

Table 3. *Densities of sulphonamide crystals*

Compound	Density (Mg m ⁻³)	Reference
Phthalylsulfacetamide	1.378	Present structure
Sulfadimidine	1.423	Tiwari, Haridas & Singh (1984)
Sulfadiazine	1.51	Joshi, Tiwari, Patel & Singh (1983)
Sulfadimethoxine	1.47	Patel, Tiwari, Patel & Singh (1983)
Sulfamethoxazole	1.493	Bettinetti, Giordano, La Manna, Giuseppetti & Tadini (1982)
Sulfamerazine	1.43	Acharya, Kuchela & Kartha (1982)
Sulfisoxazole	1.418	Chatterjee, Dattagupta & Saha (1982)
4 Homosulphanilamide hydrochloride	1.43	Chatterjee, Dattagupta & Saha (1981)
Anhydrous sulfaguandine	1.563	Kálmán, Czugler & Argay (1981)
Succinylsulfathiazole monohydrate	1.52	Rodier, Chauvet & Masse (1978)
Methanesulphonamide of morpholine (MSM)	1.426	Perales & Garcia-Blanco (1977)
Sulthiame	1.52	Camerman & Camerman (1975)
Sulfathiazole form I	1.499	Kruger & Gafner (1972)
form II	1.550	
form III	1.567	
2'-Hydroxymethanesulphanilide	1.509	Klug (1970)
Methanesulphanilide	1.41	Klug (1968)
Sulphanilamide monohydrate	1.495	Alléaume & Decap (1968)
β -Sulphanilamide	1.514	O'Connell & Maslen (1967)
γ -Sulphanilamide	1.486	Alléaume & Decap (1965)
α -Sulphanilamide	1.479	O'Connor & Maslen (1965)
Sulphanilic acid monohydrate	1.576	Rae & Maslen (1962)

References

- ACHARYA, K. R., KUCHELA, K. N. & KARTHA, G. (1982). *J. Cryst. Spectrosc. Res.* **12**, 369–376.
- ALLÉAUME, M. & DECAP, J. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 934–938.
- ALLÉAUME, M. & DECAP, J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 214–222.
- ALLÉAUME, M., GULKO, A., HERBSTEIN, F. H., KAPON, M. & MARSH, R. E. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 669–682.
- BETTINETTI, G. P., GIORDANO, F., LA MANNA, A., GIUSEPPETTI, G. & TADINI, C. (1982). *Cryst. Struct. Commun.* **11**, 821–828.
- BROWN, G. M. (1971). *Adv. Biochem.* **35**, 35–40.
- CAMERMAN, A. & CAMERMAN, N. (1975). *Can. J. Chem.* **53**, 2194–2198.
- CHATTERJEE, C., DATTAGUPTA, J. K. & SAHA, N. N. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1835–1838.

- CHATTERJEE, C., DATTAGUPTA, J. K. & SAHA, N. N. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1845–1847.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. Oxford: Pergamon Press.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HARIDAS, M., TIWARI, R. K. & SINGH, T. P. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 658–660.
- JOSHI, V. V., TIWARI, R. K., PATEL, T. C. & SINGH, T. P. (1983). *Indian J. Phys.* **57A**, 79–89.
- KÁLMÁN, A., CZUGLER, M. & ARGAY, GY. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 868–877.
- KLUG, H. P. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 792–802.
- KLUG, H. P. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1268–1275.
- KRUGER, G. J. & GAFNER, G. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 272–283.
- O'CONNELL, A. M. & MASLEN, E. N. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 134–145.
- O'CONNOR, B. H. & MASLEN, E. N. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 363–366.
- PATEL, U. TIWARI, R. K., PATEL, T. C. & SINGH, T. P. (1983). *Indian J. Phys.* **57A**, 90–99.
- PERALES, A. & GARCÍA-BLANCO, S. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3169–3172.
- RAE, A. I. M. & MASLEN, E. N. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1285–1291.
- RODIER, N., CHAUVET, A. & MASSE, J. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 218–221.
- SASS, R. L. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 320–324.
- SHONO, R. (1968/1971). *SFLS*. Tech. Repts. 48 and 49. Crystallography Laboratory, Univ. of Pittsburgh, PA, USA.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, p. 411. London: Collier-Macmillan.
- TIWARI, R. K., HARIDAS, M. & SINGH, T. P. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 655–657.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature (London)*. **150**, 151–152.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 2091–2093

Etude des Composés à Chaînes Aliphatiques.

3. Structure du Bis(*n*-heptanoate) de Pipérazinium, C₄H₁₂N₂²⁺·2C₇H₁₃O₂⁻

PAR JEAN-PIERRE SANGIN ET FRANÇOIS BRISSÉ

Département de Chimie, Université de Montréal, CP 6210, Succ. A, Montréal, Québec, Canada H3C 3V1

(Reçu le 12 août 1983, accepté le 5 mars 1984)

Abstract. $M_r = 346.51$, m.p. 370 K, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 5.759$ (2), $b = 7.549$ (2), $c = 12.452$ (2) Å, $\alpha = 95.21$ (5), $\beta = 95.25$ (4), $\gamma = 100.21$ (4)°, $V = 527.3$ Å³, $Z = 1$, $D_m = 1.06$, $D_x = 1.091$ Mg m⁻³, $F(000) = 192$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.71$ mm⁻¹, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $T = 293$ K, final $R = 0.044$ for 1144 observed reflections. The structure consists of a piperazinium cation lying on a crystallographic center of symmetry hydrogen-bonded to two *n*-heptanoate anions. These anions have the fully extended conformation while the carboxylate group is tilted by 54° from the plane of the methylenic chain.

Introduction. Il a été récemment rapporté que les densités et les points de fusion dans la série des bis(*n*-alcanoates) de pipérazinium, $2[\text{C}_x\text{H}_{2x-1}\text{O}_2] \cdot [\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2^{2+}]$, variaient de manière régulière avec le nombre x d'atomes de carbone de l'anion. Cependant, les points de fusion se trouvent répartis sur deux courbes distinctes dépendant de la parité de x . La majorité des sels de cette série ont des mailles tricliniques, mais il était surprenant de remarquer que si les dimensions a et b des mailles cristallines ne variaient pratiquement pas avec x , par contre la dimension c de ces mailles croissait linéairement avec x .

mais indépendamment de la parité de x (Brisse, Denault & Sangin, 1982). Nous avons décrit précédemment (Brisse & Sangin, 1982) la structure cristalline du bis(*n*-dodécanoate) de pipérazinium, sel pour lequel l'anion possède un nombre pair de groupes méthyléniques. Afin de corréler la variation des points de fusion, systématiquement plus bas quand x est impair, avec un éventuel changement structural ou conformationnel, nous avons entrepris et rapportons ici la détermination de la structure du bis(*n*-heptanoate) de pipérazinium, composé pour lequel x est impair.

Partie expérimentale. La synthèse des bis(*n*-alcanoates) de pipérazinium suit la méthode décrite par Pollard, Adelson & Bain (1934). Recristallisation des sels dans le propanol-2. Densité par flottation dans des solutions aqueuses de $ZnCl_2$. Cristaux incolores, fines plaquettes, $0,16 \times 0,30 \times 0,55$ mm. Diffractomètre Nonius CAD-4, radiation du molybdène, monochromateur de graphite. Paramètres affinés à l'aide de 20 réflexions. Orientation vérifiée toutes les 100 réflexions, vérification des intensités toutes les heures (trois références), fluctuation maximum: 2,2%. 1847 réflexions mesurées ($hkl, h\bar{k}l, h\bar{k}\bar{l}, h\bar{k}\bar{l}$), $2\theta_M \leq 50^\circ$, 1144 réflexions avec $I \geq 1,96\sigma(I)$, 703 réflexions non observées. Pas de correction d'absorption. Méthodes directes. Affinement (basé sur les F) par moindres-carrés par matrice entière, anisotrope pour O, N et C, isotrope pour H (par Fourier différence). R final = 0,044 (observées), $R = 0,092$ (mesurées), $w = 1$. $(\Delta/\sigma)_{max} = 0,35$; $S = 1,59$. Valeurs extrêmes de la densité électronique résiduelle de la synthèse de Fourier différence finale $\pm 0,16$ e \AA^{-3} . Facteurs de diffusion pour O, N et C tirés de Cromer & Mann (1968) et de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour H. Programmes utilisés: versions modifiées de *NRC2* (préparation des données), *NRC10* (distances et angles), *NRC22* (plans moyens) (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1973); *NUCLS* (affinement par moindres-carrés) (Doedens & Ibers, 1967); *MULTAN* (programme multiresolution) (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978); *ORTEP* (dessins stéréoscopiques) (Johnson, 1965).

Discussion. Les coordonnées atomiques finales sont présentées dans le Tableau 1.* Deux vues des unités structurales, le cation pipérazinium et les deux anions *n*-heptanoate sont représentées Fig. 1. Les valeurs des distances et des angles de l'anion *n*-heptanoate sont portées sur le schéma de la Fig. 2. Les erreurs estimées

* Les listes des facteurs de structure, des coordonnées atomiques des atomes d'hydrogène et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39416: 10 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.

Tableau 1. Coordonnées atomiques fractionnaires ($\times 10^4$) et U_{eq} ($\times 10^4$) avec leurs écarts-type

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

	x	y	z	$U_{eq}(\text{\AA}^2)$
O(1)	2355 (3)	10943 (2)	1307 (2)	566 (7)
O(2)	5530 (3)	12757 (3)	924 (2)	594 (8)
C(1)	4547 (4)	11359 (3)	1287 (2)	419 (9)
C(2)	6032 (5)	10046 (4)	1716 (2)	555 (11)
C(3)	5612 (5)	9608 (5)	2836 (3)	669 (13)
C(4)	7091 (6)	8308 (5)	3283 (3)	735 (14)
C(5)	6838 (7)	8062 (5)	4461 (3)	872 (17)
C(6)	8360 (8)	6848 (6)	4940 (3)	1038 (20)
C(7)	8124 (10)	6656 (7)	6124 (3)	1276 (26)
N(1P)	-97 (3)	16584 (3)	-534 (2)	449 (8)
C(1P)	-1087 (5)	14760 (4)	-1098 (2)	507 (10)
C(2P)	-218 (5)	16616 (3)	644 (2)	490 (10)

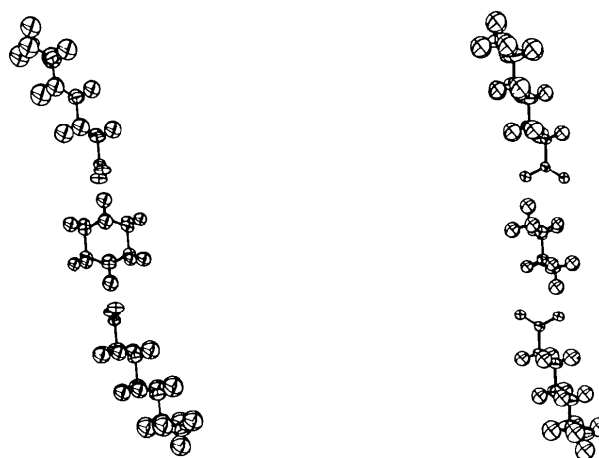


Fig. 1. Deux vues du cation pipérazinium entouré de deux anions *n*-heptanoate.

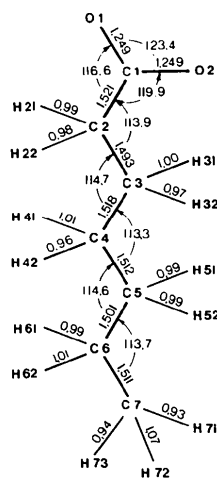


Fig. 2. Numérotation des atomes, distances (\AA) et angles ($^\circ$) de l'anion *n*-heptanoate.

Tableau 2. Angles de torsion ($^{\circ}$) de l'anion *n*-heptanoate

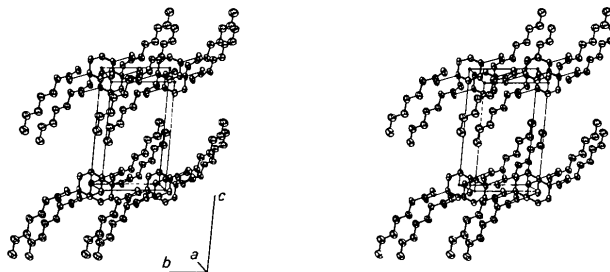
O(1)–C(1)–C(2)–C(3)	–53,9 (3)
O(2)–C(1)–C(2)–C(3)	127,0 (3)
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	–179,6 (4)
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	173,3 (4)
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	–177,5 (5)
C(4)–C(5)–C(6)–C(7)	178,6 (5)

Tableau 3. Géométrie du cation pipérazinium

N(1P)–C(1P)	1,479 (4) Å	C(1P)–N(1P)–C(2P)	111,0 (2) $^{\circ}$
N(1P)–C(2P)	1,473 (4)	N(1P)–C(2P)–C(1P')	110,5 (2)
C(1P)–C(2P)	1,506 (4)	N(1P)–C(1P)–C(2P')	110,1 (2)
N(1P)–C(1P)–C(2P')–N(1P')	57,0 (3) $^{\circ}$		
C(1P)–C(2P')–N(1P')–C(1P)	–57,6 (3)		
C(2P')–N(1P')–C(1P')–C(2P)	57,3 (3)		

sur les longueurs de liaison et sur les angles sont de l'ordre de 0,004 à 0,006 Å et de 0,3 à 0,5 $^{\circ}$ respectivement. Les distances C(sp³)–C(sp³) du groupe heptanoate sont significativement plus courtes que la valeur de référence [1,535 (5) Å], mais se comparent bien à celles de composés analogues. En effet, la moyenne des distances C–C est de 1,507 Å pour l'anion *n*-heptanoate et ces moyennes sont de 1,504 et 1,508 Å pour les anions décanoate et dodécanoate respectivement (Sangin & Brisse, 1984; Brisse & Sangin, 1982). Les distances C–H, qui varient de 0,93 (4) à 1,07 (6) Å, ont une moyenne de 0,98 Å. En ce qui concerne les angles de valence, leur moyenne est de 114,0 $^{\circ}$, valeur supérieure de 5 $^{\circ}$ à l'angle tétraédrique mais comparable aux valeurs observées pour le *n*-décanoate et le *n*-dodécanoate de pipérazinium. Les angles de torsion qui caractérisent la conformation de la chaîne aliphatique sont rapportés dans le Tableau 2. Toutes ces valeurs, proches de 180 $^{\circ}$, révèlent une conformation complètement étirée. Ainsi la conformation de la chaîne aliphatique des alcanates linéaires possédant un nombre impair d'atomes de carbone est très différente de celle des anions ayant un nombre pair d'atomes de carbone. Pour ces derniers, on observait en effet une torsion d'environ 80 $^{\circ}$ au niveau du lien C(3)–C(4).

Il est alors tentant de rapprocher cette différence conformationnelle aux variations des densités et des points de fusion des bis(*n*-alcanates) de pipérazinium qui eux aussi dépendaient de la parité du nombre d'atomes de C de l'anion. Il est cependant surprenant de constater que bien que la conformation de l'anion du bis(*n*-heptanoate) de pipérazinium soit différente de celle des analogues ayant un nombre pair d'atomes de carbone, les dimensions *a* et *b* des mailles sont pratiquement constantes et indépendantes de la parité alors que la dimension *c* augmente régulièrement avec le nombre d'atomes de carbone (Brisse, Denault & Sangin, 1982).

Fig. 3. Paire stéréoscopique montrant l'assemblage des ions dans une maille du bis(*n*-heptanoate) de pipérazinium.

Le cation pipérazinium, situé sur un centre de symétrie cristallographique, a la conformation chaise normale. Les distances, les angles et les angles de torsion de ce cation sont rapportés dans le Tableau 3. La numérotation adoptée est identique à celle donnée par Brisse & Sangin (1982).

Organisation cristalline

Chaque cation est relié à quatre anions heptanoate par l'intermédiaire de ponts-hydrogène. N(1P)–H(1NP) = 0,95 (4); N(1P)···O(2') = 2,686 (4); H(1NP)···O(2') = 1,75 (3) Å et N(1P)–H(1NP)···O(2') = 171 (3) $^{\circ}$. N(1P)–H(2NP) = 0,97 (4); N(1P)···O(1') = 2,657 (3); H(2NP)···O(1') = 1,68 (3) Å et N(1P)–H(2NP)···O(1') = 179 (3) $^{\circ}$. Alors que pour les composés à nombre pair de carbone, une majorité d'atomes de l'anion étaient dans un plan parallèle à *ac*, ici les anions heptanoate sont dans les plans (012). La paire stéréoscopique de la Fig. 3 représente l'assemblage tridimensionnel des anions et des cations.

Les auteurs tiennent à remercier le Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie, Canada, pour le soutien financier accordé pour ce travail (CRSNG A5968).

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1973). Accession Nos. 133–147 dans *J. Appl. Cryst.* **6**, 309–346.
- BRISSE, F., DENAULT, J. & SANGIN, J.-P. (1982). *J. Appl. Cryst.* **15**, 279–281.
- BRISSE, F. & SANGIN, J.-P. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 215–221.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 204–210.
- JOHNSON, C. K. (1965) *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- POLLARD, C. B., ADELSON, D. E. & BAIN, J. P. (1934). *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1759–1760.
- SANGIN, J.-P. & BRISSE, F. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 2094–2096.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.