement par blocs moléculaires *ORION* (André, Fourme & Renaud, 1971) qui a convergé.

4. Affinement

Les modèles ont été affinés à l'aide du programme *ORXFLS* (Busing, Martin & Levy, 1971).

Après affinement avec des facteurs de température isotropes puis anisotropes, des sections de Fourier différence ont permis de localiser les hydrogènes. Leur introduction dans le modèle suivie d'un cycle d'affinement des atomes lourds nous conduisit aux facteurs *R* suivants. Amide *O*: $R=0,048$, $R_w=0,057$ (portant sur 1000 intensités). Amide *R*: $R=0,070$, $R_w=0,103$ (portant sur 1750 intensités). * N'ont été conservées dans l'affinement que les intensités supérieures à 3σ .

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30881: 44 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 2. Coordonnées et facteurs de température isotropes pour les hydrogènes de l'amide *O*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H1(C2)	0,427	-0,160	0,195	5,0
H2(C2)	0,560	-0,010	0,162	5,0
H1(C3)	0,406	0,108	0,373	5,0
H1(Me1)	0,275	-0,092	-0,175	5,0
H2(Me1)	0,206	-0,214	-0,060	5,0
H3(Me1)	0,012	-0,094	-0,200	5,0
H1(Me2)	0,133	0,150	-0,134	5,0
H2(Me2)	0,317	0,191	0,065	5,0
H3(Me2)	0,399	0,112	-0,102	5,0
H1(Me3)	-0,110	0,108	0,330	5,0
H2(Me3)	0,100	0,175	0,366	5,0
H3(Me3)	0,078	0,090	0,527	5,0
H1(Me4)	-0,075	-0,15	0,325	5,0
H2(Me4)	0,110	-0,142	0,516	5,0
H3(Me4)	0,145	-0,222	0,317	5,0
H1(N2)	0,670	0,008	0,77	5,0
H2(N2)	0,583	0,150	0,630	5,0

Tableau 3. Coordonnées et facteurs de température anisotropes pour les atomes lourds de l'amide *R* (molécule *A*) ($\times 10^4$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
N(1A)	4146 (5)	3168 (4)	2160 (2)	214 (9)	85 (4)	20 (1)	4 (5)	32 (2)	-17 (2)
O(1A)	3976 (6)	3989 (4)	2499 (2)	328 (11)	159 (5)	40 (1)	-27 (6)	62 (3)	-48 (2)
C(1A)	2710 (7)	2585 (5)	1823 (2)	180 (11)	112 (6)	25 (1)	5 (7)	23 (3)	-9 (2)
C(2A)	3605 (8)	1864 (6)	1434 (3)	220 (13)	154 (8)	31 (1)	-14 (8)	22 (4)	-32 (3)
C(3A)	5311 (7)	1602 (5)	1728 (2)	205 (12)	115 (6)	23 (1)	29 (7)	17 (3)	-16 (2)
C(4A)	5840 (6)	2806 (5)	2049 (2)	173 (11)	143 (7)	21 (1)	-10 (7)	26 (3)	-26 (2)
C(5A)	6669 (7)	1183 (5)	1407 (2)	256 (13)	103 (6)	15 (1)	37 (7)	25 (3)	-3 (2)
N(2A)	7497 (6)	188 (4)	1603 (2)	234 (9)	83 (4)	21 (1)	25 (5)	34 (2)	3 (2)
O(2A)	6978 (8)	1683 (4)	1011 (2)	732 (19)	153 (6)	24 (1)	182 (8)	94 (4)	29 (2)
Me(1A)	1702 (8)	1829 (6)	2158 (3)	229 (13)	149 (8)	48 (2)	-15 (9)	51 (4)	5 (3)
Me(2A)	1582 (10)	3603 (9)	1532 (3)	285 (17)	307 (14)	39 (2)	135 (13)	37 (5)	40 (4)
Me(3A)	6524 (9)	3844 (7)	1751 (3)	331 (16)	204 (10)	33 (2)	-125 (10)	62 (4)	-33 (3)
Me(4A)	7012 (9)	2500 (9)	2559 (3)	257 (15)	313 (13)	26 (1)	31 (11)	6 (4)	-38 (4)

La pondération est basée sur l'étude de la courbe $\omega(F_o - F_c)^2$ en fonction de F_o (Cruickshank, 1969).

III. Résultats

Les coordonnées et facteurs de température des atomes pour les deux structures sont donnés dans les Tableaux 1 à 6.

1. Modèles moléculaires

Les Figs. 2, 3 et 4 sont des projections de la molécule d'amide *O* et des molécules *A* et *B* de l'amide *R* sur

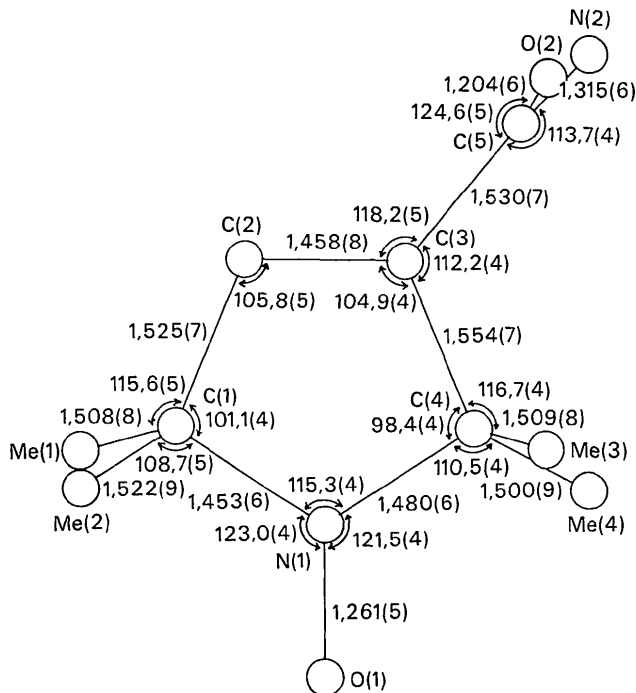


Fig. 3. Distances (Å) et angles (°) de la molécule *A* d'amide *R* (projection de la molécule sur son plan C_1NO). N(1)-C(1)-Me(1) 110,1 (5), Me(1)-C(1)-Me(2) 109,6 (5), Me(2)-C(1)-C(2) 111,1 (5), O(2)-C(5)-N(2) 121,6 (5), C(3)-C(4)-Me(4) 110,3 (5), Me(3)-C(4)-Me(4) 111,6 (5), Me(3)-C(4)-N(1) 108,4 (5).

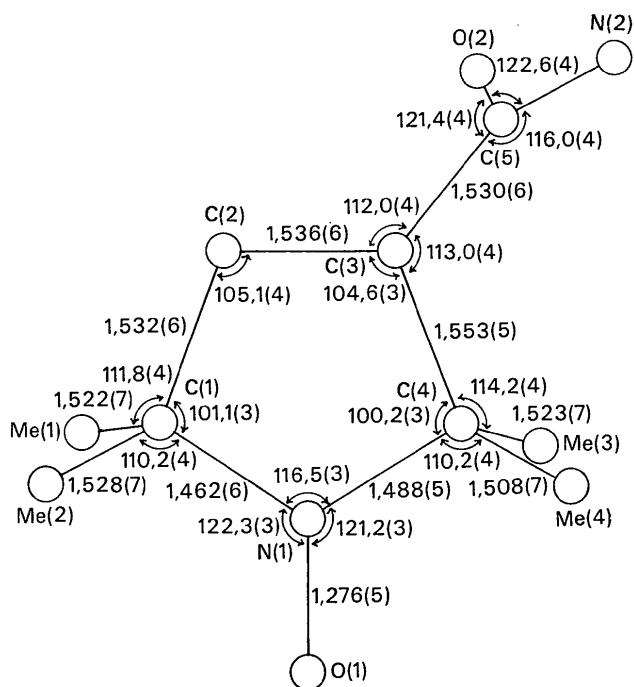


Fig. 4. Distances (Å) et angles (°) de la molécule *B* d'amide *R* (projection de la molécule sur son plan $\text{C} \rightarrow \text{NO}$). N(1)-C(1)-Me(1) 109,4 (4), Me(1)-C(1)-Me(2) 111,1 (4), Me(2)-C(1)-C(2) 112,7 (4), Me(3)-C(4)-N(1) 107,7 (4), C(3)-C(4)-Me(4) 112,2 (4), Me(3)-C(4)-Me(4) 111,6 (4).

les plans définis par NO et la parallèle à C(1)C(4) passant par N. Nous avons noté sur ces projections les valeurs des distances et des angles des modèles.

Dans les trois modèles de molécules trouvés (amide *O* et molécules *A* et *B* de l'amide *R*), les cycles ont des conformations très voisines. Seule l'inclinaison du plan

$\text{C} \rightarrow \text{NH}_2$ par rapport au plan moyen du cycle varie d'une molécule à l'autre. Les cycles des trois molécules ont une conformation en demi-chaîse, le groupement amide étant en position équatoriale. La Fig. 5(a)

Tableau 4. Coordonnées et facteurs de température isotropes pour les hydrogènes de l'amide *R* (molécule *A*)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H1(Me1A)	0,133	0,250	0,241	7,0
H2(Me2A)	0,258	0,118	0,241	7,0
H3(Me1A)	0,058	0,140	0,192	7,0
H1(Me2A)	0,083	0,391	0,170	7,0
H2(Me2A)	0,237	0,442	0,144	7,0
H3(Me2A)	0,093	0,332	0,113	7,0
H1(Me3A)	0,667	0,467	0,200	7,0
H2(Me3A)	0,774	0,363	0,163	7,0
H3(Me3A)	0,559	0,408	0,138	7,0
H1(Me4A)	0,817	0,217	0,250	7,0
H2(Me4A)	0,725	0,330	0,282	7,0
H3(Me4A)	0,645	0,176	0,278	7,0
H1(C2A)	0,292	0,099	0,131	7,0
H2(C2A)	0,372	0,245	0,108	7,0
H1(C3A)	0,512	0,087	0,201	7,0
H1(N2A)	0,866	0,0	0,150	7,0
H2(N2A)	0,733	0,0	0,200	7,0

Tableau 5. Coordonnées et facteurs de température anisotropes pour les atomes lourds de l'amide *R* (molécule *B*) ($\times 10^4$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
N(1B)	9390 (5)	3247 (3)	4154 (2)	151 (8)	80 (4)	22 (1)	-5 (5)	26 (2)	14 (2)
O(1B)	9529 (5)	4212 (3)	3876 (2)	240 (9)	104 (4)	33 (1)	15 (5)	48 (2)	33 (2)
C(1B)	10721 (6)	2311 (4)	4255 (2)	143 (9)	68 (5)	22 (1)	-3 (5)	24 (2)	4 (2)
C(2B)	7799 (6)	1274 (4)	4500 (2)	158 (10)	76 (5)	26 (1)	6 (6)	29 (3)	12 (2)
C(3B)	8472 (6)	1929 (4)	4776 (2)	151 (9)	68 (5)	16 (1)	-12 (5)	15 (2)	11 (2)
C(4B)	7848 (6)	3035 (4)	4404 (2)	141 (9)	82 (5)	17 (1)	-4 (5)	25 (2)	6 (2)
C(5B)	7028 (6)	1061 (5)	4863 (2)	167 (10)	70 (6)	14 (1)	-17 (6)	15 (3)	4 (2)
N(2B)	6307 (5)	1300 (4)	5284 (2)	212 (9)	90 (5)	16 (1)	-47 (5)	29 (2)	-5 (1)
O(2B)	6597 (5)	192 (3)	4561 (1)	252 (8)	94 (4)	21 (1)	-72 (5)	39 (2)	-14 (1)
Me(1B)	12200 (7)	2815 (6)	4651 (2)	177 (11)	126 (7)	26 (1)	-24 (7)	8 (3)	8 (2)
Me(2B)	11279 (7)	1938 (2)	3731 (2)	267 (13)	106 (6)	27 (1)	-11 (7)	41 (3)	-3 (2)
Me(3B)	6390 (7)	2727 (6)	3955 (2)	172 (10)	151 (8)	19 (1)	-2 (7)	15 (3)	13 (2)
Me(4B)	7473 (8)	4158 (5)	4713 (2)	317 (15)	75 (5)	29 (1)	16 (7)	54 (4)	7 (2)

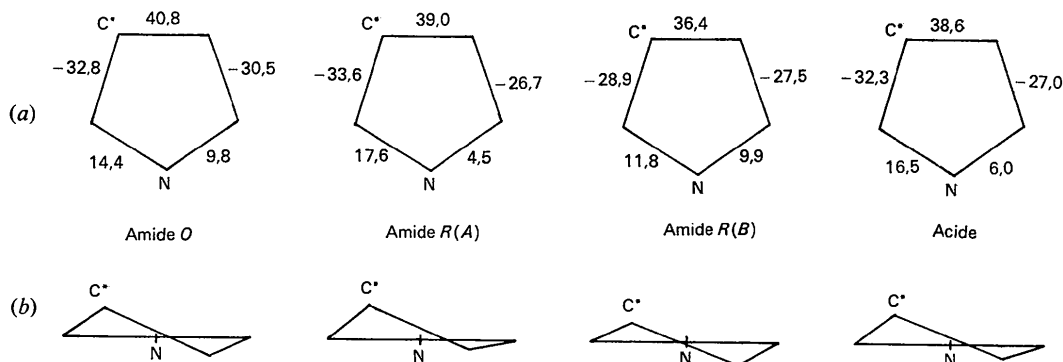


Fig. 5. (a) Valeurs des angles dièdres conformationnels (°). (b) Projection des cycles sur un plan perpendiculaire au plan $\text{C} \rightarrow \text{N}$.

montre les valeurs des angles dièdres dans le cycle, et la Fig. 5(b) les projections de ces cycles suivant le plan CNC. La conformation de la molécule *A* est intermédiaire entre une conformation demi-chaîse et une conformation enveloppe au niveau du C(3). Elle est analogue à celle de la molécule de l'acide carboxy-3 tétraméthyl-2,2,5,5 pyrrolidinyle-1 oxyl (Wetherington, Ament & Moncrief, 1974) dont les valeurs d'angles dièdres conformationnels sont également données sur la Fig. 5. [Les conformations demi-chaîse et enveloppe sont les conformations d'énergie minimum du cyclopentane (Jacques & Ouannes, 1965)].

Il est difficile de comparer les conformations que nous avons trouvées avec celles d'autres cycles pyrroli-

diniques (Benedetti, Ciajolo & Maisto, 1974), car les configurations au niveau de l'atome N et les branchements de radicaux différents imposent d'autres conditions angulaires dans le cycle.

Le groupement $\text{C} \begin{array}{l} \curvearrowright \\ \curvearrowleft \end{array} \text{NO}$ est pratiquement plan. NO

fait au maximum un angle de 4° avec le plan $\text{C} \begin{array}{l} \curvearrowright \\ \curvearrowleft \end{array} \text{N}$ (molécule *A* de l'amide *R*). Ce groupement a été trouvé plan dans tous les nitroxydes à cycles pyrroli-

Tableau 6. Coordonnées et facteurs de température isotropes pour les hydrogènes de l'amide *R* (molécule *B*)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H1(Me1 <i>B</i>)	1,250	0,367	0,450	7,0
H2(Me1 <i>B</i>)	1,216	0,300	0,508	7,0
H3(Me1 <i>B</i>)	1,316	0,200	0,467	7,0
H1(Me2 <i>B</i>)	1,033	0,167	0,342	7,0
H2(Me2 <i>B</i>)	1,183	0,267	0,358	7,0
H3(Me2 <i>B</i>)	1,216	0,133	0,383	7,0
H1(Me3 <i>B</i>)	0,666	0,199	0,374	7,0
H2(Me3 <i>B</i>)	0,616	0,366	0,374	7,0
H3(Me3 <i>B</i>)	0,533	0,266	0,416	7,0
H1(Me4 <i>B</i>)	0,716	0,483	0,449	7,0
H2(Me4 <i>B</i>)	0,666	0,399	0,491	7,0
H3(Me4 <i>B</i>)	0,866	0,449	0,491	7,0
H1(C2 <i>B</i>)	1,071	0,076	0,479	7,0
H2(C2 <i>B</i>)	0,915	0,067	0,417	7,0
H1(C3 <i>B</i>)	0,913	0,193	0,519	7,0
H1(N2 <i>B</i>)	0,525	0,069	0,534	7,0
H2(N2 <i>B</i>)	0,666	0,205	0,553	7,0

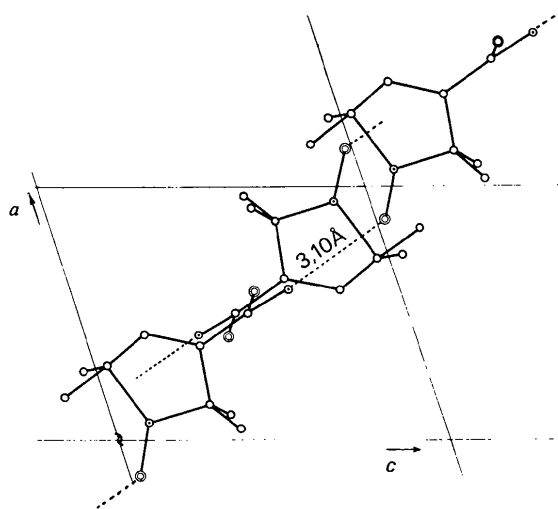


Fig. 6. Projection sur le plan *ac* de la structure de l'amide *O*. Les liaisons hydrogène sont notées en pointillés avec leur longueur. ⊙ Azote. ⊙ Oxygène. ○ Carbone.

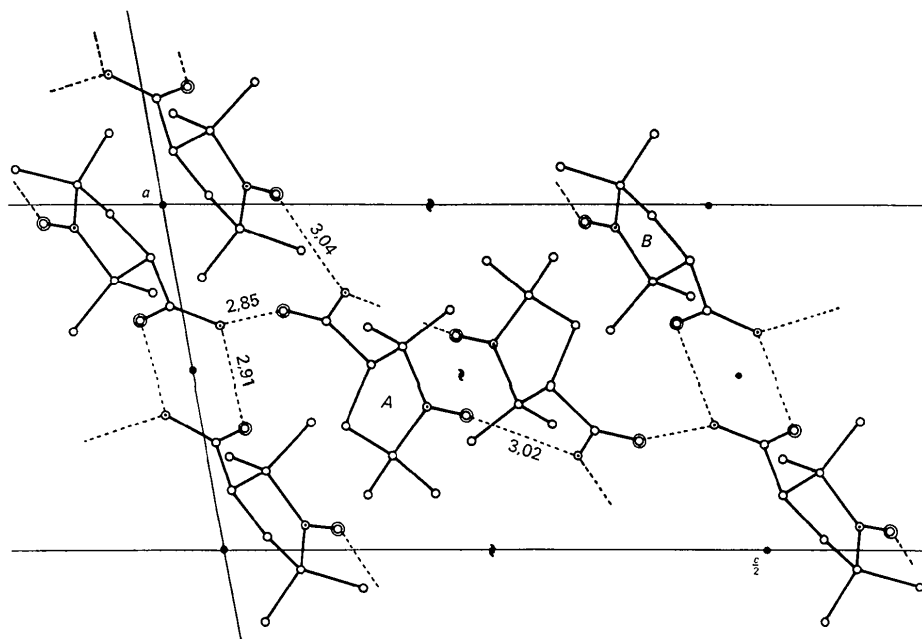


Fig. 7. Projection sur le plan *ac* de la structure de l'amide *R*. Les liaisons hydrogène sont notées en pointillés avec leur longueur. ⊙ Azote. ⊙ Oxygène. ○ Carbone.

diniques étudiés jusqu'à présent (Wetherington *et al.*, 1974; Chion & Lajzerowicz, 1973; Chion & Thomas, 1975).

2. Structures

Les Figs. 6 et 7 sont des projections des structures sur les plans *ac*. Dans les deux cas les molécules sont reliées entre elles par des réseaux de liaisons hydrogène, très faibles dans le cas de l'amide *O* (voir Figs. 6, 7).

En fait le moins grand nombre de liaisons hydrogène de l'amide *O* s'accompagne d'une compacité d'empilement plus grande comme le montre la comparaison des densités. Ces deux effets doivent se compléter, donnant des énergies libres voisines pour les deux structures.

Les comparaisons entre structures de racémates et d'isomères optiques qui ont déjà été menées (Benedetti, Pedone & Sirigu, 1973; Pérucaud-Brianso, 1973; Césario-Guilhem, 1973) montrent qu'en général ces structures présentent des chaînes ou des plans analogues. Dans le composé ici étudié, l'analogie de mailles signalées au paragraphe I met en évidence dans les deux structures de plans de molécules analogues (translations \mathbf{b}_0 et \mathbf{c}_0 pour l'amide *O* et \mathbf{b}_R , \mathbf{c}_R pour l'amide *R*) mais l'orientation des molécules par rapport au plan dans chacun des cas n'est pas tout à fait la même. De plus, comme nous l'avons signalé précédemment, les réseaux de liaisons hydrogène sont très différents dans les deux cas.

IV. Conclusion

La cristallisation simultanée d'un mélange racémique sous forme d'un conglomérat et d'un racémate (comme c'est le cas pour l'amide) est extrêmement rare. Nous envisageons d'étudier les conditions de cristallisation et de stabilité de ces deux types de cristaux. Toujours

dans le but d'obtenir des informations sur les conditions de formation des conglomérats, c'est-à-dire sur la séparation spontanée d'énantiomères au moment de la cristallisation, nous travaillons également sur d'autres systèmes de molécules chirales à cycles pyrrolidiniques (tétraméthyl-2,2,5,5 hydroxy-3 pyrrolidine oxyle-1 et tétraméthyl-2,2,5,5 hydroxyméthyl-3 pyrrolidine oxyle-1).

Références

- ANDRÉ, D., FOURME, R. & RENAUD, M. (1971). *Acta Cryst.* B27, 2371–2380.
 BENEDETTI, E., CIAJOLO, M. R. & MAISTO, A. (1974). *Acta Cryst.* B30, 1783–1788.
 BENEDETTI, E., PEDONE, C. & SIRIGU, A. (1973). *Acta Cryst.* B29, 730–733.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1971). *ORXFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
 CAPIOMONT, A., CHION, B., LAJZEROWICZ, J. & LEMAIRE, H. (1974). *J. Chem. Phys.* 60, 2530–2535.
 CÉSARIO-GUILHEM, X. X. (1973). Communication Congrès Européen de Cristallographie, Bordeaux.
 CHION, B. & LAJZEROWICZ, J. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1149–1151.
 CHION, B. & THOMAS, M. (1975). *Acta Cryst.* B31, 472–473.
 COLLET, A. (1973). Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Paris VI.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1969). *Crystallographic Computing*, p. 195. Copenhagen: Munksgaard.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
 JACQUES, J. & OUANNES, C. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3601–3622.
 PÉRUCAUD-BRIANSO, M. C. (1973). Thèse d'Etat, Université de Paris VI.
 WETHERINGTON, J. B., AMENT, S. & MONCRIEF, J. W. (1974). *Acta Cryst.* B30, 568–573.

Acta Cryst. (1975). B31, 1435

The Crystal and Molecular Structure of *cis*- and *trans*-Dichlorobis(ethyleneimine)platinum(II)

BY J. C. BARNES, J. IBALL AND T. J. R. WEAKLEY

Chemistry Department, The University, Dundee, DD1 4HN, Scotland

(Received 16 December 1974; accepted 18 January 1975)

The structures of *cis*- and *trans*-dichlorobis(ethyleneimine)platinum(II) have been solved by Patterson methods and refined by block-diagonal least-squares calculations to $R=0.083$ (*cis*) and $R=0.065$ (*trans*) with data collected on a linear diffractometer. In both isomers there are no short intermolecular distances and the bond lengths and angles are normal. Cell parameters are: (*cis*) $a=16.16$, $b=9.54$, $c=10.74$ Å, $Z=8$, space group *Pbca*; (*trans*) $a=6.652$, $b=5.117$, $c=6.410$ Å, $\alpha=105.4$, $\beta=81.75$, $\gamma=97.16^\circ$, $Z=1$, space group *P1*.

As part of a study of platinum halide complexes the structures of the *cis* (I) and *trans* (II) isomers of dichlorobis(ethyleneimine)platinum(II), $\text{PtCl}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_2$, have been determined. The *cis*

isomer was originally reported by Jackson & Edwards (1962); the *trans* compound has been described by Connors, Jones, Ross, Braddock, Khokhar & Tobe (1972).