

**Liaison Hydrogène et Céoénolisation en Série Barbiturique à l'Etat Cristallin.**  
**I. Structures Cristallines par Diffraction des Rayons X et Spectres d'Absorption Infrarouge**  
**des Acides Diéthyl-1,3 Thio-2 Barbiturique et Diéthyl-1,3 Oxo-2 Barbiturique**

PAR JEAN-PIERRE BIDEAU

*Laboratoire de Cristallographie, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France*

P. V. HUONG

*Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge, Université de Bordeaux I, 33405 Talence, France*

ET S. TOURE

*Laboratoire de Cristallographie, Université d'Abidjan, Côte d'Ivoire*

(Reçu le 7 avril 1975, accepté le 25 juin 1975)

The crystal structures and infrared spectra of two barbiturate derivatives are compared. The spectra are in complete agreement with crystallographic results. CH...O bonding is observed between a carbonyl group and an H atom on C(5) of the barbiturate ring. Moreover, one strong hydrogen bond O...H...O occurs between the oxygen atoms of two carbonyl groups. From the experimental results, a mechanism for enolization is proposed in monosubstituted barbiturate derivatives.

### Introduction

La mobilité des atomes d'hydrogène liés au carbone 5 du cycle barbiturique et son énoilisation ont été mises en évidence depuis très longtemps en solution. Par contre, une telle observation n'avait jamais été faite sur l'état cristallin jusqu'à maintenant. En effet, les structures cristallines de l'acide barbiturique (Bolton, 1963) et de l'acide barbiturique dihydraté (Jeffrey, Ghose & Warwicker, 1961) n'apportent pas d'informations sur ce problème puisque le carbone 5 est, dans les deux cas, dans l'état d'hybridation  $sp^3$ . Dans le barbiturate d'ammonium (Craven, 1964), le carbone 5 est bien hybridé  $sp^2$  mais on n'y observe pas de forme énoilique. Nous avons déterminé la structure cristalline de deux dérivés barbituriques non substitués en 5: les acides diéthyl-1,3 thio-2 barbiturique et diéthyl-1,3 oxo-2 barbiturique. Partant de cette étude et des résultats de la spectroscopie infrarouge, nous proposons une hypothèse sur le mécanisme d'énoilisation des dérivés barbituriques possédant deux atomes d'hydrogène sur le carbone 5 du cycle barbiturique.

### Structure de l'acide diéthyl-1,3 thio-2 barbiturique

#### Partie expérimentale

L'évaporation lente d'une solution du composé dans l'alcool éthylique à température ordinaire laisse déposer des cristaux prismatiques orthorhombiques dont le groupe d'espace est  $P2_12_12_1$ .

Les paramètres de la maille ont été affinés à partir de mesures effectuées sur un diffractomètre automatique Siemens à quatre cercles avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre:  $a = 21,0787$  (4),  $b = 9,4437$  (2),  $c = 4,8749$  (1) Å à 25°C;  $Z = 4$ . 1069 réflexions ont été observées.

#### Détermination de la structure et affinement

La structure a été déterminée par la méthode de l'addition symbolique (Bideau, Busetta & Housty, 1968):

$$\left. \begin{array}{l} 0 \ 9 \ 1 \\ 18 \ 5 \ 0 \\ 15 \ 1 \ 0 \\ 4 \ 4 \ 4 \\ 22 \ 2 \ 0 \\ 8 \ 0 \ 2 \\ 15 \ 3 \ 2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{origine} \\ \text{énantiomorphe} \\ \text{symboles} \end{array}$$

Les phases obtenues ont été affinées au moyen de la formule:

$$\operatorname{tg} \varphi_h \simeq \frac{\sum_k |E_k E_{h-k}| \sin(\varphi_k + \varphi_{h-k})}{\sum_k |E_k E_{h-k}| \cos(\varphi_k + \varphi_{h-k})}$$

Utilisant un schéma de pondération absolue en fin d'affinement (Bideau, 1971), nous avons obtenu un facteur  $R$  final égal à 0,031. Les coordonnées cristallographiques des atomes et les paramètres d'agitation thermique sont donnés dans le Tableau 1.\* Les écarts quadratiques moyens sont indiqués entre parenthèses. La Fig. 1 représente la projection de la structure cristalline suivant [001].

L'atome d'hydrogène H(52) que l'on pourrait croire lié à l'atome C(5) n'est pas apparu au voisinage de ce

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31225: 13 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.

dernier malgré une recherche soignée sur cartes de Fourier 'différence'. Nous verrons d'ailleurs que le carbone C(5) a un caractère résolument  $sp^2$ . Par contre, nous avons pu mettre en évidence deux maximums de densité électronique assez flous à proximité des atomes d'oxygène O(40) et O(60). L'atome H(52) occuperait donc statistiquement deux sites définis. Afin de rappeler leur caractère hypothétique, nous les avons désignés respectivement par H(52 × 1) et H(52 × 2) correspondant au maximum de densité le plus grand.

#### Stereochimie de la molécule

Les distances et les angles interatomiques sont indiqués dans les Fig. 2 et 3 respectivement.

L'équation du plan moyen calculée à partir des atomes N(1), C(2), N(3), C(4), C(6) et C(5) s'écrit :

$$0,6865X - 0,1327Y + 0,7148Z - 7,7253 = 0.$$

Les écarts des différents atomes à ce plan sont les suivants :

N(1)	0,011 Å	C(10)	-0,016 Å	H(301)	0,431 Å
C(2)	-0,012	C(11)	-1,425	H(302)	0,462
N(3)	0,010	C(30)	-0,041	H(311)	-2,048
C(4)	-0,006	C(31)	-1,458	H(312)	-1,416
C(5)	0,005	H(51)	-0,042	H(313)	-1,759
C(6)	-0,007	H(101)	0,546	H(52 × 1)	0,475
S(20)	-0,052	H(102)	0,526	H(51 × 2)	0,336
O(40)	-0,020	H(111)	-1,358		
O(60)	-0,047	H(112)	-1,909		
		H(113)	-1,932		

On peut donc admettre que, si le cycle barbiturique ne se confond pas exactement avec un plan, il s'en écarte très peu.

La considération des angles de valence et des écarts au plan moyen montre que le carbone C(5) est sans aucun doute hybridé  $sp^2$ . Dans ces conditions, il est évident que l'atome d'hydrogène H(52) ne saurait lui

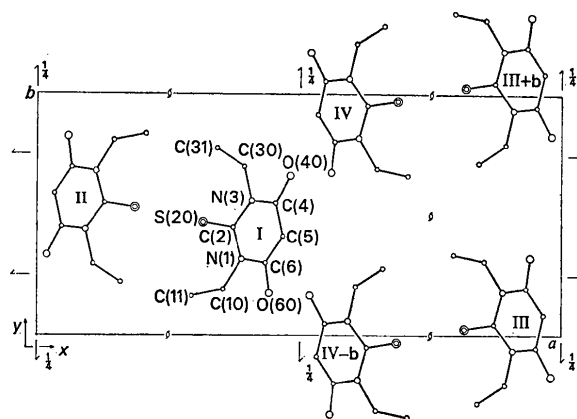


Fig. 1. Projection de la structure cristalline de l'acide diéthyl-1,3 thio-2 barbiturique suivant [001].

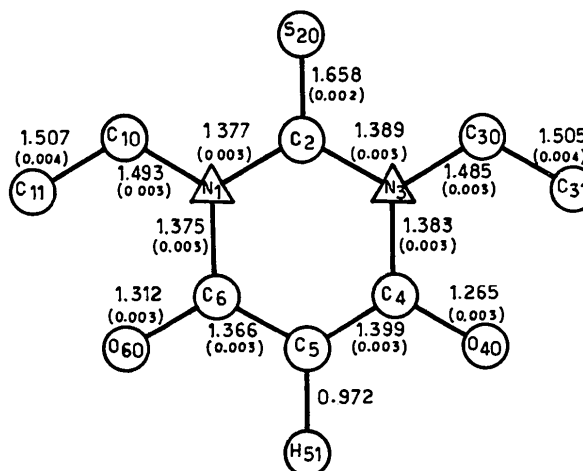


Fig. 2. Distances interatomiques de l'acide diéthyl-1,3 thio-2 barbiturique.

Tableau 1. Coordonnées cristallographiques et paramètres d'agitation thermique de l'acide diéthyl-1,3 thio-2 barbiturique

	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
N(1)	3890 (1)	3187 (2)	7192 (4)	14 (1)	65 (2)	277 (10)	-1 (1)	21 (4)	37 (9)
C(2)	3730 (1)	4489 (3)	8258 (5)	12 (1)	77 (3)	250 (10)	0 (2)	-23 (4)	14 (11)
S(20)	3160 (1)	4694 (1)	576 (2)	77 (1)	104 (1)	322 (3)	1 (1)	54 (1)	-14 (3)
N(3)	4081 (1)	5626 (2)	7274 (4)	13 (1)	69 (2)	288 (10)	1 (2)	15 (4)	-19 (9)
C(4)	4542 (1)	5508 (3)	5268 (5)	13 (1)	78 (3)	293 (11)	-1 (2)	9 (4)	39 (11)
O(40)	4814 (1)	6634 (2)	4503 (5)	21 (1)	77 (2)	470 (11)	-13 (2)	51 (4)	62 (9)
C(5)	4679 (1)	4157 (3)	4249 (6)	13 (1)	81 (3)	331 (12)	9 (2)	34 (5)	21 (12)
C(6)	4344 (1)	3020 (3)	5192 (6)	13 (1)	80 (3)	295 (13)	10 (2)	15 (4)	11 (11)
O(60)	4421 (1)	1722 (2)	4291 (5)	22 (1)	67 (2)	477 (10)	4 (2)	53 (4)	-40 (9)
C(10)	3535 (1)	1906 (3)	8127 (6)	18 (1)	75 (3)	409 (14)	-6 (2)	28 (5)	93 (13)
C(11)	2945 (1)	1669 (3)	6447 (7)	20 (1)	97 (3)	544 (18)	-18 (3)	22 (6)	23 (15)
C(30)	3930 (1)	7073 (3)	8272 (6)	20 (7)	77 (3)	389 (14)	-6 (2)	29 (5)	-98 (12)
C(31)	3426 (2)	7768 (3)	6550 (8)	26 (1)	90 (3)	620 (20)	23 (3)	17 (7)	-3 (15)
	x	y	z	B	x	y	z	B	
H(51)	499 (1)	404 (3)	279 (6)	0,7	H(302)	435 (1)	758 (3)	813 (6)	1,1
H(101)	345 (1)	210 (3)	16 (7)	2,0	H(311)	304 (1)	720 (3)	627 (7)	3,7
H(102)	386 (1)	113 (3)	805 (5)	0,6	H(312)	327 (1)	861 (4)	762 (7)	4,5
H(111)	269 (1)	85 (3)	738 (7)	3,3	H(313)	360 (1)	805 (3)	506 (7)	3,2
H(112)	268 (1)	256 (3)	648 (6)	2,4	H(52 × 1)	487	183	394	
H(113)	305 (1)	136 (3)	445 (7)	4,0	H(52 × 2)	520	667	394	
H(301)	378 (1)	699 (3)	23 (6)	1,7					

être attaché. Il faudra donc nécessairement chercher ce dernier dans un système de liaisons hydrogène.

### Interactions moléculaires

Les groupements carbonyles C(4)–O(40) et C(6)–O(60) présentant un caractère fortement énolique (Fig. 2), il était logique de penser que ces derniers pouvaient

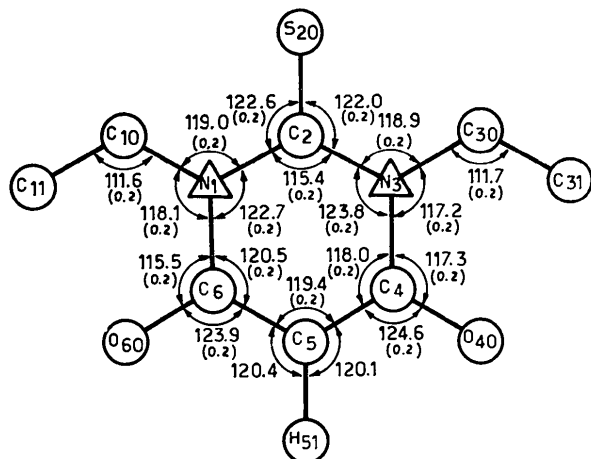
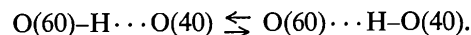


Fig. 3. Angles interatomiques de l'acide diéthyl-1,3 thio-2 barbiturique.

être engagés dans un système de liaisons hydrogène du type  $O \cdots H \cdots O$ , auquel participerait l'atome d'hydrogène H(52). Effectivement, la distance entre l'oxygène O(60) de la molécule (I) et l'oxygène O(40) de la molécule (IV-b) a été trouvée égale à 2,46 Å (Fig. 4). S'il est certain que l'atome d'hydrogène H(52) participe à une liaison hydrogène très forte  $O \cdots H \cdots O$  pratiquement symétrique, l'existence d'un équilibre tautomère mettant en jeu les sites H(52×1) et H(52×2) n'est guère probable :



H(52×1) et H(52×2) semblent bien être de faux maxima de densité.

Afin de confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X, une étude a été faite parallèlement par spectroscopie d'absorption infrarouge.

Le spectre d'absorption infrarouge de l'acide diéthyl-1,3 thio-2 barbiturique à l'état solide rend compte des propriétés suivantes :

- absence du groupement C=O cétonique;
- présence de diverses bandes caractéristiques du groupement OCCCO d'une forme énolique;
- établissement d'une liaison hydrogène très forte  $O \cdots H \cdots O$  pratiquement symétrique (bande de valence vers  $1200 \text{ cm}^{-1}$ : Fig. 5).

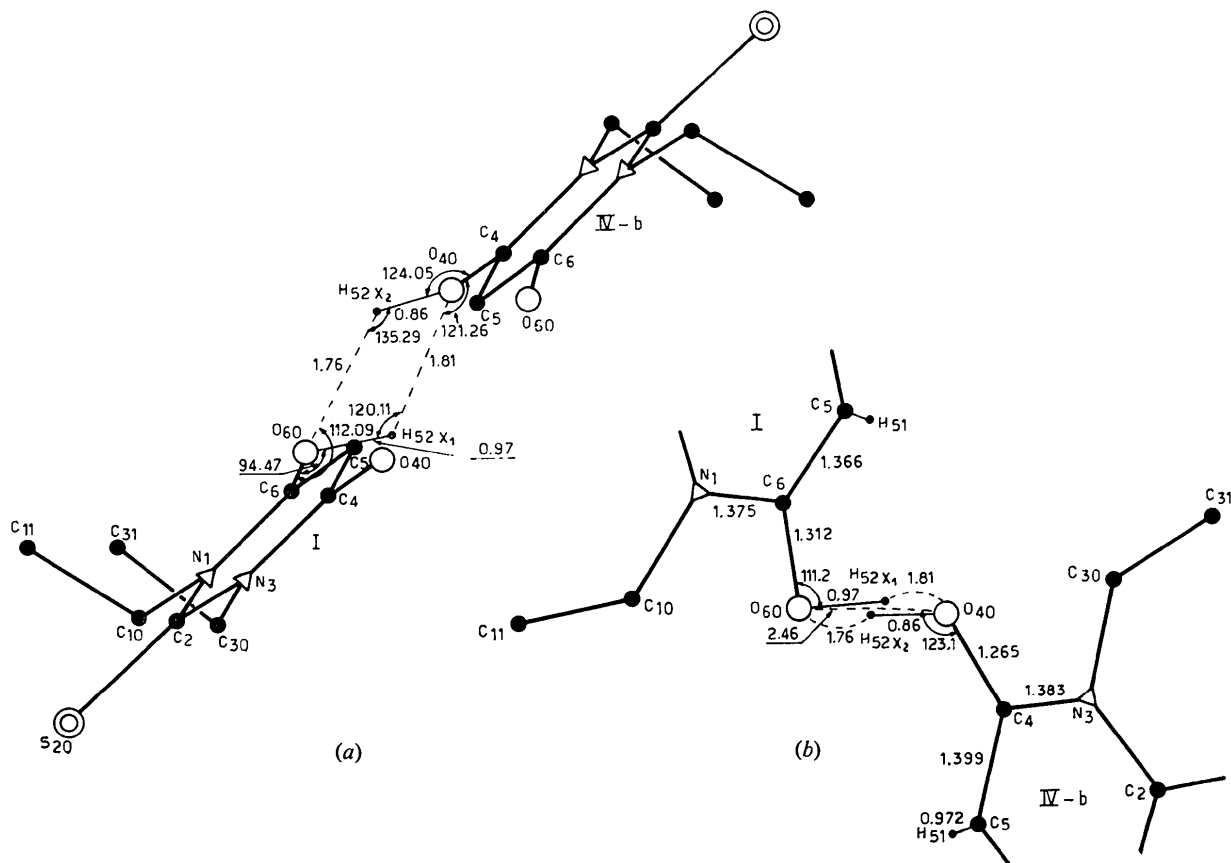


Fig. 4. Projection des molécules (I) et (IV-b) suivant: (a) [010], (b) [001].

— existence des bandes de valence spécifiques du groupement CH 'aromatique' (on notera en particulier une bande de valence  $\nu(\text{CH})$  à  $3070 \text{ cm}^{-1}$ , bien distincte des bandes  $\nu(\text{CH})$  aliphatiques qui se trouvent juste en dessous de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 6).

À l'état dissous, les propriétés de l'acide diéthyl-1,3 thio-2 barbiturique se modifient de façon remarquable. Les spectres d'absorption infrarouge montrent les disparitions des bandes caractéristiques du groupement OCCC(O) et du CH 'aromatique' en même temps que celle de la liaison hydrogène forte (Figs. 7 et 8). Parallèlement apparaît le doublet spécifique du C=O cétonique.

### Structure de l'acide diéthyl-1,3 oxo-2 barbiturique

#### Partie expérimentale (Toure, 1974)

Des cristaux pyramidaux, orthorhombiques (groupe d'espace  $P2_12_12_1$ ) ont été obtenus par l'évaporation lente d'une solution dans l'éther de pétrole. Les paramètres de maille ont été mesurés dans les mêmes conditions que précédemment sur un diffractomètre automatique Siemens à quatre cercles avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre:  $a=15,7408(4)$ ,  $b=8,0314(0)$ ,  $c=7,3547(0) \text{ \AA}$  à  $25^\circ\text{C}$ ;  $Z=4$ .

858 réflexions observées ont été utilisées pour la détermination de la structure et son affinement.

#### Détermination de la structure et affinement

La structure a été résolue par méthode directe avec le programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Le facteur  $R$  final est égal à 0,037. Les coordonnées cristallographiques des atomes d'hydrogène n'ont pas été affinées. Les positions atomiques et les paramètres d'agitation thermique sont consignés dans le Tableau 2.\* Les écarts quadratiques moyens sont indiqués entre parenthèses.

\* Voir la note précédente.

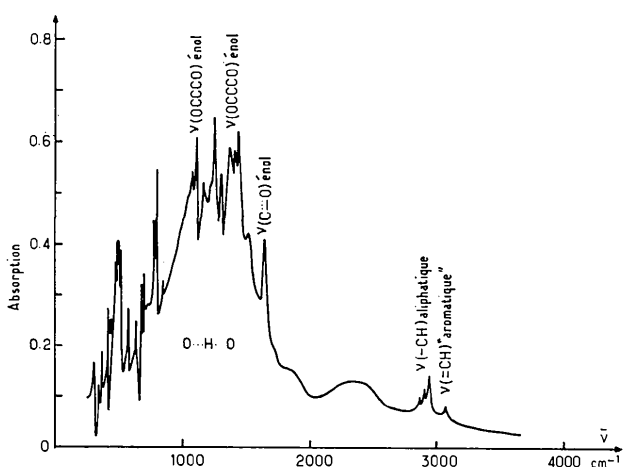


Fig. 5. Spectre d'absorption infrarouge de l'acide diéthyl-1,3 thio-2 barbiturique à l'état solide.

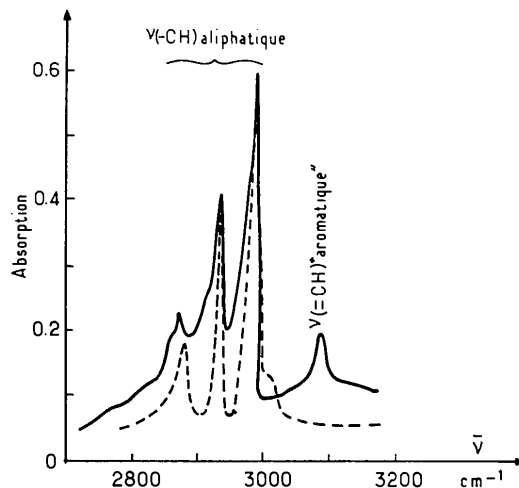


Fig. 6. Spectre d'absorption infrarouge de l'acide diéthyl-1,3 thio-2 barbiturique dans le domaine de fréquences compris entre  $2700$  et  $3200 \text{ cm}^{-1}$ .

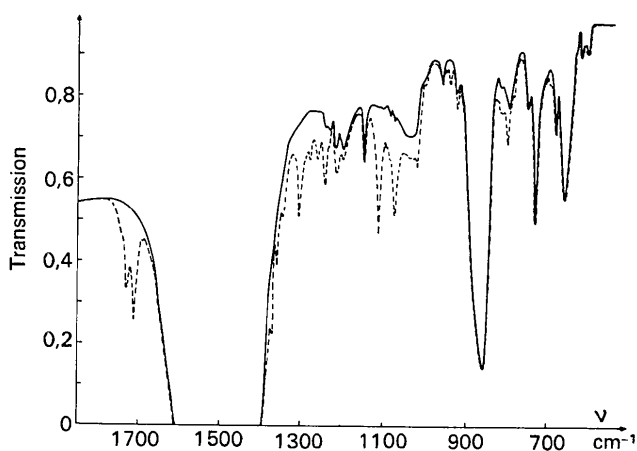


Fig. 7. Spectre d'absorption infrarouge de l'acide diéthyl-1,3 thio-2 barbiturique à l'état dissous dans  $\text{CS}_2$ . — Solvant ( $\text{CS}_2$ ). - - - - Forme cétonique dans  $\text{CS}_2$ .

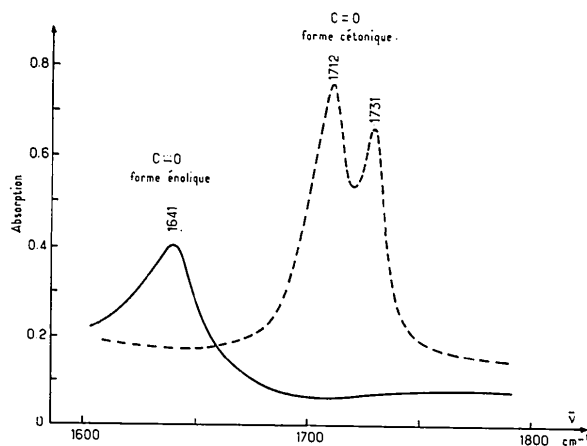


Fig. 8. Spectre d'absorption infrarouge de l'acide diéthyl-1,3 thio-2 barbiturique dans le domaine de fréquences compris entre  $1600$  et  $1800 \text{ cm}^{-1}$ . — Cristal: forme énoïque. - - - - Solution dans  $\text{CCl}_4$ : forme cétonique.

Tableau 2. Coordonnées cristallographiques et paramètres d'agitation thermique de l'acide diéthyl-1,3 oxo-2 barbiturique

	x	y	z	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
N(1)	3718 (1)	2765 (3)	5342 (3)	45 (1)	114 (4)	167 (5)	-19 (3)	-10 (4)	2 (8)
C(2)	4136 (2)	1392 (3)	4616 (4)	47 (1)	126 (5)	177 (6)	-5 (4)	15 (5)	44 (10)
N(3)	3740 (2)	515 (3)	3211 (3)	47 (1)	115 (4)	163 (5)	7 (4)	19 (4)	0 (7)
C(4)	2941 (2)	854 (3)	2571 (4)	56 (1)	108 (4)	144 (5)	-19 (5)	6 (5)	41 (9)
C(5)	2532 (2)	2427 (3)	3223 (4)	56 (1)	119 (4)	165 (6)	26 (5)	-29 (6)	22 (9)
C(6)	2913 (2)	3241 (3)	4863 (4)	57 (1)	93 (4)	173 (6)	-7 (4)	-1 (5)	9 (9)
O(20)	4821 (1)	972 (3)	5181 (3)	44 (1)	232 (5)	299 (6)	26 (4)	-26 (4)	-36 (10)
O(40)	2592 (2)	-31 (3)	1467 (3)	74 (1)	147 (3)	210 (5)	-21 (4)	-44 (5)	-67 (8)
O(60)	2533 (2)	4322 (2)	5677 (3)	76 (1)	141 (3)	267 (5)	57 (4)	-21 (5)	-114 (8)
C(10)	4110 (2)	3560 (4)	6954 (5)	56 (2)	157 (5)	213 (7)	-40 (5)	-29 (6)	-21 (12)
C(11)	3893 (2)	2675 (5)	8680 (5)	59 (2)	252 (7)	182 (7)	-41 (6)	-26 (6)	-22 (13)
C(30)	4159 (2)	-1018 (4)	2573 (5)	57 (2)	145 (5)	242 (7)	29 (5)	54 (6)	-28 (12)
C(31)	3945 (2)	-2499 (4)	3741 (6)	56 (2)	133 (5)	362 (11)	23 (5)	59 (7)	24 (14)

	x	y	z	B		x	y	z	B
H(51)	2553 (17)	3194 (35)	2196 (38)	5,0	H(73)	4115 (20)	3293 (39)	9743 (46)	6,2
H(52)	1837 (18)	2266 (37)	3395 (42)	5,9	H(74)	4029 (19)	1463 (37)	8656 (41)	6,1
H(71)	4668 (17)	3587 (34)	6750 (37)	5,6	H(75)	3355 (22)	2640 (43)	8893 (46)	8,1
H(72)	3890 (17)	4747 (36)	6885 (39)	5,4	H(93)	4105 (20)	-2298 (40)	5139 (48)	7,2
H(91)	3905 (18)	-1133 (37)	1230 (39)	5,3	H(94)	4116 (21)	-3464 (42)	3218 (48)	8,4
H(92)	4719 (17)	-793 (38)	2572 (44)	5,8	H(95)	3433 (21)	-2725 (40)	3799 (44)	7,4

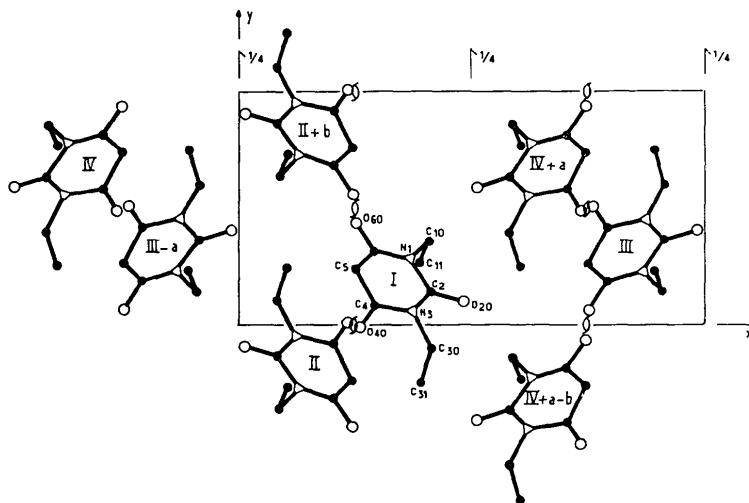


Fig. 9. Projection de la structure de l'acide diéthyl-1,3 oxo-2 barbiturique suivant [001].

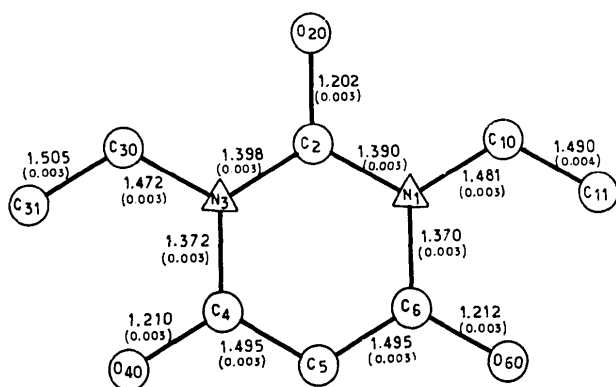


Fig. 10. Distances interatomiques de l'acide diéthyl-1,3 oxo-2 barbiturique.

La Fig. 9 représente la projection de la structure suivant [001].

#### Stereochimie de la molécule

Les distances et les angles interatomiques sont portés sur les Figs. 10 et 11 respectivement.

L'équation du plan moyen calculée à partir des atomes N(1), C(2), N(3), C(4) et C(6) s'écrit:

$$0,4002X + 0,6081Y - 0,6856Z - 0,9769 = 0.$$

Les écarts des différents atomes à ce plan sont les suivants:

N(1)	0,0219	O(20)	-0,0784
C(2)	-0,0197	O(40)	-0,0989
N(3)	0,0122	O(60)	-0,1327
C(4)	-0,0045	C(10)	-0,1596
C(6)	-0,0110	C(30)	-0,1510
C(5)	0,1792		

Le cycle barbiturique n'est donc pas plan et le carbone C(5) s'écarte notablement du plan moyen calculé précédemment. On retrouve ici une propriété tout à fait générale des barbituriques dont le carbone C(5) est dans l'état d'hybridation  $sp^3$ . De ce point de vue, l'acide diéthyl-1,3 oxo-2 barbiturique diffère fondamentalement de l'acide diéthyl-1,3 thio-2 barbiturique. On notera également (Fig. 10) que les groupements carbonyles C(4)-O(40) et C(6)-O(60) ont perdu ici leur caractère énolique.

#### Interactions moléculaires

La seule interaction intéressant les atomes d'hydrogène est une liaison C-H...O (Fig. 12): O(60,I)...H(51,II+b)=2,28 Å.

Comme dans le cas de l'acide diéthyl-1,3 thio-2 barbiturique, une étude par spectroscopie d'absorption infrarouge a été menée parallèlement. Le spectre infrarouge de l'acide diéthyl-1,3 oxo-2 barbiturique à l'état solide diffère fondamentalement de celui de l'acide diéthyl-1,3 thio-2 barbiturique. On remarque tout d'abord l'absence de large massif d'absorption devant correspondre à une liaison hydrogène  $O \cdots H \cdots O$  pratiquement symétrique qui est observé vers  $1100 \text{ cm}^{-1}$  pour le dérivé soufré. D'autre part, aucune bande large de  $3600$  à  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la vibration de valence d'un groupement OH, n'est présente; ce fait exclut donc la présence de la forme énolique dans l'acide diéthyl-1,3 oxo-2 barbiturique à l'état cristallin. On ne détecte pas, d'autre part, de bande  $\nu_{C-H}$  éthylénique qui devrait se situer vers  $3100 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 13).

Par contre, la présence vers  $1700 \text{ cm}^{-1}$  de bandes intenses caractéristiques des groupements carbonyles, atteste qu'à l'état solide, l'acide diéthyl-1,3 oxo-2 barbiturique se trouve dans la forme cétonique, contrairement à son homologue soufré qui existe à l'état cristallin sous forme énolique.

Toutefois, lorsqu'on compare le spectre du solide à celui du composé dissous dans un solvant quasi-inerte

comme le tétrachlorure de carbone, on remarque une nette différence dans les régions spectrales caractéristiques des groupements C=O et C-H. En effet, à l'état

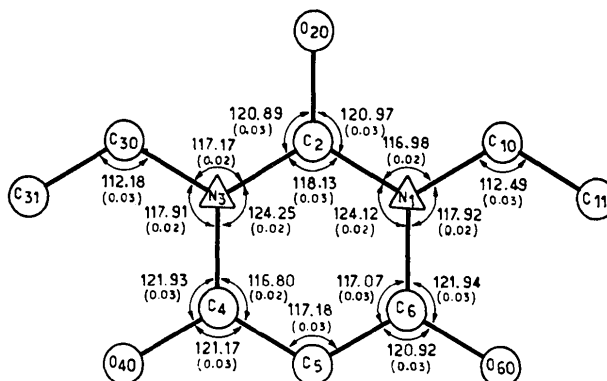


Fig. 11. Angles interatomiques de l'acide diéthyl-1,3 oxo-2 barbiturique.

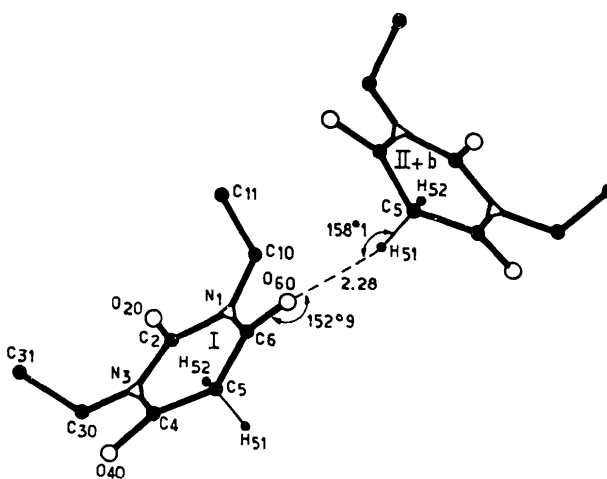


Fig. 12. Projection des molécules (I) et (II+b) suivant [100] de la structure cristalline de l'acide diéthyl-1,3 oxo-2 barbiturique.

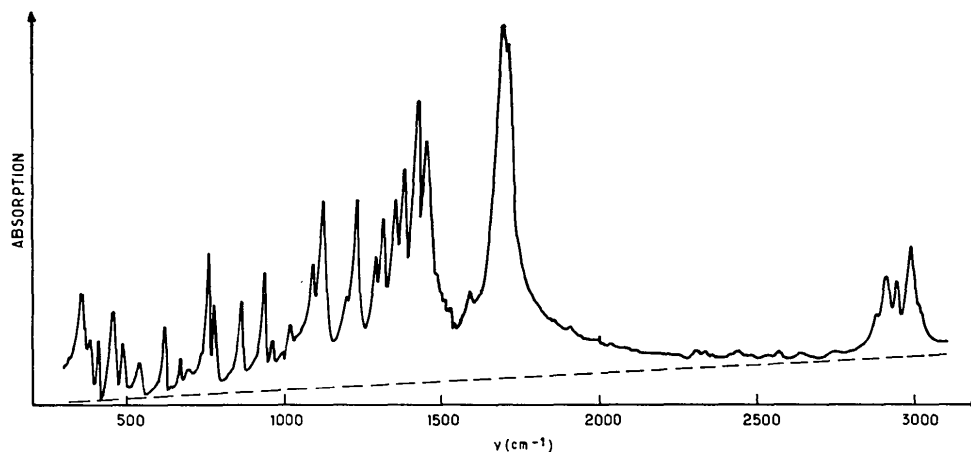


Fig. 13. Spectre infrarouge de l'acide diéthyl-1,3 oxo-2 barbiturique solide en dispersion dans une pastille de KBr.

dissous, où les molécules de barbituriques peuvent être considérées comme isolées, les fréquences 1886 et

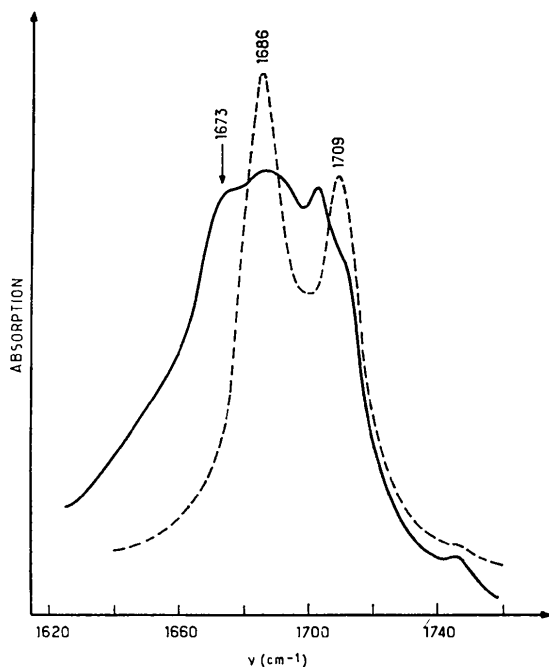


Fig. 14. Spectre infrarouge de l'acide diéthyl-1,3 oxo-2 barbiturique. — Solide dans le fluolube en solution. - - - Solide dans  $\text{CCl}_4$ .

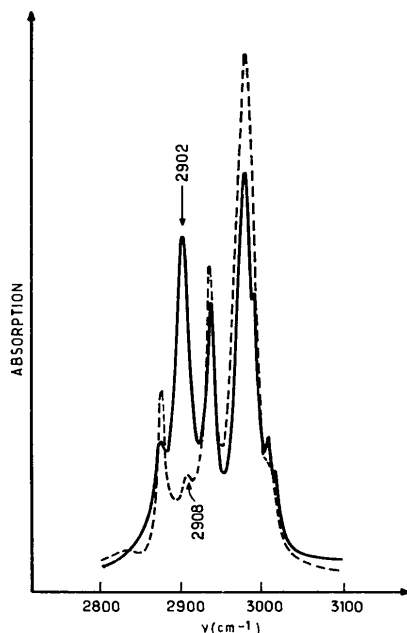


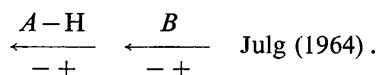
Fig. 15. Spectre infrarouge de l'acide diéthyl-1,3 oxo-2 barbiturique. — Solide en suspension dans l'hexachlorobutadiène. - - - Solutions dans  $\text{CCl}_4$ .

$1709 \text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux mouvements en phase et en opposition de phase des deux groupements carbonyles en 4 et en 6, et celle à  $1745 \text{ cm}^{-1}$  est attribuable à la vibration de valence du groupement  $\text{C}=\text{O}$  en position 2. A l'état solide, cette dernière reste pratiquement inchangée à  $1747 \text{ cm}^{-1}$ ; on voit nettement apparaître, par contre, à  $1672$  et  $1704 \text{ cm}^{-1}$  de nouvelles bandes d'absorption attribuables aux vibreurs  $\text{C}=\text{O}$  perturbées (Fig. 14).

Ces perturbations proviennent, sans aucun doute, de l'interaction entre ces groupements carbonyles et les divers sites des molécules voisines. L'examen des spectres dans la région des vibrations caractéristiques des groupements  $\text{CH}$  montre l'existence d'une forte bande centrée à  $2902 \text{ cm}^{-1}$ , sur le spectre du cristal, qui disparaît complètement sur celui du même composé dissous dans le tétrachlorure de carbone (Fig. 15). Cette bande doit donc correspondre à un vibreur  $\text{C}-\text{H}$  engagé à l'état cristallin, dans une interaction intermoléculaire. L'ensemble des observations sur les régions spectrales caractéristiques des groupements  $\text{CH}$  et  $\text{C}=\text{O}$  (en position 4 et 6) montre bien l'existence des interactions  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$ .

### Discussion

La liaison  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$  n'apparaît pas comme fondamentalement différente de la liaison hydrogène classique. Dans les deux cas, il s'agit d'une liaison entre un groupement porteur d'un hydrogène  $\text{AH}$  et un accepteur de proton  $\text{B}$ , c'est-à-dire un atome ayant des électrons disponibles (Julg, 1964):  $\text{A}-\text{H} \cdots \text{B}$ . Bien entendu, quantitativement les énergies mises en jeu sont différentes, mais, qualitativement, il s'agit d'un même phénomène: l'interaction entre dipôles:



Par conséquent, l'existence de liaisons  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$  dans les structures cristallines contenant des groupements polaires (carbonyles par exemple) ne saurait nous étonner, puisqu'il s'agit, en définitive, de liaisons par hydrogène un peu particulières.

De telles interactions permettent peut-être de comprendre comment s'établissent les formes énoliques en série barbiturique. Il y aurait d'abord formation de liaisons  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$  comme dans l'acide diéthyl-1,3 oxo-2 barbiturique, puis capture d'un proton par le groupement carbonyle avec changement d'hybridation du carbone  $\text{C}(5)$ , et enfin formation d'un énol comme dans l'acide diéthyl-1,3 thio-2 barbiturique. Le soufre en position 2 joue certainement un rôle important mais le mécanisme de son action n'est pas encore élucidé. Notons enfin que, si l'on excepte l'acide thio-2 barbiturique (Calas, 1968) où il y aurait une liaison  $\text{S} \cdots \text{H} \cdots \text{S}$ , on n'a jamais observé à l'état cristallin l'énolisation du groupement polaire en 2.

## Références

- BIDEAU, J. P. (1971). Thèse d'état, Bordeaux.  
 BIDEAU, J. P., BUSETTA, B. & HOUSTY, J. (1968). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **266**, 1281–1283.  
 BOLTON, W. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 166–173.  
 CALAS, M. R. (1968). Thèse de 3e cycle, Bordeaux.  
 CRAVEN, B. M. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 282–289.  
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.  
 JEFFREY, G. A., GHOSE, S. & WARWICKER, J. O. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 881–887.  
 JULG, A. (1964). *Chimie Quantique*. Paris: Dunod.  
 TOURE, S. (1974). Thèse de 3e cycle, Bordeaux.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 488

## The Crystal and Molecular Structure of Tetrasodium Carbonyldiphosphonate Dihydrate

BY VERNON A. UCHTMAN\* AND RONALD J. JANDACEK

*Miami Valley Laboratories, The Procter & Gamble Company, Cincinnati, Ohio 45239, U.S.A.*

(Received 28 February 1975; accepted 23 June 1975)

The crystal and molecular structure of the dihydrated tetrasodium salt of carbonyldiphosphonate has been determined by single-crystal X-ray diffraction techniques using automated diffractometer-collected data and standard heavy-atom methods.  $\text{Na}_4[\text{OC}(\text{PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_4\text{CDP}$ ) crystallizes in the noncentrosymmetric tetragonal space group  $P\bar{4}$  with unit-cell dimensions  $a = 8.489$  (1) and  $c = 6.468$  (1) Å, and two formula units per unit cell. Full-matrix least-squares refinement resulted in both  $R_1$  and  $R_2 = 0.037$  for 712 unique observed reflections. The crystal structure consists of carbonyldiphosphonate<sup>4-</sup> ions bridged together primarily by coordination to sodium ions. The  $\text{CDP}^{4-}$  ion has (crystallographic) twofold symmetry with the  $\text{PO}_3$  groups in an almost exactly staggered configuration. A comparison of this structure is made with the known structures of other diphosphonates. An examination of the interatomic bond lengths and angles indicates that any significant multiple P–C bonding is unlikely. Intramolecular electrostatic forces between the two negatively charged phosphonate groups appear to have marked effects on the structural features of the carbonyldiphosphonate molecule.

### Introduction

Carbonyldiphosphonate,  $\text{OC}(\text{PO}_3)_2^{4-}$  ( $\text{CDP}^{4-}$ ), is one of a series of *gem*-diphosphonates which have been synthesized as part of a program directed at a study of metal chelating agents. The tetrasodium salt of carbonyldiphosphonate ( $\text{Na}_4\text{CDP}$ ) was first prepared by Quimby, Prentice & Nicholson (1967) and in the course of characterization of this species unusual properties were revealed. The C–P bonds of carbonyldiphosphonate were found to be unusually resistant to hydrolytic cleavage; in mildly acidic solution the carbonyldiphosphonate molecule reversibly converts to a stable dihydroxymethylenediphosphonate. With respect to spectral properties an unusually low infrared carbonyl stretching frequency of  $1612\text{ cm}^{-1}$  is observed; also, the yellow color of the material is due to an absorption maximum at  $413\text{ m}\mu$  (attributed to an  $n \rightarrow \pi^*$  electronic transition of the carbonyl group), considerably lower in frequency than normally observed for ketones. Because of these unusual properties, as well as our continuing interest in metal chelation, for which this molecule has the potential *via* the two phosphonate groups and bridging carbonyl O atom, we

deemed a single-crystal X-ray structural analysis of carbonyldiphosphonate to be important in the further characterization of this molecule. Reported here are the results of an analysis on the dihydrate of tetrasodium carbonyldiphosphonate,  $\text{Na}_4\text{CDP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### Experimental

#### *Single-crystal X-ray data collection*

$\text{Na}_4\text{CDP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was obtained as well formed rod-shaped single crystals from Dr D. A. Nicholson of these laboratories. A single crystal of dimensions  $0.15 \times 0.17 \times 0.45$  (rotation (*c*) axis) mm was mounted with epoxy cement on a thin glass fiber. Preliminary oscillation, Weissenberg, and precession X-ray photographs indicated tetragonal  $4/m$  symmetry. The crystal was optically aligned on a Siemens automated single-crystal diffractometer and 26 diffraction maxima were manually centered. Lattice constants were obtained (at  $25^\circ\text{C}$ ) by least-squares refinement of the measured  $\theta$  settings of these reflections. These lattice constants were used to generate diffractometer angle settings for all data reflections. The method of data collection closely paralleled a previously reported procedure (Uchtman & Gloss, 1972). 1564 reflections ( $2\theta \leq 60^\circ$ ,  $\text{Mo K}\alpha$  radiation) of which 42 had net intensities less than three times the standard deviation of the back-

\* Present address: Winton Hill Technical Center, The Procter & Gamble Co., Cincinnati, Ohio 45224, U.S.A.