

Structure de la Bétaïne Phénylacétylamino-5 Thiazoliumacétate-3 2,63 Hydrate

PAR L. DUPONT, O. DIDEBERG ET M. SBIT

Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique B5, Université de Liège au Sart Tilman, 4000 Liège, Belgique

ET B. PIROTTE ET J. DELARGE

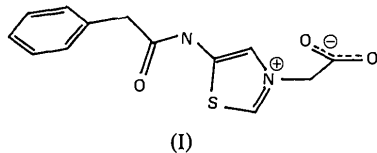
Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, Institut de Pharmacie F1, Université de Liège, rue Fusch 5, 4000 Liège, Belgique

(Reçu le 1 juin 1988, accepté le 13 octobre 1988)

Abstract. 5-(Phenylacetyl)aminothiazolium-3-acetate betaine 2·63-hydrate. $C_{13}H_{12}N_2O_3S \cdot 2 \cdot 63H_2O$, $M_r = 323 \cdot 7$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 11 \cdot 954$ (1), $b = 8 \cdot 900$ (1), $c = 14 \cdot 425$ (1) Å, $\beta = 101 \cdot 21$ (1)°, $V = 1505 \cdot 4$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1 \cdot 417$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0 \cdot 7107$ Å, $\mu = 1 \cdot 93$ cm⁻¹, $F(000) = 676$, $T = 290$ K, final $R = 0 \cdot 036$ for 1815 observed reflections. The structure determination confirms the coexistence of iminium and carboxylate functions. One water position is disordered. Its O-atom occupancy factor was refined to 0·63 (1). The cohesion of the crystal is the result of van der Waals interactions and hydrogen bonds involving water molecules.

Introduction. La bêtaïne phénylacétylamino-5 thiazoliumacétate-3 (I) est une molécule originale de synthèse faisant partie d'une classe de composés très peu étudiés.

La haute réactivité de son cycle vis-à-vis d'agents nucléophiles le situe parmi les inhibiteurs potentiels d'enzymes à sérine. L'établissement de la structure cristalline permettra d'apprécier son degré d'analogie structurale avec divers inhibiteurs d'enzymes à sérine connus. D'autre part, cette étude établira également la coexistence possible sur cette molécule d'un groupement iminium et d'une fonction carboxylate.



Partie expérimentale. Cristallisé dans un mélange 90–10% de méthanol–eau. Cristal incolore: $0,5 \times 0,5 \times 0,4$ mm. Paramètres de la maille déterminés à partir de 25 réflexions ($21,9 \leq 2\theta \leq 24,9^\circ$). Diffractomètre Siemens, 2917 réflexions mesurées, $2\theta \leq 50^\circ$, Mo $K\alpha$ monochromatisé au graphite, balayage ω ,

2534 réflexions indépendantes, $-14 \leq h \leq 14$, $0 \leq k \leq 10$, $0 \leq l \leq 17$, $R_{\text{int}} = 0,01$. Réflexion de référence: $844 < F_o(041) < 896$. Corrections d'absorption par la méthode semi-empirique de North, Phillips & Mathews (1968): facteurs de transmission compris entre 0,94 et 0,99. Structure déterminée avec *SHELXS86* (Sheldrick, 1986). Affinement basé sur *F* (matrice entière des équations normales) avec *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Facteurs de diffusion sont ceux de *SHELX*. Facteurs de température anisotrope affinés pour les atomes non-hydrogène. Atoms H placés à des positions standard, excepté ceux des molécules d'eau O(4) et O(5), obtenus par Fourier-différence. Facteur *B* global affiné pour les atomes H = $5,7$ (2) Å² [$8,7$ (6) Å² pour les atomes H des molécules d'eau]. La molécule d'eau O(6) occupe une position désordonnée avec un facteur d'occupation affiné égal à 0,63 (1). Les coordonnées des atomes H correspondants n'ont pu être déterminées. Le facteur résiduel *R* final = 0,036 pour 1815 réflexions considérées comme observées [$I > 2,5\sigma(I)$], $wR = 0,045$ avec $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0,000076F_o^2]$. $\Delta/\sigma \leq 0,02$. Limites des hauteurs de pic dans le Fourier-différence final: $-0,21$ et $+0,24$ e Å⁻³. Les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotrope équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1.* La Fig. 1 donne la numérotation des atomes et la Fig. 2 une vue stéréoscopique.

Discussion. Les longueurs et les angles des liaisons (Tableau 2) sont conformes aux valeurs attendues. En particulier les valeurs dans le cycle thiazolium sont proches de celles observées par exemple dans le N1'-méthylthiaminium diiodide (Furey, Jordan,

* Les listes des facteurs de structure, les facteurs d'agitation thermique anisotrope et les coordonnées des atomes H ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51414: 11 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 ($\times 10^4$) des atomes non-hydrogène et les B_{eq} , avec les écarts-type
$$B_{eq} = \frac{8}{3} \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$
 où a_i est la constante de la maille directe.

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
C(1)	8719 (2)	3154 (3)	3101 (2)	2,7 (1)
C(2)	8400 (2)	3441 (4)	4062 (2)	3,1 (1)
C(3)	6483 (2)	2719 (3)	4291 (2)	3,0 (1)
C(4)	6630 (2)	4980 (3)	3605 (2)	2,6 (1)
C(5)	5499 (2)	4965 (3)	3630 (2)	2,3 (1)
C(6)	3619 (2)	6044 (3)	3366 (2)	2,6 (1)
C(7)	2899 (2)	7286 (4)	2845 (2)	3,6 (1)
C(8)	1812 (2)	7612 (3)	3198 (2)	2,7 (1)
C(9)	886 (2)	6658 (3)	3012 (2)	3,6 (1)
C(10)	-127 (2)	7040 (4)	3278 (2)	4,4 (1)
C(11)	-225 (3)	8376 (4)	3735 (2)	4,5 (1)
C(12)	700 (3)	9312 (4)	3948 (2)	4,1 (1)
C(13)	1715 (2)	8944 (3)	3677 (2)	3,2 (1)
N(1)	7164 (2)	3690 (2)	3990 (1)	2,6 (1)
N(2)	4725 (2)	6082 (2)	3268 (1)	2,5 (1)
O(1)	9761 (1)	2893 (2)	3144 (1)	3,6 (1)
O(2)	7970 (2)	3192 (3)	2388 (1)	4,4 (1)
O(3)	3265 (1)	5059 (2)	3823 (1)	3,3 (1)
O(4)	1696 (2)	3281 (3)	4576 (1)	4,6 (1)
O(5)	8170 (2)	3964 (3)	562 (2)	5,6 (1)
O(6)†	344 (4)	4616 (6)	494 (3)	8,4 (2)
S(1)	5123 (1)	3333 (1)	4146 (1)	3,0 (1)

† Position désordonnée.

Tableau 2. Distances (Å) et angles de valence (°)

Les écarts-type sont entre parenthèses.

C(2)—C(1)	1,529 (3)	C(7)—C(6)	1,509 (4)
O(1)—C(1)	1,257 (3)	N(2)—C(6)	1,358 (3)
O(2)—C(1)	1,225 (3)	O(3)—C(6)	1,221 (3)
N(1)—C(2)	1,478 (3)	C(8)—C(7)	1,513 (3)
N(1)—C(3)	1,318 (3)	C(9)—C(8)	1,379 (4)
S(1)—C(3)	1,689 (3)	C(13)—C(8)	1,388 (4)
N(1)—C(4)	1,377 (3)	C(10)—C(9)	1,382 (4)
C(5)—C(4)	1,360 (3)	C(11)—C(10)	1,376 (5)
N(2)—C(5)	1,388 (3)	C(12)—C(11)	1,371 (4)
S(1)—C(5)	1,731 (2)	C(13)—C(12)	1,385 (4)
O(1)—C(1)—C(2)	113,9 (2)	C(9)—C(8)—C(7)	121,7 (3)
O(2)—C(1)—C(2)	119,1 (2)	C(13)—C(8)—C(7)	119,4 (2)
O(2)—C(1)—O(1)	127,1 (2)	C(13)—C(8)—C(9)	118,8 (2)
N(1)—C(2)—C(1)	112,5 (2)	C(10)—C(9)—C(8)	120,5 (3)
S(1)—C(3)—N(1)	112,8 (2)	C(11)—C(10)—C(9)	120,4 (3)
N(1)—C(4)—C(5)	111,5 (2)	C(12)—C(11)—C(10)	119,6 (3)
N(2)—C(5)—C(4)	125,2 (2)	C(13)—C(12)—C(11)	120,4 (3)
S(1)—C(5)—C(4)	111,2 (2)	C(12)—C(13)—C(8)	120,3 (3)
S(1)—C(5)—N(2)	123,6 (2)	C(3)—N(1)—C(2)	123,6 (2)
N(2)—C(6)—C(7)	113,8 (2)	C(4)—N(1)—C(2)	122,2 (2)
O(3)—C(6)—C(7)	124,9 (2)	C(4)—N(1)—C(3)	114,4 (2)
O(3)—C(6)—N(2)	121,4 (2)	C(6)—N(2)—C(5)	122,3 (2)
C(8)—C(7)—C(6)	114,6 (2)	C(5)—S(1)—C(3)	90,1 (1)

Mariam & Lalancette, 1981), où N(1') porte une charge positive. On trouve par exemple la même distance $N(1)-C(3) = 1,32 (1) \text{ Å}$ qui s'apparente à celle d'une liaison double. La charge négative se situe sur le groupement COO^- avec cependant une dissymétrie dans la géométrie de COO^- résultant en partie de la liaison hydrogène $[\text{O}(2) \cdots \text{HO}(5)]$. Pour rappel les paramètres géométriques du groupe COO^- pur sont: $d(\text{C}-\text{O}) = 1,25 (2) \text{ Å}$, $\angle(\text{C}-\text{C}-\text{O}) = 117 (2)^\circ$, tandis

que ceux dans COOH valent: $d(\text{C}=\text{O}) = 1,21 (3)$, $d(\text{C}-\text{OH}) = 1,31 (2) \text{ Å}$, $\angle(\text{C}-\text{C}=\text{O}) = 123 (2)$ et $\angle(\text{C}-\text{C}-\text{OH}) = 112 (2)^\circ$ (Borthwick, 1980). Le cycle thiazolium présente de légères distorsions dues essentiellement à la présence de la charge sur N(1) (Furey *et al.*, 1981). Les écarts au plan moyen (I) sont respectivement: S(1) 0,001 (1), C(5) 0,007 (2), C(3) 0,012 (3), C(4) -0,002 (3) et N(1) -0,004 (2) Å. C(2) et N(2) sont hors plan, à des distances respectives égales à -0,037 (3) et 0,055 (2) Å. L'angle dièdre entre le plan C(2)C(1)O(1)O(2) et (I) est égal à $110,2 (2)^\circ$. Les angles de torsion le long des liaisons joignant le

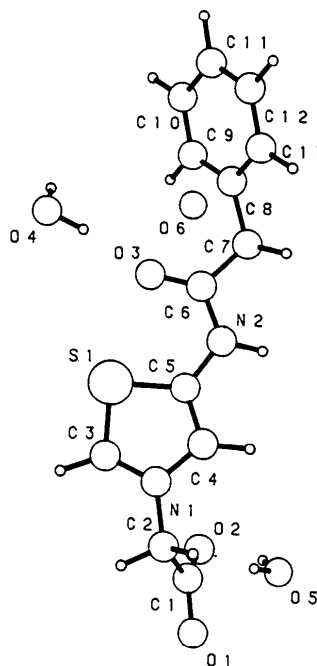


Fig. 1. Vue de la molécule, avec la numérotation des atomes.

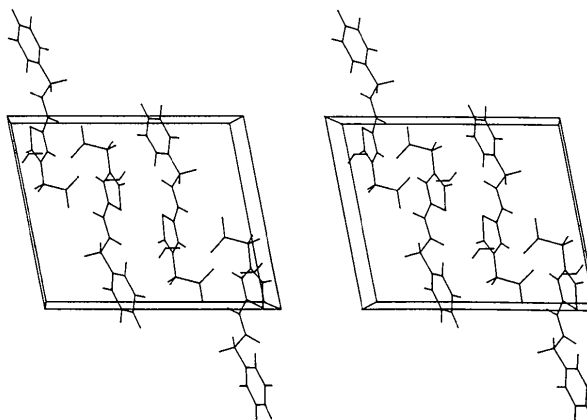


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la maille cristalline (010). Axe c horizontal.

cycle benzène au cycle thiazolium ont les valeurs suivantes: $S(1)-C(5)-N(2)-C(6) = 6,1(3)$, $C(5)-N(2)-C(6)-C(7) = -174,6(3)$, $N(2)-C(6)-C(7)-C(8) = -159,7(3)$ et $C(6)-C(7)-C(8)-C(13) = 109,8(3)^\circ$. Un réseau de liaisons hydrogène pratiquement linéaires assure la cohésion du cristal, en plus des contacts de van der Waals. Les caractéristiques géométriques des liaisons H sont les suivantes: $O(4)\cdots O(1^i)$ [(i) $-1+x, y, z$] = 2,807(3), $O(4)-H(41) = 1,01(3)$, $H(41)\cdots O(1^i) = 1,80(3)$ Å, $O(4)-H(41)\cdots O(1^i) = 176(2)^\circ$; $O(4)\cdots O(3) = 2,827$, $O(4)-H(42) = 0,96(3)$, $H(42)\cdots O(3) = 1,88(3)$ Å, $O(4)-H(42)\cdots O(3) = 173(2)^\circ$; $O(5)\cdots O(2) = 2,778$, $O(5)-H(51) = 0,90(3)$, $H(51)\cdots O(2) = 1,88(3)$ Å, $O(5)-H(51)\cdots O(2) = 171(2)^\circ$; $O(5)\cdots O(4^{ii})$ [(ii) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$] = 2,853, $O(5)-H(52) = 0,89(3)$, $H(52)\cdots O(4^{ii}) = 1,98(3)$ Å, $O(5)-H(52)\cdots O(4^{ii}) = 168(2)^\circ$. Enfin il existe une liaison hydrogène entre O(5) et la molécule

d'eau désordonnée $O(6^{iii})$ [(iii) $1-x, 1-y, -z$] = 2,851 Å ainsi qu'avec $O(6^{iv})$ [(iv) $1+x, y, z$] = 2,683 Å.

Les auteurs remercient M. M. Vermeire pour son assistance technique au niveau de la cristallisation et des mesures diffractométriques.

Références

- BORTHWICK, P. W. (1980). *Acta Cryst.* B36, 628-632.
 FUREY, W., JORDAN, F., MARIAM, Y. H. & LALANCETTE, R. A. (1981). *Acta Cryst.* B37, 1147-1150.
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 351-359.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
 SHELDRICK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Göttingen, République Fédérale d'Allemagne.

Acta Cryst. (1989). C45, 421-423

Structure of Ethylenediammonium Dihydrogentetraoxophosphate(V) Pentahydrogenbis[tetraoxophosphate(V)]

BY M. BAGIEU-BEUCHER, A. DURIF AND J. C. GUITEL

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'Université J. Fourier, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Received 12 August 1988; accepted 5 October 1988)

Abstract. $C_2H_{10}N_2^{2+} \cdot H_5P_2O_8^- \cdot H_2PO_4^-$, $M_r = 354.09$, monoclinic, $C2/c$, $a = 13.034(10)$, $b = 7.923(7)$, $c = 13.225(10)$ Å, $\beta = 107.43(5)^\circ$, $V = 1303(4)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.805$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Ag K}\alpha) = 0.5608$ Å, $\mu = 0.278$ mm⁻¹, $F(000) = 736$, $T = 293$ K, final $R = 0.024$ for 1883 unique reflexions. The main feature of this structure is the existence of $(H_5P_2O_8)$ clusters resulting from the association of two PO_4 tetrahedra related by centrosymmetry and linked by two statistical hydrogen bonds. These new groups are themselves interconnected with $(H_2PO_4)^-$ units through a three-dimensional network of hydrogen bonds. The C_2 - $H_{10}N_2^{2+}$ groups are isolated inside this anionic arrangement.

Introduction. The present work is part of a systematic investigation of the system $H_3PO_4-(CH_2)_2(NH_3)_2-H_2O$. Up to now only one compound has been synthesized and characterized: the ethylenediammonium monohydrogentetraoxophosphate $[(CH_2)_2(NH_3)_2]HPO_4$ studied by Averbuch-Pouchot & Durif (1987); it corresponds to the 1/1 stoichiometry $H_3PO_4/(CH_2)_2-$

$(NH_3)_2$. The title compound is the second obtained in this domain; its formula corresponds to stoichiometry 3/1.

Experimental. Single crystals are easily prepared by mixing 40 cm³ $H_3PO_4(85\%)$ with 10 cm³ ethylenediamine. Thick diamond-like plates appear some days later after slow evaporation of the solution at room temperature or some hours later after heating the solution at 353 K. Crystal size: $0.5 \times 0.3 \times 0.3$ mm. Density not measured. Philips PW 1100 diffractometer, graphite monochromator. Systematic absences: hkl , $h+l=2n$; $h0l$, $h=2n$ and $l=2n$. Unit cell refinement with 20 reflexions ($11 < \theta < 16^\circ$) and ω scan. 2925 reflexions collected ($3 < \theta < 30^\circ$), $\pm h, k, l$, $h_{\max} = 22$, $k_{\max} = 14$, $l_{\max} = 22$. Scan width: 1.20° ; scan speed: $0.03^\circ \text{ s}^{-1}$; total background measuring time: 10 s. Two intensity and orientation (732 and 732) reference reflexions every two hours, no significant variation. Lorentz and polarization corrections, no absorption correction. Unit weights. Structure solved by direct methods with *MULTAN78* (Main, Hull,