

Dérivés de l'Amino-2 Diphénylsulfure.

II. Le Maléate de *N*-(Diméthylammonio-3 propyl) Amino-2' Chloro-2' Diphénylsulfure

PAR P. MARSAU ET M. COTRAIT

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, associé au CNRS, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

(Reçu le 26 avril 1976, accepté le 18 mai 1976)

Abstract. $(C_{17}H_{22}N_2SCl)^+(C_4O_4H_3)^-$, monoclinic, $P2_1/c$, $Z=4$; $a=20.538$ (6), $b=8.580$ (3), $c=14.861$ (5) Å, $\beta=122.68$ (9)°; $R=0.060$; 2494 observed reflexions. The angle between the two ring planes is 103.3°.

Introduction. Ce composé appelé CB57* diffère du composé précédemment étudié, CB7 (Marsau & Coitrait, 1976), par le fait que le chlore et la chaîne amino alkyle ne sont pas portés par le même cycle résonant. En outre, l'atome de chlore a été fixé en *ortho* du soufre. Ce dernier élément différencie cette molécule de la chlorpromazine alors que CB7 en était très proche du point de vue structure chimique.

Les paramètres de la maille cristalline ont été obtenus à partir des positions angulaires θ , χ , φ de 12 réflexions, mesurées au diffractomètre automatique, et affinements par moindres carrés. La structure a été résolue par la méthode de la multirésolution à partir de 202 facteurs normalisés E .

La solution venant en second rang dans l'ordre des figures de mérite s'est révélée être la bonne. Les cartes de Fourier correspondantes ont alors fait apparaître la totalité de la molécule. Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur les cartes de Fourier-différence avant calcul et affinement d'une agitation thermique anisotrope pour les atomes lourds. Les positions des atomes

d'hydrogène du groupement NH^+ dans $N^+H(CH_3)_2$ et celui du groupe $COOH$ dans l'anion maléate n'ont pu être identifiés. Seule une agitation thermique isotrope a été affinée pour les atomes d'hydrogène. Le Tableau 1 fournit l'ensemble des paramètres atomiques. Le facteur R est égal à 0,060.*

Discussion. Les distances et angles de valence sont représentés sur la Fig. 1. On notera que l'on retrouve

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31895: 18 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.

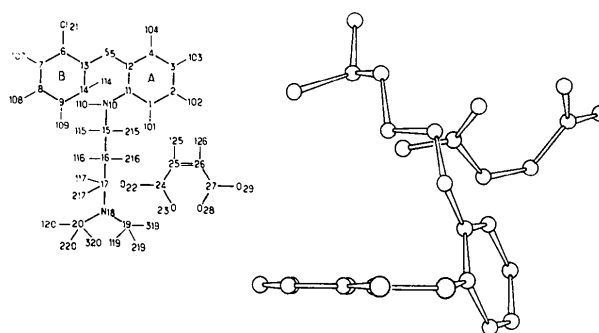


Fig. 2. Configuration de la molécule.

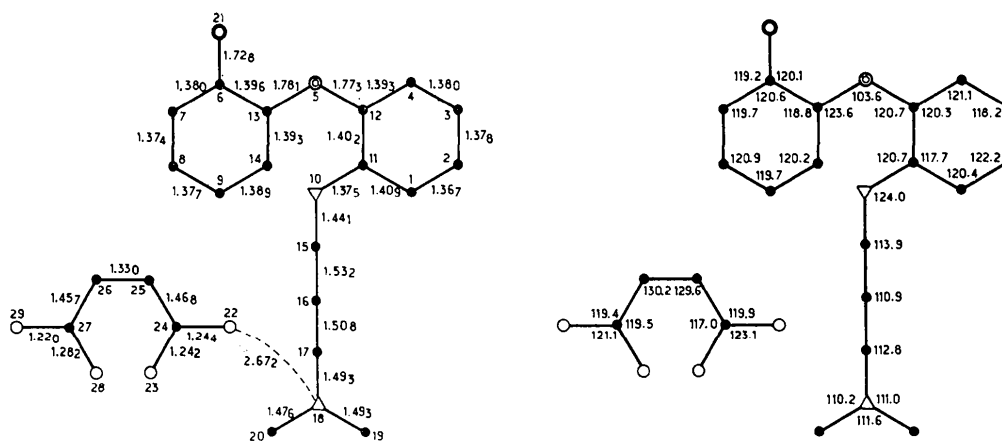


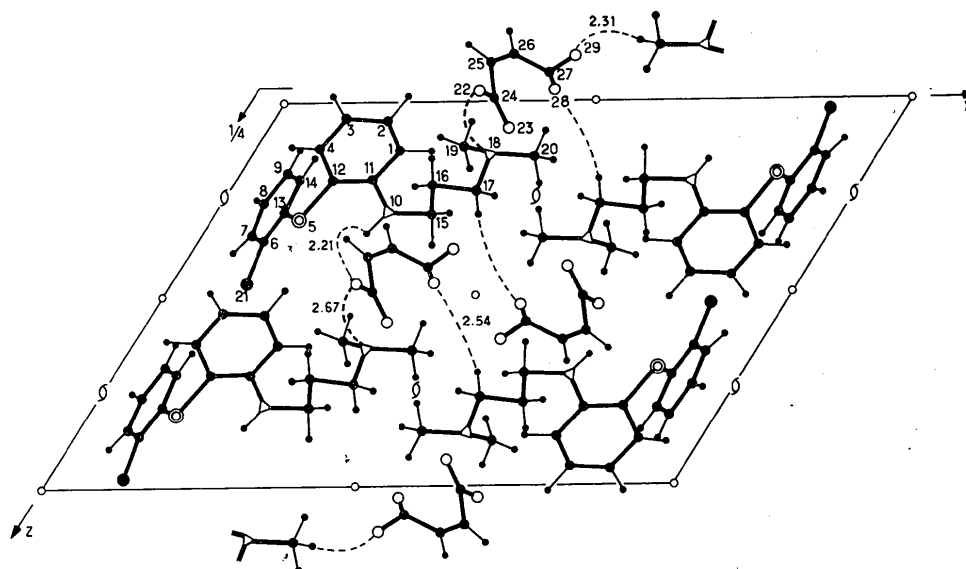
Fig. 1. Longueurs de liaison (Å) et angles de valence (°).

* D. Bar, M. Debaert et C. Baert, Laboratoire de Chimie Organique et Pharmacie Chimique (U.E.R. de Pharmacie), Lille, France.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique B_{ij} ($\times 10^4$)

	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C(1)	2363 (3)	-803 (6)	1305 (4)	48 (2)	138 (8)	93 (4)	25 (7)	78 (5)	17 (9)
C(2)	1834 (3)	-1757 (6)	505 (4)	62 (3)	125 (8)	90 (5)	45 (8)	68 (6)	-4 (10)
C(3)	1163 (3)	-2217 (6)	429 (5)	52 (3)	141 (8)	107 (5)	-2 (8)	61 (6)	-43 (11)
C(4)	1034 (3)	-1706 (6)	1200 (5)	45 (2)	126 (8)	117 (5)	-4 (7)	67 (6)	7 (10)
C(5)	1419 (1)	-322 (2)	3080 (1)	53 (1)	141 (2)	106 (1)	15 (2)	101 (1)	56 (3)
C(6)	1045 (3)	2417 (6)	3619 (4)	37 (2)	190 (9)	75 (4)	-23 (7)	63 (5)	-22 (10)
C(7)	824 (3)	3960 (7)	3496 (5)	45 (2)	194 (10)	105 (5)	-18 (8)	81 (6)	-74 (11)
C(8)	693 (3)	4775 (6)	2617 (5)	43 (2)	151 (9)	134 (6)	11 (8)	77 (6)	-27 (12)
C(9)	781 (3)	4073 (6)	1856 (4)	50 (2)	157 (9)	97 (5)	40 (8)	71 (6)	43 (10)
N(10)	2776 (2)	654 (5)	2929 (3)	44 (2)	200 (8)	85 (3)	-25 (6)	74 (4)	-30 (9)
C(11)	2243 (3)	-272 (5)	2100 (4)	40 (2)	122 (7)	76 (4)	24 (6)	59 (5)	20 (9)
C(12)	1568 (3)	-758 (5)	2039 (4)	41 (2)	117 (7)	90 (4)	18 (6)	67 (5)	33 (9)
C(13)	1130 (3)	1670 (6)	2854 (4)	33 (2)	131 (8)	97 (4)	-12 (6)	61 (5)	0 (9)
C(14)	991 (3)	2512 (6)	1966 (4)	49 (2)	159 (8)	80 (4)	16 (7)	74 (5)	18 (10)
C(15)	3439 (3)	1338 (6)	2988 (4)	37 (2)	187 (9)	83 (4)	4 (7)	57 (4)	-1 (10)
C(16)	3238 (3)	2666 (6)	2190 (4)	39 (2)	159 (8)	82 (4)	19 (7)	58 (5)	-7 (10)
C(17)	3961 (3)	3374 (6)	2335 (4)	34 (2)	160 (8)	85 (4)	5 (7)	44 (5)	-6 (10)
N(18)	3812 (3)	4234 (5)	1369 (4)	42 (2)	131 (7)	109 (4)	17 (6)	79 (4)	32 (8)
C(19)	3340 (4)	5662 (7)	1183 (5)	50 (3)	160 (10)	140 (6)	43 (9)	93 (7)	42 (13)
C(20)	4551 (4)	4610 (8)	1471 (6)	57 (3)	218 (12)	173 (7)	-8 (10)	126 (8)	29 (16)
Cl(21)	1204 (1)	1404 (2)	4725 (1)	67 (1)	271 (3)	91 (1)	-37 (3)	101 (2)	-5 (3)
O(22)	3002 (2)	2303 (5)	-285 (3)	63 (2)	170 (8)	99 (3)	38 (7)	81 (3)	9 (8)
O(23)	3859 (2)	567 (4)	739 (3)	65 (2)	242 (6)	80 (3)	59 (6)	38 (4)	-47 (7)
C(24)	3295 (3)	986 (6)	-133 (4)	42 (2)	180 (9)	77 (4)	0 (7)	52 (5)	-6 (10)
C(25)	2909 (3)	-125 (7)	-1023 (4)	43 (2)	204 (10)	87 (4)	-9 (8)	60 (5)	-26 (11)
C(26)	3205 (3)	-1312 (7)	-1264 (5)	49 (2)	180 (10)	102 (5)	-46 (8)	66 (6)	-54 (11)
C(27)	3993 (4)	-1914 (7)	-703 (5)	60 (3)	159 (10)	124 (6)	1 (9)	83 (7)	-43 (12)
O(28)	4460 (3)	-1593 (6)	289 (4)	76 (2)	258 (9)	127 (4)	104 (8)	43 (5)	-24 (11)
O(29)	4199 (3)	-2701 (6)	-1189 (5)	87 (3)	307 (11)	227 (7)	23 (9)	166 (7)	-184 (14)

	x	y	z	B		x	y	z	B
H(101)	2857 (22)	-540 (48)	1349 (30)	4,3	H(115)	3812 (24)	1711 (53)	3744 (33)	6,0
H(102)	1924 (25)	-2046 (54)	-176 (34)	6,2	H(116)	3765 (25)	584 (55)	2895 (35)	5,9
H(103)	742 (25)	-2778 (57)	-74 (35)	5,8	H(117)	2911 (23)	2292 (52)	1461 (32)	4,8
H(104)	549 (24)	-1961 (52)	1122 (33)	5,7	H(118)	2946 (25)	3349 (54)	2260 (34)	5,7
H(107)	741 (25)	4412 (55)	3953 (34)	5,3	H(119)	4248 (25)	4024 (54)	3015 (34)	5,6
H(108)	530 (29)	5777 (63)	2528 (40)	7,9	H(120)	4352 (25)	2666 (55)	2504 (35)	6,3
H(109)	715 (26)	4626 (57)	1232 (36)	6,4	H(121)	2824 (26)	5495 (56)	935 (36)	6,0
H(114)	1050 (25)	2018 (54)	1402 (34)	6,0	H(122)	3242 (26)	6135 (56)	537 (36)	7,1
H(110)	2649 (27)	997 (59)	3412 (38)	8,0	H(123)	3660 (27)	6355 (58)	1818 (37)	7,1
H(125)	2396 (24)	49 (53)	-1508 (33)	5,3	H(124)	4896 (28)	3710 (62)	1507 (39)	8,6
H(126)	2875 (26)	-1846 (56)	-1853 (36)	7,2	H(125)	4490 (29)	5099 (65)	759 (40)	9,3
					H(126)	4876 (29)	5195 (63)	2159 (39)	8,8


 Fig. 3: Projection de la structure le long de l'axe Oy .

pour ce composé une dissymétrie des liaisons S-C encore qu'elle soit moins marquée que pour CB7. Dans les deux cas l'atome de soufre est contenu dans le plan du cycle *B* ne portant pas la chaîne amino alkyle (Fig. 2) et s'écarte notablement du plan du cycle *A* (0,19 pour CB57 et 0,14 Å pour CB7).

La cohésion cristalline s'organise autour de l'anion maléate. En effet, si ce dernier est spécifiquement lié à l'azote quaternaire N(18) par l'oxygène O(22) (2,67 Å), on note une distance O(22)···H(110), 2,21 Å, avec la molécule déduite par glissement *c*; cet ensemble assure l'enchaînement des molécules parallèlement à l'axe *c*. La cohésion est complétée par les liaisons O(29)···H(120), 2,31, et O(28)···H(117), 2,54 Å, (Fig. 3).

L'anion maléate, du fait des multiples liaisons qu'il échange, prend une configuration non plane, assez peu commune, les groupements -COOH tournant autour des liaisons C(24)-C(25) et C(26)-C(24). Bien que l'arrangement cristallin soit différent de celui de CB7 on

retrouve une valeur comparable pour l'angle des deux cycles, 103,3°. Il est d'ailleurs remarquable que cette même valeur se retrouve dans des composés semblables tels que les antihistaminiques du type 'dibenzyle' (Precigoux, Barrans, Busetta & Marsau, 1975; Mouille, Cotrait, Hospital & Marsau, 1975; James & Williams, 1974a, b).

Références

- JAMES, M. N. G. & WILLIAMS, G. J. B. (1974a). *Canad. J. Chem.* **52**, 1872-1879.
 JAMES, M. N. G. & WILLIAMS, G. J. B. (1974b). *Canad. J. Chem.* **52**, 1880-1888.
 MARSAU, P. & COTRAIT, M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3135-3137.
 MOUILLE, Y., COTRAIT, M., HOSPITAL, M. & MARSAU, P. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1495-1496.
 PRECIGOUX, G., BARRANS, Y., BUSERA, B. & MARSAU, P. *Acta Cryst.* **B31**, 1497-1499.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 3140

Morpholinium Nitrate

BY S. SWAMINATHAN AND G. S. MURTHY

Physics Department, Indian Institute of Technology, Madras 600 036, India

AND LESLIE LESSINGER

Department of Physics, University of York, Heslington, York YO1 5DD, England

(Received 26 February 1976; accepted 7 May 1976)

Abstract. $(C_4H_{10}NO)^+(NO_3)^-$, monoclinic, space group $P2_1/c$; $a=6.73$ (1), $b=10.31$ (1), $c=11.72$ (1) Å, $\beta=121.9$ (1)°; $Z=4$, $D_m=1.42$, $D_x=1.444$ g cm⁻³. The morpholinium ion has a chair conformation; the nitrate ion is planar and trigonal. The structure contains chains of alternating morpholinium and nitrate ions along *a*, held together by both electrostatic attraction and hydrogen bonding. (Neither the morpholinium O atom nor one O atom of the nitrate ion takes part in the hydrogen bonding.) The shortest-range electrostatic interactions are all within and between pairs of chains related by inversion, and these chain pairs are then stacked by screw axes and translations to form the crystal.

Introduction. Laue symmetry $2/m$ and systematic absences $h0l$, $l=2n+1$ and $0k0$, $k=2n+1$ uniquely define the space group as $P2_1/c$. Data were collected along both *a* and *b* axes by the multiple-film equi-inclination Weissenberg technique from a crystal of dimensions 1.0 × 0.8 × 0.8 mm; intensities were estimated visually. 923 unique reflexions were considered observed. The data were corrected for Lorentz and polarization factors, but not for absorption, and put on a single scale.

The structure was initially solved in projection along *a* with only eight $0kl$ reflexions. The simple direct

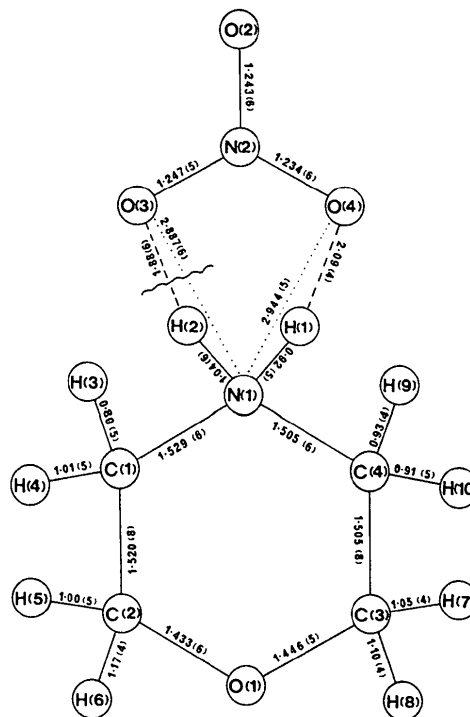


Fig. 1. Bond lengths in morpholinium nitrate.