

- BUSCHER, H. H., HILL, R. C., ROMER, D., CARDINAUX, F., CLOSSE, A., HAUSER, D. & PLESS, J. (1976). *Nature (London)*, **261**, 423–425.
- DAY, A. R., LUJAN, M., DEWEY, W. L., HARRIS, L. S., RADDING, J. A. & FREER, R. J. (1976). *Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol.* **14**, 597–603.
- GARBAY-JAUREGUBERRY, C., ROQUES, B. P., OBERLIN, R., ANTEUNIS, M. & LALA, A. K. (1976). *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **71**, 558–565.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GOLDSTEIN, A., GOLDSTEIN, J. S. & COX, B. M. (1975). *Life Sci.* **17**, 1643–1654.
- HORN, A. S. & RODGERS, J. R. (1976). *Nature (London)*, **260**, 795–797.
- HUGHES, J., SMITH, T. W., KOSTERLITZ, H. W., FOTHERGILL, L. A., MORGAN, B. A. & MORRIS, H. R. (1975). *Nature (London)*, **258**, 577–579.
- ISOGAI, Y., NEMETHY, G. & SCHERAGA, H. A. (1977). *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **74**, 414–418.
- IUPAC–IUB COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1971). *Biochem. J.* **121**, 577–585.
- JONES, C. R., GIBBONS, W. A. & GARSKY, V. (1976). *Nature (London)*, **262**, 779–782.
- MARSH, R. E. & DONOHUE, J. (1967). *Adv. Protein Chem.* **22**, 235–256.
- PAULING, L. & COREY, R. B. (1953). *Proc. R. Soc. London, Ser. B*, **141**, 21–33.
- RAMACHANDRAN, G. N. & SASISEKHARAN, V. (1968). *Adv. Protein Chem.* **23**, 283–438.
- RILEY, P. E. & DAVIS, R. E. (1975). *Inorg. Chem.* **14**, 2507–2513.
- ROQUES, B. P., GARBAY-JAUREGUBERRY, C., OBERLIN, R., ANTEUNIS, M. & LALA, A. K. (1976). *Nature (London)*, **262**, 778–779.
- SIMANTOV, R., KUCHAR, M. J., PASTERNAK, G. W. & SNYDER, S. H. (1976). *Brain Res.* **106**, 189–197.
- UEKI, T., BANDO, S., ASHIDA, T. & KAKUDO, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2219–2231.
- WALKER, J. M., BERNTSON, G. G., SANDMAN, C. A., COY, D. H., SCHALLY, A. V. & KASTIN, A. J. (1977). *Science*, **196**, 85–87.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 1280–1283

Structure Cristalline du Sulfate d'*o*-Phénanthroline, $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2SO_4$

PAR GUY THEVENET ET NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie Générale et Minérale, Faculté de Pharmacie, 9 rue J. B. Clément,
92290 Chatenay-Malabry, France

(Reçu le 10 octobre 1977, accepté le 26 octobre 1977)

Crystals of $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2SO_4$ are monoclinic, space group $P2_1/b$; $a = 7.873$ (4), $b = 8.120$ (4), $c = 18.36$ (1) Å, $\gamma = 92.49$ (5)°; $Z = 4$. The structure has been determined by direct methods and refined by least-squares procedures to $R = 0.037$ for 1953 independent reflections recorded with an automatic single-crystal diffractometer. Phenanthroline and sulphate groups alternate in layers.

Introduction

Le sulfate d'*o*-phénanthroline $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2SO_4$ a été préparé par action de l'acide sulfurique en excès sur l'*o*-phénanthroline. Le monocristal choisi pour effectuer l'étude structurale peut, en première approximation, être assimilé à un prisme droit à base carrée. Il mesure environ $400 \times 400 \times 380 \mu\text{m}$.

Les diagrammes de Weissenberg, réalisés en l'irradiant avec le rayonnement $Cu K\alpha$, ont permis de connaître la symétrie du réseau et les dimensions de la maille. Les dimensions indiquées ci-après ont été obtenues lors des mesures d'intensité avec un diffractomètre automatique Enraf–Nonius CAD-4 fonctionnant avec le rayonnement $Mo K\alpha$ isolé par un monochromateur. Leur détermination a fait intervenir les données angulaires de 15 réflexions.

Données cristallographiques

Le sulfate d'*o*-phénanthroline cristallise dans le système monoclinique. Les extinctions systématiques observées sont celles du groupe spatial $P2_1/b$. Les paramètres cristallins ont les valeurs suivantes: $a = 7,873$ (4), $b = 8,120$ (4), $c = 18,36$ (1) Å et $\gamma = 92,49$ (5)°. Ces valeurs sont compatibles avec la présence de quatre unités formulaires par maille. En effet, dans cette hypothèse, la masse volumique calculée ($\mu_c = 1,58 \text{ g cm}^{-3}$) est voisine de la masse volumique mesurée à partir de monocristaux ($\mu_m = 1,61 \text{ g cm}^{-3}$).

Les mesures d'intensité concernent les réflexions pour lesquelles $0 \leq \theta \leq 26^\circ$; $-9 \leq h \leq 9$; $0 \leq k \leq 10$ et $0 \leq l \leq 22$. Sur 2456 réflexions mesurées, 1953 ont été conservées pour l'affinement de la structure. Le critère de sélection retenu s'exprime par la relation $I > 2\sigma(I)$.

Les réflexions d'indices $3\bar{1}5$, $3\bar{3}3$ et 555 , choisies pour contrôler périodiquement les conditions de fonctionnement du diffractomètre, ont été mesurées chacune 14 fois. L'écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure qui leur correspondent est égal à 0,011.

Détermination de la structure

Les positions approchées des atomes de soufre, d'oxygène, d'azote et de carbone ont été obtenues par les 'méthodes directes' à l'aide du programme *LSAM* (Germain & Woolfson, 1968). La résolution a fait intervenir 140 facteurs de structure normalisés de modules supérieurs à 1,97. Ces positions ont été précisées avec le programme des moindres carrés de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de diffusion utilisés, corrigés de la diffusion anormale, sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Avant l'introduction des atomes d'hydrogène dans l'affinement et en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes déjà connus, le facteur $R = \Sigma |F_o - |F_c|| / \Sigma F_o$ est égal à 0,061.

Les atomes d'hydrogène ont été localisés à l'aide des sections de la série de Fourier des différences ($F_o - F_c$).

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives ($\times 10^4$; pour H $\times 10^3$)

	x	y	z
S	9005,1 (8)	3098,4 (8)	7028,7 (4)
O(1)	7426 (3)	3157 (1)	7417 (1)
O(2)	10388 (3)	2477 (3)	7563 (1)
O(3)	8916 (2)	1947 (2)	6430 (1)
O(4)	9698 (3)	4705 (2)	6811 (1)
N(1)	6904 (3)	3071 (3)	4878 (1)
N(10)	5661 (3)	1218 (3)	6010 (1)
C(2)	7463 (4)	4002 (1)	4330 (2)
C(3)	6418 (4)	4565 (4)	3773 (2)
C(4)	4714 (4)	4142 (3)	3782 (2)
C(5)	2292 (4)	2703 (4)	4431 (2)
C(6)	1708 (4)	1805 (3)	5001 (2)
C(7)	2317 (3)	277 (3)	6147 (1)
C(8)	3476 (4)	209 (3)	6650 (2)
C(9)	5175 (4)	292 (3)	6575 (1)
C(11)	4575 (3)	1704 (3)	5487 (1)
C(12)	5212 (3)	2677 (3)	4890 (1)
C(13)	4057 (3)	3167 (3)	4360 (1)
C(14)	2842 (3)	1250 (3)	5548 (1)
H(2)	876	441	436
H(3)	688	531	340
H(4)	398	444	337
H(5)	158	308	406
H(6)	54	152	505
H(7)	108	-8	619
H(8)	322	-91	705
H(9)	609	3	694
H(10)	671	159	600
H(11)	5	133	774

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å)

Code de symétrie: (k) $x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.			
N(1)—N(10)	2,721 (1)	C(5)—H(5)	0,94
N(1)—C(2)	1,321 (3)	C(6)—H(6)	0,94
C(2)—C(3)	1,401 (4)	C(7)—H(7)	1,01
C(3)—C(4)	1,368 (4)	C(8)—H(8)	0,95
C(4)—C(13)	1,408 (4)	C(9)—H(9)	1,01
C(13)—C(5)	1,429 (4)	S—O(1)	1,435 (2)
C(5)—C(6)	1,344 (4)	S—O(2)	1,564 (2)
C(6)—C(14)	1,429 (4)	S—O(3)	1,442 (2)
C(14)—C(7)	1,406 (4)	S—O(4)	1,447 (2)
C(7)—C(8)	1,367 (4)	N(10)...O(3)	2,714 (3)
C(8)—C(9)	1,386 (4)	N(10)—H(10)	0,87
C(9)—N(10)	1,328 (3)	O(3)...H(10)	1,92
N(10)—C(11)	1,355 (3)	O(2)...O(4 ^k)	2,594 (2)
C(11)—C(12)	1,429 (3)	O(2)...H(11)	1,01
C(12)—N(1)	1,355 (3)	O(4 ^k)...H(11)	1,60
C(12)—C(13)	1,400 (3)	O(1)...C(9 ^k)	3,134 (3)
C(11)—C(14)	1,401 (3)	O(1)...H(9 ^k)	2,23
C(2)—H(2)	1,06	C(7)...O(3)	3,094 (3)
C(3)—H(3)	0,97	H(7)...O(3)	2,46
C(4)—H(4)	0,98		

Tableau 3. Angles (°)

C(12)—N(1)—C(2)	116,5 (3)	C(9)—N(10)—C(11)	123,3 (2)
N(1)—C(2)—C(3)	123,8 (3)	N(10)—C(11)—C(12)	119,6 (2)
C(2)—C(3)—C(4)	119,4 (3)	N(10)—C(11)—C(14)	119,0 (2)
C(3)—C(4)—C(13)	118,8 (3)	C(11)—C(12)—N(1)	117,4 (2)
C(4)—C(13)—C(12)	117,1 (2)	C(11)—C(12)—C(13)	118,2 (2)
C(13)—C(12)—N(1)	124,4 (2)	C(12)—C(11)—C(14)	121,4 (2)
C(12)—C(13)—C(5)	119,8 (2)	O(1)—S—O(2)	108,3 (1)
C(4)—C(13)—C(5)	123,1 (3)	O(1)—S—O(3)	112,5 (1)
C(13)—C(5)—C(6)	121,3 (3)	O(1)—S—O(4)	113,6 (1)
C(5)—C(6)—C(14)	121,0 (3)	O(2)—S—O(3)	106,5 (1)
C(6)—C(14)—C(11)	118,3 (2)	O(2)—S—O(4)	102,9 (1)
C(6)—C(14)—C(7)	123,7 (2)	O(3)—S—O(4)	112,2 (1)
C(7)—C(14)—C(11)	118,0 (2)	N(10)—H(10)—O(3)	153
C(14)—C(7)—C(8)	120,4 (3)	O(1)—H(9 ^k)—C(9 ^k)	146
C(7)—C(8)—C(9)	119,7 (3)	O(2)—H(11)—O(4 ^k)	171
C(8)—C(9)—N(10)	119,5 (3)	C(7)—H(7)—O(3)	121

Les facteurs d'agitation thermique isotrope qui leur ont été attribués sont ceux des atomes auxquels ils sont liés. Ces facteurs n'ont pas été affinés. La valeur finale obtenue pour le facteur R en faisant intervenir tous les atomes dans les conditions déjà indiquées est égale à 0,037. Les valeurs des coordonnées atomiques relatives sont rassemblées dans le Tableau 1. Le Tableau 2 contient les principales distances interatomiques et le Tableau 3 les angles que font entre elles les liaisons issues d'un même atome. La numérotation utilisée pour distinguer les atomes contenus dans l'unité asymétrique est indiquée sur la Fig. 1.*

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33199: 19 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

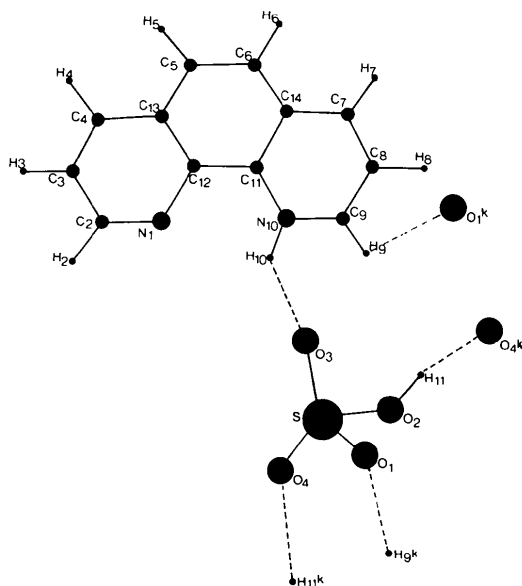


Fig. 1. Numérotation des atomes.

Description et discussion de la structure

La Fig. 2 représente la projection de la structure sur la face (100). Cette figure montre que le composé étudié est formé de couches de groupements phénanthroline alternant avec des couches de groupements sulfate. Les premières ont pour positions moyennes les plans $z = 0$ et $z = 0,5$ et les secondes les plans $z = \pm 0,25$.

Dans les groupements phénanthroline, un seul des deux atomes d'azote fixe un atome d'hydrogène fourni par la molécule d'acide sulfurique. La même observation a déjà été faite à propos du chlorhydrate (Thevenet, Toffoli, Rodier & Céolin, 1977) et du dinitrate d'*o*-phénanthroline (Thevenet & Rodier, 1978). La formule de la combinaison peut donc s'écrire: $(C_{12}H_9N_2)^+ HSO_4^-$. On constate aussi que les longueurs et les angles des liaisons relatives à ces

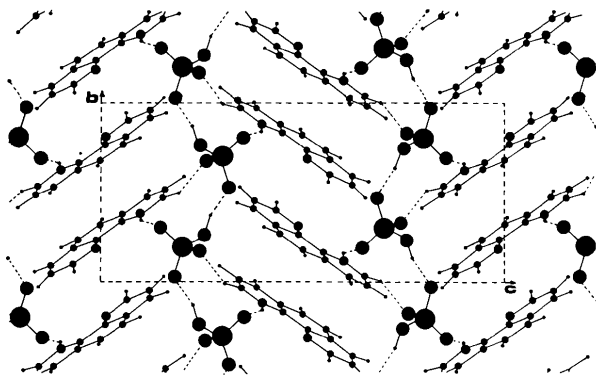


Fig. 2. Projection de la structure sur la face (100).

Tableau 4. Principales interactions de van der Waals (Å)

Code de symétrie: (i) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; (j) $\bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$.

O(1)—C(4 ⁱ)	3,578 (4)	C(2)—C(5 ⁱ)	3,508 (4)
O(1)—C(4 ^j)	3,510 (4)	C(2)—C(7 ⁱ)	3,591 (4)
O(1)—C(9)	3,251 (4)	C(2)—C(13 ⁱ)	3,567 (4)
O(2)—C(7)	3,531 (4)	C(3)—C(11 ⁱ)	3,438 (4)
O(3)—C(6)	3,425 (4)	C(3)—C(12 ⁱ)	3,595 (4)
O(3)—C(9)	3,192 (3)	C(4)—C(12 ⁱ)	3,548 (4)
O(3)—C(14)	3,553 (4)	C(5)—C(2 ⁱ)	3,508 (4)
O(4)—C(5 ⁱ)	3,515 (4)	C(9)—C(13 ⁱ)	3,366 (4)
N(1)—C(7 ⁱ)	3,382 (4)	C(11)—C(11 ⁱ)	3,384 (4)
N(1)—C(13 ⁱ)	3,470 (4)		

mêmes groupements ont les mêmes valeurs, aux incertitudes près, que dans les composés précités.

Les quatre atomes d'oxygène liés à l'atome de soufre réalisent un tétraèdre qui n'est pas très éloigné du tétraèdre régulier. Trois liaisons S—O mesurent 1,44 Å environ; la quatrième, longue de 1,56 Å, concerne l'atome O(2) porteur d'un atome d'hydrogène. Les angles O—S—O sont compris entre 102,9 et 113,6°.

Outre les attractions électrostatiques entre les groupements sulfate et phénanthroline, la cohésion de la structure fait intervenir les liaisons hydrogène N(10)—H(10)···O(3), O(2)—H(11)···O(4^k) et C(9^k)—H(9^k)···O(1) et des liaisons de van der Waals. Les distances des atomes A et B unis par l'intermédiaire d'un atome d'hydrogène sont respectivement 2,714, 2,594 et 3,134 Å; les angles correspondants mesurent 153, 171 et 146°. Comme cela a déjà été indiqué à propos du dinitrate d'*o*-phénanthroline (Thevenet & Rodier, 1978), l'existence de la liaison C(9^k)—H(9^k)···O(1) peut s'expliquer par la fixation d'un proton sur N(10). Cette fixation doit provoquer un déplacement d'électrons dans le sens C(9)→N(10), ce qui a pour effet de polariser H(9^k) positivement.

Il n'est pas impossible qu'une autre liaison du type C—H···O existe entre C(7) et O(3). En effet, la distance C(7)—O(3) (3,094 Å) et l'angle C(7)—H(7)···O(3) (121°) sont compatibles avec les valeurs des distances C—O (3,00 à 3,22 Å) et des angles C—H···O (121 à 173°) rapportées par Hamilton & Ibers (1968) à propos de la théophylline, de la caféine et de l'acide tétraméthyl-1,3,7,9 urique.

Les principales interactions de van der Waals sont indiquées dans le Tableau 4.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* B24, 91–96.

HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*. New York: Benjamin.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 71–98 et 148–150. Birmingham: Kynoch Press.

THEVENET, G. & RODIER, N. (1978). *Acta Cryst.* B34, 880–882.

THEVENET, G., TOFFOLI, P., RODIER, N. & CÉOLIN, R. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2526–2529.

Acta Cryst. (1978). B34, 1283–1286

Structure Cristalline de l'Acide Méthylènedithiodiacétique

PAR JOËL CANONNE, JEAN-CLAUDE BOIVIN, GUY NOWOGROCKI ET DANIEL THOMAS

Laboratoires de Physico-Chimie des Solutions et de Cristallographie, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, BP 40, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

(Reçu le 14 octobre 1977, accepté le 26 octobre 1977)

The structure of methylenedithiodiacetic acid, $C_5H_8O_4S_2$, has been solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares calculations. The space group is monoclinic, $C2/c$, with four formula units per cell and $a = 9.109(4)$, $b = 9.829(4)$, $c = 9.324(4)$ Å, $\beta = 94.31(4)^\circ$. The final R value is 0.031 for 1000 reflexions. Molecules are associated by hydrogen bonds along $[101]$.

Introduction

La détermination de la structure de l'acide méthylènedithiodiacétique (MDDA) (acide dithia-3,5 heptanedioïque) s'intègre dans une étude plus générale de la configuration d'acides polythiopolycarboxyliques et de leurs sels afin de dégager les caractères susceptibles d'influencer leurs propriétés complexantes (Canonne, Boivin, Nowogrocki & Thomas, 1976, 1977).

Partie expérimentale

L'acide MDDA, $CH_2(SCH_2CO_2H)_2$, est préparé par action du méthanal sur l'acide mercapto-acétique (Ritter & Lover, 1952). Un cristal parallélépipédique d'arête moyenne 0,030 cm a été sélectionné parmi des échantillons obtenus par évaporation lente d'une solution aqueuse de l'acide. L'analyse pondérale confirme la composition attendue.

Les intensités ont été mesurées sur un diffractomètre Philips PW 1100 utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène (monochromateur graphite). La faible valeur du

coefficient μ permet de négliger les effets de l'absorption. L'étude préliminaire est en accord avec les résultats antérieurs (Canonne *et al.*, 1976). Le Tableau 1 rassemble les données cristallographiques correspondantes.

Sur 1270 réflexions relevées dans un quart d'espace réciproque ($\theta < 40^\circ$), 1015 ont une intensité I supérieure à $3\sigma(I)$.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Des corrections de dispersion anormale ont été appliquées aux atomes de soufre ($\Delta f' = 0,13$, $\Delta f'' = 0,16$) (Cromer, 1965).

Détermination de la structure et affinement

La résolution de la structure a été menée à bien à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). A partir des 200 réflexions possédant

Tableau 1. *Données cristallographiques*

$a = 9,109(4)$ Å
 $b = 9,829(4)$
 $c = 9,324(4)$
 $\beta = 94,31(4)^\circ$
 $V = 832$ Å³

Symétrie: monoclinique
 Groupe spatial: Cc ou $C2/c$
 $D_o = 1,57$ g cm⁻³
 $D_c = 1,57$
 $Z = 4$

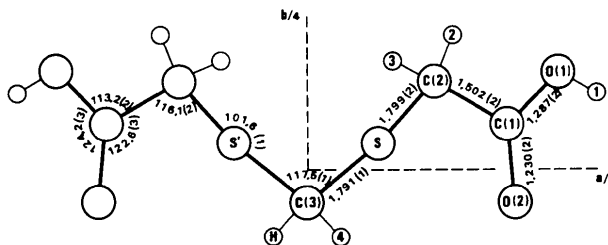


Fig. 1. Numérotation atomique d'une molécule projetée suivant l'axe Oz .