

Structure Cristalline du Bromure de *N*-Butyl-hyoscine–Méthanol

PAR J. M. LEGER ET M. GADRET

Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie, ERA n° 626, CNRS, Université de Bordeaux II, 91 rue Leyteire, 33000 Bordeaux, France

ET A. CARPY

Laboratoire de Cristallographie associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

(Reçu le 22 mai 1978, accepté le 25 juillet 1978)

The crystal and molecular structure of *N*-butylhyoscine bromide methanol solvate ($C_{21}H_{30}BrNO_4 \cdot CH_3OH$) has been determined by single-crystal X-ray diffraction studies. The crystals are monoclinic, space group $P2_1$, with unit-cell parameters $a = 7.555$ (1), $b = 12.928$ (1), $c = 9.244$ (4) Å, $\beta = 90.15$ (1)°, $M_r = 449.49$, $D_c = 1.28$ g cm⁻³ and $Z = 2$. The intensities of 2810 reflections were measured on a Nonius CAD-4F automatic diffractometer. The structure was solved by direct and heavy-atom methods and refined by least-squares calculations to an R of 0.043. The bromide anion and methanol of crystallization are responsible for the crystalline cohesion.

Introduction

Le *N*-butyl-hyoscine (ou *N*-butyl-hyoscinamine) (Fig. 1) est un anticholinergique très largement utilisé. Il exerce ses propriétés spasmolytiques en bloquant électivement la conduction de l'excitation nerveuse parasympathique au niveau des synapses ganglionnaires.

Partie expérimentale

Ce composé cristallise sous forme de petits prismes à partir d'une solution saturée de méthanol par évaporation lente. Les diagrammes de Bragg et de Weissenberg ont permis de déterminer le groupe spatial et les valeurs approchées des paramètres cristallins qui ont été précisées lors des mesure au diffractomètre.

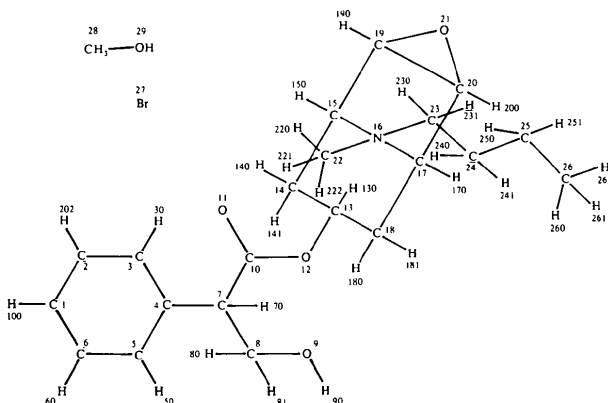


Fig. 1. Numérotation de la molécule.

Les conditions d'enregistrement sur diffractomètre automatique CAD-4F Enraf–Nonius, des mesures d'intensité, sont résumées sur le Tableau 1.

En fin de mesure, en comparant entre elles les valeurs de l'intensité des taches de référence, nous nous sommes aperçus que le cristal était instable aux rayons

Tableau 1. Conditions d'enregistrement des mesures d'intensité

(a) Conditions d'enregistrement

Température : 18 °C
Radiation : Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,54051$ Å
Monochromateur : cristal de graphite orienté
Distance cristal–détecteur : 173 mm
Fenêtre du détecteur : hauteur 4 mm, largeur (2 + 0,50 tg θ) mm
Angle de take-off : 5 °*
Mode de balayage : θ, ω avec un rapport de vitesse $\theta/\omega = 2/3$
Angle de Bragg maximum : 78 °
Amplitude de balayage : $\Delta\theta = \Delta\theta_0 + B \text{ tg } \theta$; $\Delta\theta_0 = 1$ °; * $B = 0,14$ °
Valeurs déterminant la vitesse de balayage : $\sigma_{\text{pre}} = 0,350$, *
 $\sigma = 0,005$, * $V_{\text{pre}} = 20$ ° min⁻¹, * $T_{\text{max}} = 100$ s*

	Contrôle d'intensité	Contrôle d'orientation
Réflexions choisies	462; 102	3, 12, 1; 247
Périodicité	3600 s	100 réflexions

(b) Conditions d'affinement

Nombre de réflexions pour affinement des paramètres de la maille : 17
Nombre de réflexions enregistrées : 2810
Nombre de réflexions indépendantes : 2601
Nombre de réflexions utilisées [$I \geq 3\sigma(I)$] : 2168

* Valeurs déterminées expérimentalement.

X. Nous avons alors été obligés de corriger les intensités de toutes les réflexions pour tenir compte de cette dérive.

Détermination de la structure et affinement

Les coordonnées de l'atome de brome ont été déterminées par déconvolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Mais la méthode de l'atome lourd n'a pas été suffisante pour apporter la solution. En effet, des sections de Fourier effectuées avec les signes du brome n'ont pas permis de localiser les atomes restants. Nous avons donc utilisé également les méthodes directes: programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970).

Le processus de convergence a été mis en œuvre avec 201 *E* ($E > 1,58$). Des sections de Fourier en *E* ont été effectuées à partir des phases données par la meilleure solution. En comparant les deux séries de sections (atome lourd et méthode directe) nous avons pu sélectionner 11 pics. Une nouvelle synthèse de Fourier effectuée avec ces 11 atomes a permis de mettre en évidence le reste de la molécule. Des fonctions différences de Cochran effectuées en cours d'affinement ont montré la présence de méthanol. Cinq cycles d'affinement par moindres carrés en *B* isotrope ont permis d'obtenir un facteur $R = 0,10$. Trois cycles d'affinement en *B* anisotrope ont conduit à un facteur $R = 0,06$.

Des fonctions différences de Cochran faites à ce stade ont révélé tous les hydrogènes sauf ceux du méthanol. Un dernier cycle d'affinement avec tous les atomes (*B* isotrope pour les atomes d'hydrogène et *B* anisotrope pour les autres) a donné un *R* final de 0,043.* La Fig. 2 met en évidence l'allure de la molécule et son agitation thermique.

* 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 33845: 30 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

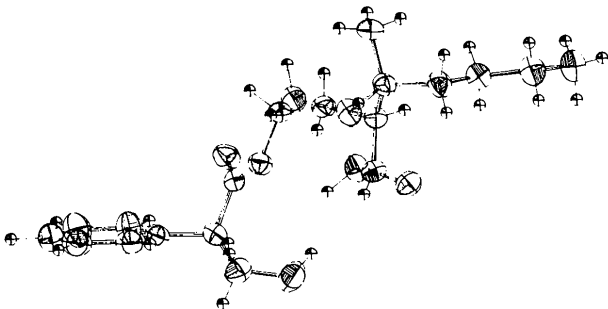


Fig. 2. Vue ORTEP (Johnson, 1965) de la molécule.

Résultats

Le Tableau 2 comporte les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotrope. A partir

Tableau 2. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique isotrope

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
C(1)	4369 (9)	4753 (7)	4074 (5)	5,3
C(2)	4165 (10)	5642 (7)	4690 (6)	5,7
C(3)	4206 (9)	5626 (5)	5861 (5)	4,7
C(4)	4498 (6)	4691 (4)	6431 (4)	2,9
C(5)	4678 (7)	3790 (5)	5808 (5)	3,8
C(6)	4601 (8)	3840 (6)	4617 (6)	4,8
C(7)	4593 (6)	4632 (4)	7715 (4)	3,1
C(8)	5882 (7)	5425 (5)	8191 (5)	3,7
O(9)	6209 (6)	5216 (4)	9379 (4)	4,9
C(10)	2766 (6)	4799 (4)	8209 (4)	2,9
O(11)	1907 (5)	5584 (3)	8095 (3)	3,7
O(12)	2210 (4)	3983 (3)	8779 (3)	3,3
C(13)	451 (6)	3991 (5)	9279 (4)	3,3
C(14)	45 (7)	2862 (5)	9568 (5)	4,1
C(15)	606 (7)	2549 (5)	10768 (5)	3,8
N(16)	-275 (5)	3301 (3)	11604 (3)	3,0
C(17)	865 (5)	4279 (4)	11402 (4)	2,7
C(18)	371 (6)	4762 (4)	10282 (4)	3,1
C(19)	2562 (7)	2782 (4)	10859 (4)	3,8
C(20)	2714 (6)	3846 (4)	11274 (4)	3,1
O(21)	3235 (5)	3004 (5)	11996 (3)	3,9
C(22)	-2229 (6)	3462 (6)	11377 (5)	4,1
C(23)	-177 (8)	2868 (5)	12818 (5)	3,7
C(24)	-372 (7)	3677 (5)	13711 (5)	4,0
C(25)	-456 (9)	3183 (7)	14890 (6)	5,4
C(26)	-539 (10)	3964 (10)	15809 (6)	6,7
Br(27)	5816 (1)	1634 (0)	8717 (1)	4,5
C(28)	1499 (11)	1473 (7)	6814 (6)	6,4
O(29)	2023 (7)	880 (5)	7727 (5)	6,5
H(30)	3999 (74)	6330 (54)	6315 (46)	4,7
H(50)	4790 (91)	3151 (57)	6210 (54)	5,1
H(60)	4814 (99)	3232 (69)	4187 (64)	6,7
H(70)	4930 (70)	3919 (46)	7965 (47)	3,2
H(80)	7010 (81)	5326 (52)	7818 (50)	4,2
H(81)	5300 (82)	6134 (57)	8047 (55)	5,0
H(90)	5463 (83)	5470 (55)	9834 (54)	5,2
H(100)	4343 (94)	4823 (57)	3186 (57)	6,1
H(130)	-348 (79)	4290 (53)	8656 (49)	4,2
H(140)	-1181 (92)	2705 (61)	9465 (57)	6,3
H(141)	560 (83)	2427 (61)	9030 (52)	5,1
H(150)	323 (73)	1808 (52)	10962 (45)	3,8
H(170)	652 (67)	4717 (41)	12065 (42)	2,4
H(180)	1163 (83)	5389 (53)	10128 (50)	4,3
H(181)	-785 (78)	5037 (53)	10342 (47)	3,9
H(190)	3335 (85)	2527 (59)	10178 (53)	5,1
H(200)	3511 (85)	4336 (54)	11040 (49)	4,5
H(202)	3868 (78)	6322 (50)	4257 (51)	4,5
H(220)	-2806 (73)	2770 (47)	11297 (46)	3,5
H(221)	-2541 (87)	3577 (64)	12060 (58)	6,1
H(222)	-2338 (79)	3654 (53)	10690 (51)	4,4
H(230)	-1193 (90)	2341 (62)	12936 (56)	5,8
H(231)	830 (81)	2513 (54)	12925 (51)	4,5
H(240)	642 (70)	4117 (58)	13724 (45)	4,0
H(241)	-1410 (78)	4078 (52)	13566 (48)	4,0
H(250)	-1430 (95)	2727 (61)	14846 (59)	6,7
H(251)	583 (89)	2786 (60)	14986 (62)	6,1
H(260)	-751 (79)	3588 (70)	16443 (53)	5,7
H(261)	-1419 (89)	4484 (56)	15697 (53)	5,2
H(262)	642 (94)	4327 (63)	15873 (59)	6,4

de ces coordonnées, les distances et les angles interatomiques dans une même molécule ont été calculés (Tableaux 3 et 4). Ces résultats appellent les remarques suivantes:

Un net raccourcissement de la liaison C(10)—O(12) s'explique par le caractère sp^2 de l'atome C(10).

La forme chaise du cycle pipéridine est conforme à ce qu'on pouvait attendre.

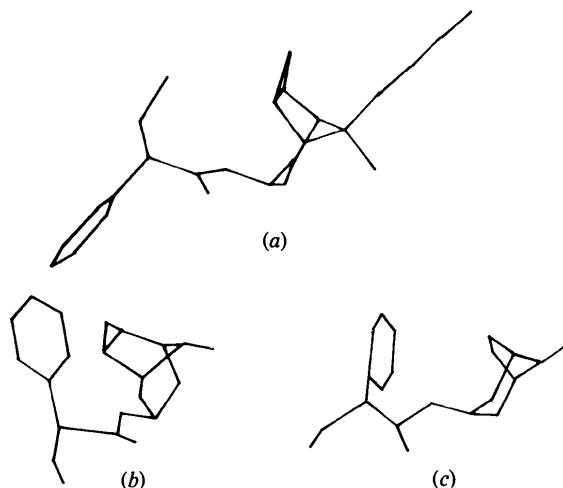


Fig. 3. Projections comparées (a) du bromure de *N*-butyl-hyoscamine, (b) du bromhydrate d'hyoscamine et (c) du bromhydrate de scopolamine.

Tableau 3. Distances interatomiques intramoléculaires (Å)

C(1)—C(2)	1,37 (1)	C(15)—H(150)	1,01 (6)
C(1)—C(6)	1,36 (1)	N(16)—C(17)	1,549 (6)
C(1)—H(100)	1,06 (7)	N(16)—C(22)	1,514 (7)
C(2)—C(3)	1,39 (1)	N(16)—C(23)	1,545 (7)
C(2)—H(202)	1,04 (6)	C(17)—C(18)	1,513 (7)
C(3)—C(4)	1,403 (8)	C(17)—C(20)	1,512 (6)
C(3)—H(30)	1,07 (6)	C(17)—H(170)	0,98 (5)
C(4)—C(5)	1,386 (8)	C(18)—H(180)	1,02 (6)
C(4)—C(7)	1,526 (7)	C(18)—H(181)	0,95 (6)
C(5)—C(6)	1,415 (9)	C(19)—C(20)	1,465 (7)
C(5)—H(50)	0,96 (7)	C(19)—O(21)	1,467 (7)
C(6)—H(60)	0,95 (8)	C(19)—H(190)	1,05 (7)
C(7)—C(8)	1,522 (8)	C(20)—O(21)	1,440 (6)
C(7)—C(10)	1,516 (7)	C(20)—H(200)	0,92 (6)
C(7)—H(70)	1,00 (6)	C(22)—H(220)	1,00 (6)
C(8)—O(9)	1,454 (8)	C(22)—H(221)	0,86 (7)
C(8)—H(80)	0,97 (6)	C(22)—H(222)	0,85 (6)
C(8)—H(81)	1,03 (7)	C(23)—C(24)	1,495 (8)
O(9)—H(90)	0,85 (7)	C(23)—H(230)	1,04 (7)
C(10)—O(11)	1,212 (6)	C(23)—H(231)	0,90 (6)
C(10)—O(12)	1,322 (6)	C(24)—C(25)	1,538 (9)
C(13)—C(14)	1,456 (6)	C(24)—H(240)	0,95 (6)
C(13)—C(18)	1,530 (8)	C(24)—H(241)	0,96 (6)
C(13)—H(130)	1,03 (6)	C(25)—C(26)	1,49 (1)
C(14)—C(15)	1,538 (8)	C(25)—H(250)	0,94 (7)
C(14)—H(140)	0,96 (7)	C(25)—H(251)	0,95 (7)
C(14)—H(141)	0,94 (7)	C(26)—H(260)	0,91 (7)
C(15)—N(16)	1,542 (7)	C(26)—H(261)	0,95 (7)
C(15)—C(19)	1,512 (8)	C(26)—H(262)	1,01 (7)
		C(28)—O(29)	1,38 (1)

Quant au pont époxyde de grandes contraintes existent dans les liaisons unissant les atomes C(29), C(20) et O(21) comme le montrent les angles de valence proches de 60° .

Les angles dièdres qui figurent dans le Tableau 5 mettent en évidence l'allure particulière de la molécule.

Le bromhydrate de hyoscamine (Kussäther & Haase, 1972) et le bromhydrate de scopolamine (Pauling & Petcher, 1969) (Fig. 3) possèdent la configuration *R*. Par analogie on remarque que le bromure de *N*-butyl-hyoscamine a la configuration *S*. On peut néanmoins essayer de rapprocher le bromure de

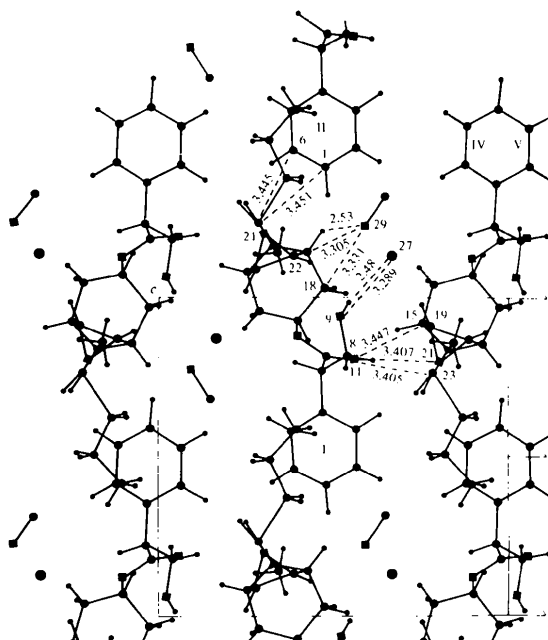


Fig. 4. Projection de la structure sur le plan (100).

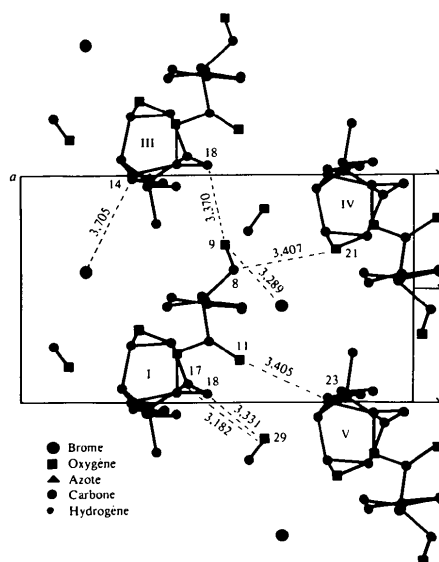


Fig. 5. Projection de la structure sur le plan (001).

Tableau 4. Angles interatomiques intramoléculaires (°)

C(2)–C(1)–C(6)	119,4 (7)	C(14)–C(13)–C(18)	115,6 (4)	N(16)–C(17)–C(18)	109,7 (4)
C(2)–C(1)–H(100)	117 (4)	C(14)–C(13)–H(130)	114 (3)	N(16)–C(17)–C(20)	103,1 (4)
C(6)–C(1)–H(100)	123 (4)	C(19)–O(21)–C(20)	60,5 (3)	N(16)–C(17)–H(170)	105 (3)
C(1)–C(2)–C(3)	121,3 (7)	N(16)–C(22)–H(220)	109 (3)	C(18)–C(17)–C(20)	106,9 (4)
C(1)–C(2)–H(202)	118 (3)	N(16)–C(22)–H(221)	97 (5)	C(18)–C(17)–H(170)	115 (3)
C(3)–C(2)–H(202)	121 (3)	N(16)–C(22)–H(222)	108 (4)	C(20)–C(17)–H(170)	117 (3)
C(2)–C(3)–C(4)	119,8 (6)	H(220)–C(22)–H(221)	97 (6)	C(13)–C(18)–C(17)	113,4 (4)
C(2)–C(3)–H(30)	119 (3)	H(220)–C(22)–H(222)	97 (5)	C(13)–C(18)–H(180)	110 (4)
C(4)–C(3)–H(30)	121 (3)	H(221)–C(22)–H(222)	145 (6)	C(13)–C(18)–H(181)	110 (4)
C(3)–C(4)–C(5)	118,9 (5)	N(16)–C(23)–C(24)	113,7 (5)	C(17)–C(18)–H(180)	110 (4)
C(3)–C(4)–C(7)	122,0 (5)	N(16)–C(23)–H(230)	109 (4)	C(17)–C(18)–H(181)	108 (4)
C(5)–C(4)–C(7)	119,0 (5)	N(16)–C(23)–H(231)	111 (4)	H(180)–C(18)–H(181)	105 (5)
C(4)–C(5)–C(6)	119,3 (6)	C(24)–C(23)–H(230)	107 (4)	C(15)–C(19)–C(20)	106,7 (4)
C(4)–C(5)–H(50)	118 (4)	C(24)–C(23)–H(231)	110 (4)	C(15)–C(19)–O(21)	116,2 (4)
C(6)–C(5)–H(50)	123 (4)	H(230)–C(23)–H(231)	106 (6)	C(15)–C(19)–H(190)	115 (4)
C(1)–C(6)–C(5)	121,2 (6)	C(23)–C(24)–C(25)	111,0 (5)	C(20)–C(19)–O(21)	58,8 (3)
C(1)–C(6)–H(60)	119 (5)	C(23)–C(24)–H(240)	110 (4)	C(20)–C(19)–H(190)	121 (4)
C(5)–C(6)–H(60)	119 (5)	C(23)–C(24)–H(241)	110 (4)	O(21)–C(19)–H(190)	125 (4)
C(4)–C(7)–C(8)	111,4 (4)	C(18)–C(13)–H(130)	107 (3)	C(17)–C(20)–C(19)	108,1 (4)
C(4)–C(7)–C(10)	109,7 (4)	C(13)–C(14)–C(15)	113,8 (5)	C(17)–C(20)–O(21)	118,2 (4)
C(4)–C(7)–H(70)	111 (3)	C(13)–C(14)–H(140)	112 (4)	C(17)–C(20)–H(200)	112 (4)
C(8)–C(7)–C(10)	110,1 (4)	C(13)–C(14)–H(141)	110 (4)	C(25)–C(24)–H(240)	106 (4)
C(8)–C(7)–H(70)	110 (3)	C(15)–C(14)–H(140)	109 (4)	C(25)–C(24)–H(241)	111 (4)
C(10)–C(7)–H(70)	104 (3)	C(15)–C(14)–H(141)	111 (4)	H(240)–C(24)–H(241)	110 (5)
C(7)–C(8)–O(9)	109,9 (5)	H(140)–C(14)–H(141)	101 (6)	C(24)–C(25)–C(26)	112,7 (6)
C(7)–C(8)–H(80)	108 (4)	C(14)–C(15)–N(16)	108,1 (4)	C(24)–C(25)–H(250)	104 (5)
C(7)–C(8)–H(81)	105 (4)	C(14)–C(15)–C(19)	106,3 (5)	C(24)–C(25)–H(251)	107 (4)
O(9)–C(8)–H(80)	106 (4)	C(14)–C(15)–H(150)	114 (3)	C(26)–C(25)–H(250)	115 (5)
O(9)–C(8)–H(81)	113 (4)	N(16)–C(15)–C(19)	104,5 (4)	C(26)–C(25)–H(251)	108 (4)
H(80)–C(8)–H(81)	115 (5)	N(16)–C(15)–H(150)	111 (3)	H(250)–C(25)–H(251)	108 (6)
C(8)–O(9)–H(90)	116 (5)	C(19)–C(15)–H(150)	112 (3)	C(25)–C(26)–H(260)	104 (5)
C(7)–C(10)–O(11)	124,4 (4)	C(15)–N(16)–C(17)	100,1 (4)	C(25)–C(26)–H(261)	114 (4)
C(7)–C(10)–O(12)	112,0 (4)	C(15)–N(16)–C(22)	113,2 (4)	C(25)–C(26)–H(262)	109 (4)
O(11)–C(10)–O(12)	123,6 (4)	C(15)–N(16)–C(23)	110,5 (4)	H(260)–C(26)–H(261)	112 (6)
C(10)–O(12)–C(13)	119,6 (4)	C(17)–N(16)–C(22)	113,7 (4)	H(260)–C(26)–H(262)	110 (6)
O(12)–C(13)–C(14)	105,5 (4)	C(17)–N(16)–C(23)	114,5 (4)	H(261)–C(26)–H(262)	107 (6)
O(12)–C(13)–C(18)	110,7 (4)	C(22)–N(16)–C(23)	105,1 (4)	C(19)–C(20)–O(21)	60,7 (3)
O(12)–C(13)–H(130)	104 (3)				

Tableau 5. Angles dièdres (°)

	(<i>S</i>)–(–)- <i>N</i> -Butyl- hyoscamine	(<i>S</i>)–(–)-Hyo- sciamine	$\Delta\tau$	
5–4–7–10	τ_1	252,1	323,57	–71,4
4–7–10–12	τ_2	118,0	77,40	40,6
7–10–12–13	τ_3	182,2	189,85	–7,6
10–12–13–14	τ_4	164,5	183,06	–18,6

Tableau 6. Liaisons hydrogène et principaux contacts de van der Waals

Code de symétrie: (i) x, y, z ; (ii) $x, y, 1 + z$; (iii) $1 + x, y, z$; (iv) $1 - x, \frac{1}{2} + y, 2 - z$; (v) $-x, \frac{1}{2} + y, 2 - z$.			
O(21 ⁱ)...C(1 ⁱⁱ)	3,451 (8)	H(90 ⁱ)...Br(27 ^{iv})	2,48 (7)
O(21 ⁱ)...C(6 ⁱⁱ)	3,445 (8)	O(11 ⁱ)...C(15 ^v)	3,447 (7)
O(9 ⁱ)...C(18 ⁱⁱⁱ)	3,370 (7)	O(11 ⁱ)...C(23 ^v)	3,405 (7)
Br(27 ⁱ)...C(14 ⁱⁱⁱ)	3,705 (6)	C(17 ⁱ)...O(29 ^v)	3,182 (7)
C(8 ⁱ)...C(19 ^{iv})	3,453 (8)	C(18 ⁱ)...O(29 ^v)	3,331 (7)
C(8 ⁱ)...O(21 ^{iv})	3,407 (7)	C(22 ⁱ)...O(29 ^v)	3,305 (8)
O(9 ⁱ)...Br(27 ^{iv})	3,289 (5)	H(170 ⁱ)...O(29 ^v)	2,53 (5)

N-butyl-hyoscamine et le bromhydrate de hyoscamine en calculant les angles de torsion pour la forme *S* de ce dernier (Tableau 5).

On constate qu'il existe des différences importantes de conformation au niveau du carbone asymétrique C(7). Ceci est peut être dû au fait que l'ion Br[–] est lié à l'atome O(9) de la fonction alcool primaire porté par ce carbone alors que dans le bromhydrate de hyoscamine l'ion Br[–] est directement lié à l'azote.

Les $\Delta\tau$ sur les deux autres angles ne sont pas significatifs.

Cohésion cristalline

La projection de la structure sur le plan (100) (Fig. 4) montre que les molécules forment des feuillets orientés dans la direction *c*.

La cohésion au sein de ces feuillets est assurée par des liaisons de type van der Waals comme N(21ⁱ)...C(6ⁱⁱ) ou O(9ⁱ)...C(18ⁱⁱⁱ) (Tableau 6). Quant à celle qui unit les feuillets entre eux, elle est réalisée par

l'intermédiaire de liaisons hydrogène et de contacts de van der Waals (Figs. 4 et 5).

En effet l'espace libre entre les feuillettes est occupé par les ions bromure et des molécules de méthanol de cristallisation. Les ions bromures sont à l'origine des liaisons hydrogène (Tableau 6): O(9ⁱ)...Br(27^{iv}) avec un angle O(9ⁱ)—H(90ⁱ)...Br(27^{iv}) = 159°. Remarquons que l'anion Br⁻ n'est pas directement lié à l'atome N(16), contrairement à ce qui se passe dans la scopolamine. Ceci est dû, vraisemblablement, à l'encombrement au niveau de l'atome N(16) par le groupement butyle.

D'autres liaisons courtes dues au méthanol sont aussi à signaler comme: C(17ⁱ)...O(29^v) (liaison du type C—H...O). Enfin des contacts de van der Waals s'établissent entre les feuillettes: O(11ⁱ)...C(23^v); C(8ⁱ)...O(21^{iv}); O(9ⁱ)...C(18ⁱⁱⁱ); Br(27ⁱ)...C(14ⁱⁱⁱ).

Conclusions

Les différences de conformation observées entre le bromhydrate de hyosциamine et le bromure de *N*-butyl-

hyosциamine sont sans aucun doute apportées par le groupement butyle qui masque le pôle cationique N⁺. Ceci entraîne une conformation différente de la molécule étudiée au niveau du carbone asymétrique.

Or quand on sait le rôle important attribué au pôle cationique dans l'activité biologique de ces molécules, il faut peut être voir là l'explication de la différence de leur comportement en thérapeutique.

Les auteurs remercient les laboratoires Delagrangé qui leur ont fourni l'échantillon étudié.

Références

- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 274–285.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KUSSÄTHER, E. & HAASE, J. (1972). *Acta Cryst.* B28, 2896–2899.
 PAULING, P. & PETCHER, T. I. (1969). *J. Chem. Soc.* p. 1001.

Acta Cryst. (1978). B34, 3709–3715

Crystal and Molecular Structure of Some Thermochromic Schiff Bases

BY I. MOUSTAKALI-MAVRIDIS AND E. HADJLOUDIS

Nuclear Research Center 'Demokritos', Chemistry Department, Aghia Paraskevi Attikis, Athens, Greece

AND A. MAVRIDIS

University of Athens, Physical Chemistry Department, 13a Navarinou Str., Athens 144, Greece

(Received 6 June 1978; accepted 1 August 1978)

The structures of the Schiff bases, *N*-salicylidene-2-aminopyridine (I), 3-methyl-*N*-(3-methoxysalicylidene)-2-aminopyridine (II), *N*-(5-bromosalicylidene)-2-aminopyridine (III) and 5-chloro-*N*-(5-methoxysalicylidene)-2-aminopyridine (IV) were determined by X-ray crystallographic methods. The molecules are planar and arranged in stacks along the shortest axis with similar interplanar distances. CNDO/2 calculations were carried out on (I) to rationalize the planarity of the system.

Introduction

The crystalline salicylideneanilines are classified as photochromic or thermochromic (Cohen, Schmidt & Flavian, 1964). The photochromic compounds develop an absorption band near 480 nm upon irradiation with UV light, while the thermochromic exhibit an absorption band at room temperature in the same spectral region which diminishes with decreasing temperature.

Both processes are reversible and mutually exclusive. Since the same compound may occur in dimorphs of which one is thermochromic and the other photochromic, it seems that the crystal structure determines the above behaviour, rather than the molecule as such. From the crystal structure determination of the thermochromic *N*-(5-chlorosalicylidene)aniline (Bregman, Leiserowitz & Schmidt, 1964) and the photochromic 2-chloro-*N*-salicylideneaniline (Bregman, Leiserowitz &