

Structure Cristalline du Chlorhydrate de Pipéridine

PAR C. RÉRAT

Laboratoire de Cristallographie Appliquée, Centre National de la Recherche Scientifique,
Bellevue, (Seine et Oise), France

(Reçu le 2 juin 1959)

The piperidine hydrochloride, $C_5H_{11}N$, HCl, gives needle-shaped crystals belonging to space group *Pcmb*. The cell,

$$a = 9.84 \pm 0.05, \quad b = 9.86 \pm 0.05, \quad c = 7.4 \pm 0.1 \text{ \AA},$$

contains four molecular units. The structure has been obtained from electron-density projections along the *c* and *b* axes. The refinement has been conducted by least squares applied to the 681 reflections observed with Cu $K\alpha$ radiation. The chlorine and nitrogen atoms, and one carbon atom (C_3) are on the mirror plane. Four carbon atoms (C_1, C'_1, C_2, C'_2) occupy two general positions. The piperidine molecule has the 'chair form' structure.

Introduction

En ce qui concerne leur structure, les molécules organiques à cycle hexagonal saturé et leurs dérivés ont fait l'objet d'études déjà nombreuses. Les données thermodynamiques, la diffraction électronique, les moments électriques, les spectres Raman et infrarouges ont montré que la forme 'en chaise' est la plus fréquente. Ces résultats ont été confirmés par la diffraction des rayons X pour un certain nombre de composés à l'état cristallisé. L'étude suivante a porté sur la pipéridine (chlorhydrate) dans laquelle un des sommets du cycle est occupé par un atome d'azote à fonction amine secondaire.

Etude cristallographique préliminaire

Les cristaux en forme d'aiguilles ou de longues lamelles sont préparés par évaporation lente ou par refroidissement de la solution hydroalcoolique. La symétrie est orthorhombique. A l'examen entre nicols croisés l'extinction est droite par rapport à l'axe d'allongement [001]. La face (010) est la plus développée.

Les dimensions de la maille ont été mesurées à partir de diagrammes de Weissenberg des strates $hk0$ et $0kl$ en utilisant le rayonnement filtré d'un tube à anticathode de cuivre ($K\alpha_1, \lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Les réflexions d'ordre élevé sur les plans (100), (010) et (001) donnent:

$$a = 9,84 \pm 0,05, \quad b = 9,86 \pm 0,05, \quad c = 7,4 \pm 0,1 \text{ \AA}.$$

Le volume de la maille est de 718 \AA^3 .

Avec $Z=4$ on trouve une densité théorique $D_x = 1,12 \pm 0,03 \text{ g.cm.}^{-3}$ en accord avec la densité mesurée $D_m = 1,12 \pm 0,05 \text{ g.cm.}^{-3}$.

Le réseau réciproque dans son ensemble a été étudié avec le même rayonnement au moyen d'un rétigraphe de de Jong.

Les extinctions systématiques conduisent aux grou-

pes $Pc2_1b$ et $Pcmb$. Les quatre molécules sont donc, soit en position générale dans le premier groupe, soit en position spéciale dans le second.

Détermination de la structure

Les intensités des réflexions ont été mesurées par estimation visuelle sur les diagrammes de rétigraphe (méthode des films multiples). Deux séries de diagrammes ont été obtenues en faisant tourner le cristal successivement autour des axes *c* et *a*, qui correspondent aux arêtes les plus longues du cristal. Pour la deuxième orientation, le cristal a été taillé à partir d'une lamelle de façon à présenter l'axe *a* comme axe d'allongement.

Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été appliquées avec les abaques de Gay (1954). Aucune autre correction n'a été employée.

L'étude a porté sur les strates d'indice $l \leq 6$ (angle d'équinclinaison: $\varphi < 48^\circ$) dans la première série et sur les strates d'indice $h \leq 8$ ($\varphi < 44^\circ$) dans la seconde, ce qui correspond à une exploration théoriquement complète du réseau réciproque. Le nombre d'intensités indépendantes mesurées est de 681.

Une proportion de 28% des taches observables avec le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre n'a pas été observée par suite de la zone aveugle des châssis dans la région des grands angles. L'angle de Bragg maximum est d'environ 64° ($\sin \theta_M = 0,90$).

Pour les réflexions observées sur les deux séries de diagrammes (63% des réflexions) la moyenne des deux mesures a été adoptée comme valeur expérimentale dans les calculs.

Tous les calculs de séries de Fourier ont été effectués au moyen du photosommateur de von Eller (1955). Une grande partie des facteurs de structure a été calculée au moyen de diagrammes de transformées de Fourier également obtenus avec le photosommateur.

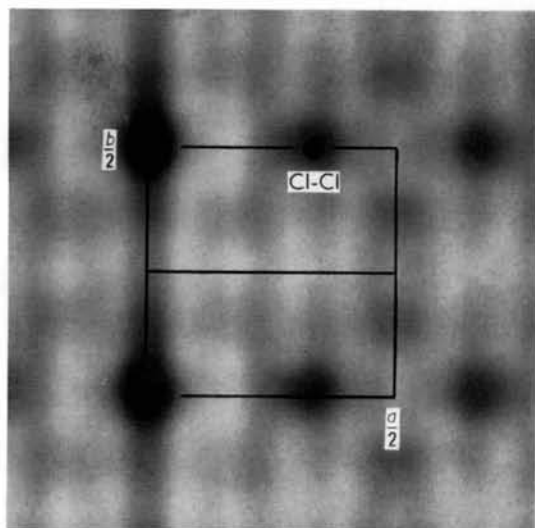


Fig. 1. Projection du diagramme de Patterson suivant l'axe c .
Le maximum correspondant à la distance Cl-Cl est en position spéciale en $2x_{Cl}=0,34$; $2y_{Cl}=0,500$.

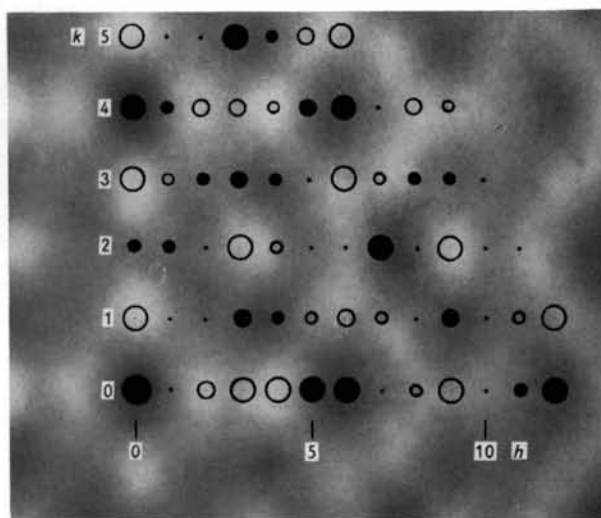


Fig. 2. Détermination des signes des facteurs de structure à partir de la transformée de Fourier d'une maille cristalline. Calcul effectué avec des positions atomiques voisines des positions définitives.

$$f_{Cl}=18 \quad f_N=f_C=6$$

Signes positifs: ● Signes négatifs: ○

Le réseau réciproque est pondéré.

Erratum: au lieu de $k=1, 2, 3, 4, 5$, lire $k=2, 4, 6, 8, 10$.

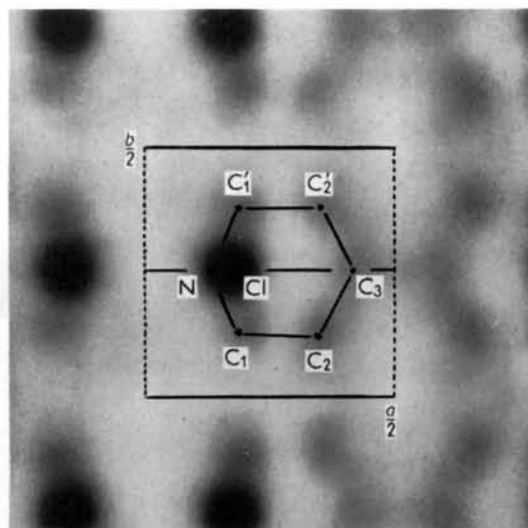


Fig. 3. Projection de la densité électronique suivant l'axe c .

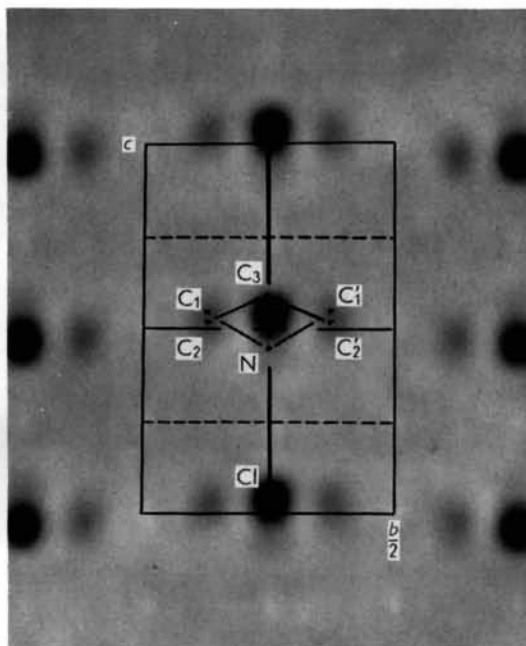


Fig. 4. Projection de la densité électronique suivant l'axe a .

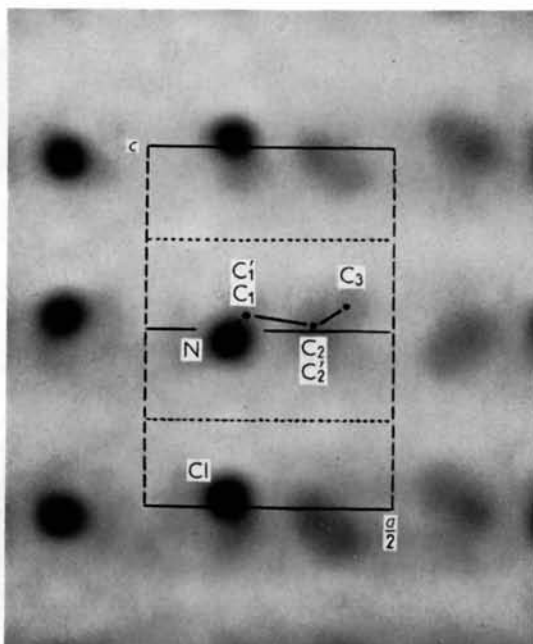


Fig. 5. Projection de la densité électronique suivant l'axe b . Les projections des atomes C'_1 et C'_2 coïncident avec celles de C_1 et C_2 . Comme dans les deux projections précédentes l'atome d'azote se projette à proximité de l'atome de chlore.

1° — Projection suivant l'axe c (7,4 Å)

Elle présente la symétrie $pm1$ dans le cas du groupe tridimensionnel $Pc2_1b$ et la symétrie pmm dans le cas du groupe $Pcmb$. La période suivant l'axe b est $b' = b/2$.

Dans le diagramme de Patterson calculé avec les coefficients $F^2/\sum_j f_j^2$ apparaît un maximum important sur la droite $y=0$ (ou $y=\frac{1}{2}$), en $2x=0,34$ (Fig. 1). Il a été attribué au vecteur chlore-chlore.

Pour déterminer l'ordonnée de l'atome de chlore, il faut tenir compte du fait que la maille ne contient que quatre molécules. Il peut être soit en position générale dans le groupe $Pc2_1b$, soit en position spéciale dans le groupe $Pcmb$.

Dans ce dernier cas il ne peut se trouver que sur le plan de symétrie, en $y=\frac{1}{4}$, puisque la valeur de son abscisse ne peut être celle d'un centre de symétrie.

D'autre part, dans le groupe non centré $Pc2_1b$, l'origine peut être choisie arbitrairement et l'on peut donc prendre comme dans le groupe holoèdre $y_{Cl}=\frac{1}{4}$.

Si l'on considère alors la structure formée uniquement par les atomes de chlore, on constate qu'elle appartient obligatoirement au groupe holoèdre par suite de l'apparition de plans de symétrie passant par ces atomes, perpendiculaires à l'axe b . Les espaces laissés libres présentent aussi ce plan de symétrie (Fig. 3). Dans le groupe holoèdre les molécules sont placées de façon à faire coïncider leur plan de symétrie (passant par l'atome d'azote et l'atome de carbone C_3) avec celui de la cavité où elles se trouvent. Dans le groupe hémihèdre, elles sont placées de façon quelconque.

Un premier calcul de densité électronique a d'abord été effectué en donnant aux facteurs de structure observés le signe de la contribution trigonométrique de l'atome de chlore en se plaçant dans le cas de la structure centrée, à la fois la plus probable et la plus simple. L'apparition de la molécule de pipéridine sur le diagramme a confirmé cette hypothèse.

Un calcul de facteurs de structure (Fig. 2) effectué au photosommateur en partant de cette première structure a permis ensuite d'obtenir une série de Fourier-Bragg sensiblement identique au calcul définitif que représente la Fig. 3.

L'atome d'azote et un atome de carbone (C_3) de la molécule sont en position spéciale sur le plan de symétrie $y=\frac{1}{4}$, l'atome d'azote se projetant très près de l'atome de chlore. Les autres atomes de carbone (C_1, C'_1, C_2, C'_2) sont en position générale, deux à deux symétriques par rapport à ce plan.

Les calculs ultérieurs n'ayant plus apporté de modifications appréciables dans les diagrammes de densité électronique, les positions atomiques ont été améliorées au moyen de séries 'différence' avec des facteurs de structure calculés par la méthode décrite par Lipson & Pinnock (1955).

Le rapport résiduel final est $R=0,21$ avec $B_x=7,6$ Å² et $B_y=8,4$ Å². Les facteurs B_x et B_y ont été obtenus suivant une méthode déjà indiquée (Rérat, 1960).

2° — Projection suivant l'axe a (9,84 Å)

La cote ($z=0,03$) de l'atome de chlore a été fournie par le diagramme de Patterson. La série de Fourier-Bragg calculée avec les signes de la contribution de l'atome de chlore montre que le plan moyen de la molécule de pipéridine est sensiblement perpendiculaire à l'axe c et passe près de l'atome de chlore. La Fig. 4 représente le diagramme effectué avec les signes correspondant aux coordonnées du Tableau 1.

Tableau 1. Paramètres atomiques

	x	y	z	B (Å ²)
Cl	0,1735	0,2500	0,0362	4,2
N	0,1334	0,2500	0,4558	4,2
C_1	0,1950	0,1239	0,5331	5,5
C_2	0,3470	0,1252	0,5085	6,8
C_3	0,4140	0,2500	0,5842	7,4

3° — Projection suivant l'axe b (9,86 Å)

Cette projection a été utilisée afin de préciser les cotes z_j des atomes de la molécule de pipéridine qui, dans la précédente, se trouvent assemblés en amas où il est difficile de trouver leurs positions respectives.

Le premier calcul de facteurs de structure a été effectué en plaçant une molécule de pipéridine de forme plane dans le plan $z=0,030$, avec les abscisses fournies par la projection suivant l'axe c .

Le diagramme de densité électronique final (Fig. 5) a été ainsi obtenu par approximations successives. La projection commune des atomes de carbone C_1 et C'_1 (symétriques par rapport au plan $y=\frac{1}{4}$) et la projection de l'atome d'azote sont voisines de celle de l'atome de chlore et il est difficile de préciser leurs positions. Ce diagramme met en évidence le profil 'en chaise' de la molécule.

L'accord entre facteurs de structure observés et calculés a été ensuite amélioré par des séries 'différence'.

Le rapport résiduel final est $R=0,26$ avec $B_x=3,4$ Å² et $B_z=0,8$ Å².

Il existe des différences appréciables entre les facteurs de température des atomes. L'abaissement du rapport résiduel n'a pu en effet être réalisé qu'en utilisant pour les atomes de carbone C_1 et C_2 des facteurs de structure atomiques corrigés par un facteur de température $\exp(-0,25/d^2)$. Ces résultats ont pu être confirmés et complétés par l'étude tridimensionnelle.

4° — Etude tridimensionnelle

L'affinement des positions atomiques a été réalisé par la méthode des moindres carrés appliquée aux 681 réflexions observées. Les calculs ont été effectués au moyen d'un ordinateur IBM 704 en utilisant le programme établi par Friedlander, Love & Sayre (1955).

La valeur finale du rapport résiduel est $R=0,26$. Les paramètres atomiques correspondants sont donnés dans le Tableau 1 et les facteurs de structure calculés et observés dans le Tableau 2. On remarque que l'on

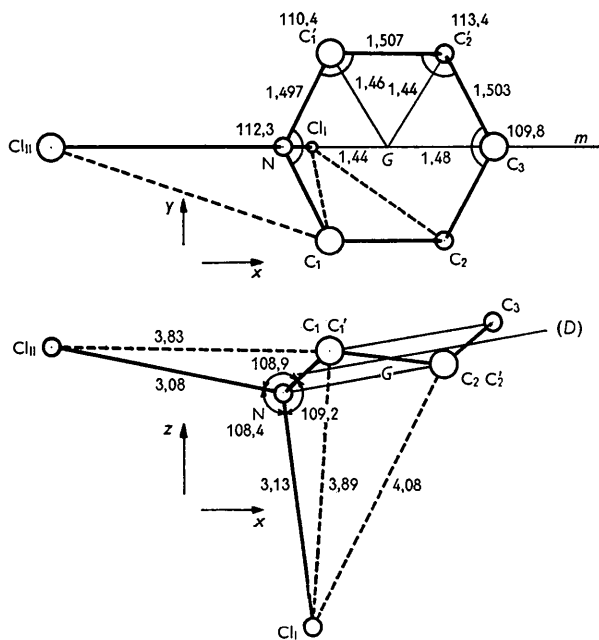


Fig. 6. Molécule de chlorhydrate de pipéridine. (Distances en Ångströms, angles en degrés).

En haut: projection suivant l'axe c .
En bas: projection suivant l'axe b .

lographique, la molécule étant traversée par le plan de symétrie $y = \frac{1}{4}$.

On peut définir un plan moyen de la molécule de pipéridine: ce plan est perpendiculaire au plan de symétrie et passe par le barycentre G de la molécule

considérée comme formée d'atomes identiques. La normale à ce plan a été choisie de façon à coïncider avec la bissectrice des normales aux plans $C_1C_1'C_3$ et NC_2C_2' . L'intersection avec le plan $y = \frac{1}{4}$ a pour équation

$$z = 0,1805x + 3,3690 \quad (D)$$

l'unité de longueur étant prise égale à l'Ångström.

Cette droite diffère très peu de celle obtenue par la méthode des moindres carrés. Elle fait un angle de $10,2^\circ$ avec l'axe Ox . Les distances des atomes au plan moyen sont les suivantes:

$$N: 0,229, C_1: 0,226, C_2: 0,219, C_3: 0,215 \text{ \AA}.$$

Leur moyenne arithmétique donne pour demi-épaisseur de la molécule: $e/2 = 0,222 \text{ \AA}$. L'écart entre les deux valeurs extrêmes est de $0,014 \text{ \AA}$. Pour des angles tétraédrique ($109,5^\circ$) et une longueur de liaison de $1,502 \text{ \AA} = \frac{1}{3}(1,497 + 1,507 + 1,503) \text{ \AA}$ on calcule une demi-épaisseur de $0,251 \text{ \AA}$ dépassant les quatre valeurs précédentes de plus de $0,02 \text{ \AA}$. Cet aplatissement de la molécule, provenant d'une augmentation moyenne des angles valentiels de $2,0^\circ$, semble difficilement imputable à une erreur par défaut sur le paramètre c (il correspondrait en effet à une erreur de $0,3 \text{ \AA}$).

L'ensemble de ces résultats montre que, malgré la présence de l'atome d'azote dans le cycle, la symétrie du groupe $\bar{3}m (D_{3d})$ correspondant à une structure 'en chaise' parfaitement régulière et supérieure à la symétrie prévue $m(C_s)$, est presque réalisée.

(2) *Liaisons 'hydrogène'*. Les longueurs des liaisons N-H-Cl, ($3,08$ et $3,13 \text{ \AA}$) s'accordent avec les distances

Tableau 2 (cont.)

$h \backslash k$	0	1	2	3	4	5	6
0	-2,3 5,0	-7,4 9,9	3,1 6,4	3,0 4,5	-3,7 4,5	-2,6 3,8	2,1 2,2
1	-2,3 4,0	-3,2 4,9	1,4 1,5	2,3 3,0	-0,4 1,3	-1,7 1,9	
2	0,7 1,5	5,5 7,7	-0,9 1,1	-2,5 3,4	1,0 1,0	2,1 3,0	
3	3,9 5,3	6,5 10,1	-2,4 3,8	-4,2 6,6	1,0 2,2	3,4 6,1	-1,6 2,3
4	0,7 0,0						$l=8$
5	-1,0 1,8						

$h \backslash k$	0	1	2
0			
1	-3,2 4,9	1,4 1,9	4,4 2,3
2	-3,5 5,0	0,2 0,6	3,7 4,7
3	-0,7 1,2		

$l=9$

déjà observées dans d'autres chlorhydrates d'amines (Donohue, 1952) et sont nettement inférieures à la somme des rayons de van der Waals (1,5 + 1,8 = 3,3 Å).

Les liaisons N-Cl_I, N-Cl_{II}, N-C₁ et N-C₁' forment avec une bonne précision les angles du tétraèdre régulier autour de l'atome d'azote :

$$\begin{aligned} \text{Cl}_I\text{-N-Cl}_{II} &= 108,4^\circ, \quad \text{C}_1\text{-N-Cl}_{II} = 108,9^\circ, \\ \text{C}_1\text{-N-Cl}_I &= 109,2^\circ, \quad \text{C}_1\text{-N-C}_1' = 112,3^\circ. \end{aligned}$$

Ces résultats sont en faveur de la présence de liaisons 'hydrogène' N-H-Cl.

2° — Chaînes de molécules de chlorhydrate parallèles à l'axe *c* (Fig. 6 et 7)

Deux des valences de l'atome d'azote étant saturées par des atomes d'hydrogène, l'ion chlore vient se fixer

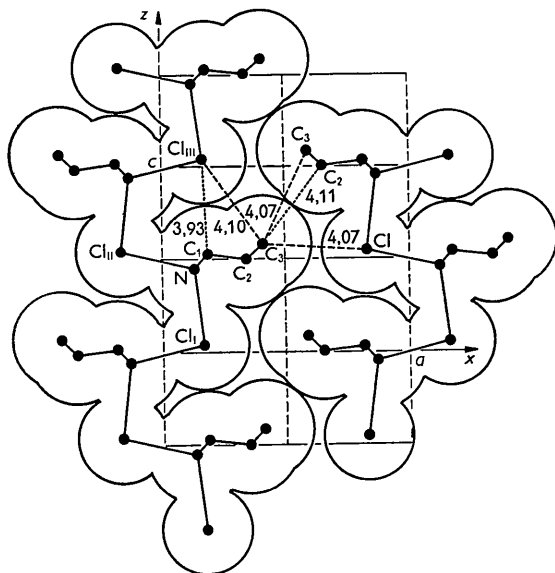


Fig. 7. Molécules du plan $y = \frac{1}{4}$. (Distances en Angströms). Les atomes de chlore et d'azote forment des chaînes Cl-N-Cl-N... parallèles à l'axe *c* et les molécules de pipéridine alternent de part et d'autre de ces chaînes.

En traits interrompus: liaisons de van der Waals contenues dans le plan $y = \frac{1}{4}$.

En traits pointillés: liaisons de van der Waals non contenues dans ce plan.

sur l'un de ces atomes pour former une liaison hydrogène. L'autre forme une liaison 'hydrogène' avec un ion chlore fixé sur une molécule voisine. Il en résulte une polymérisation de la molécule de chlorhydrate qui aboutit à la formation de chaînes indéfinies de liaisons N-H-Cl. Ces chaînes en forme de lignes brisées sont contenues dans le plan de symétrie $y = \frac{1}{4}$ et leur direction générale est parallèle à l'axe *c*. Cette disposition explique pourquoi l'allongement du cristal a lieu suivant l'axe *c*.

Les parties organiques des molécules se trouvent fixées par leur atome d'azote et alternent le long d'une chaîne en des points équidistants ($c/2$) ce qui fait apparaître un plan de symétrie avec glissement tra-

versant la chaîne suivant sa longueur et perpendiculaire à son plan de symétrie. Le point de fixation (l'atome d'azote) subit une agitation thermique relativement peu intense; plus on s'éloigne de ce point dans la molécule, plus l'agitation thermique devient intense comme le montrent les valeurs des coefficients *B* des atomes (Tableau 1). Chaque molécule paraît être animée d'un mouvement d'oscillation autour de l'atome d'azote. Pour en donner confirmation, il faudrait montrer que les mouvements les plus amples des atomes *X* ($X = \text{C}_1, \text{C}_2$ ou C_3) se font dans un plan perpendiculaire à la direction *NX*, en calculant des facteurs de température où il serait tenu compte de cette anisotropie.

Quant à la disposition des molécules dans la chaîne, elle réalise un empilement compact: la ligne brisée N-Cl-N-Cl... présente des angles NClN aussi petits que possible. En effet, on peut considérer une molécule de pipéridine et les deux atomes de chlore liés à son atome d'azote comme formant un ensemble rigide (Fig. 6: les atomes Cl_I et Cl_{II} sont respectivement à 3,89 et 3,83 Å et donc au contact des atomes de carbone C₁ et C₁'); si l'on utilise alors comme charnière l'atome de chlore commun à deux molécules (Fig. 7: Cl_{II}) on voit qu'il n'est pas possible d'approcher davantage une molécule de pipéridine de l'atome de chlore (Cl_{III}) fixé sur l'autre (Cl_{III}-C₁ = 3,93 Å; Cl_{III}-C₃ = 4,10 Å).

3° — Juxtaposition des chaînes dans le plan $y = \frac{1}{4}$ (Fig. 7)

Les chaînes parallèles à *c* se juxtaposent dans le plan $y = \frac{1}{4}$. Les molécules d'une chaîne forment des saillies de part et d'autre de celle-ci et correspondent aux espaces laissés libres entre les molécules des chaînes voisines.

Dans les couches ainsi formées les molécules de pipéridine se trouvent aux nœuds d'un réseau de rectangles approximativement centrés.

D'une chaîne à l'autre les liaisons sont faibles. Les distances qui séparent l'atome de carbone C₃ de ses plus proches voisins ont en effet:

$$\text{C}_3\text{-Cl} = 4,07, \quad \text{C}_3\text{-C}_2 = 4,11, \quad \text{C}_3\text{-C}_3 = 4,07 \text{ Å}.$$

C'est ce qui peut expliquer l'agitation thermique relativement intense de cet atome.

4° — Empilement des couches dans la direction de l'axe *b* (Fig. 8)

D'une couche à l'autre une chaîne se déduit de la précédente par l'opération d'axes binaires hélicoïdaux parallèles à l'axe *b* situés de telle sorte que chaque molécule de pipéridine se trouve au contact d'un atome de chlore (Cl-C₁ = 3,73 Å). La direction de cette liaison est presque parallèle à l'axe *b*. La cohésion entre deux couches consécutives paraît être surtout réalisée par des forces de type ionique: en effet, d'une part les atomes de chlore (négatifs) et d'azote (positifs)

se font vis-à-vis, d'autre part les distances d'une molécule aux trois molécules qui l'encadrent dans la chaîne lui faisant face dans la couche voisine sont toutes supérieures à 4 Å ($C_1-C_1=4,03, 4,58$ et $4,85$ Å;

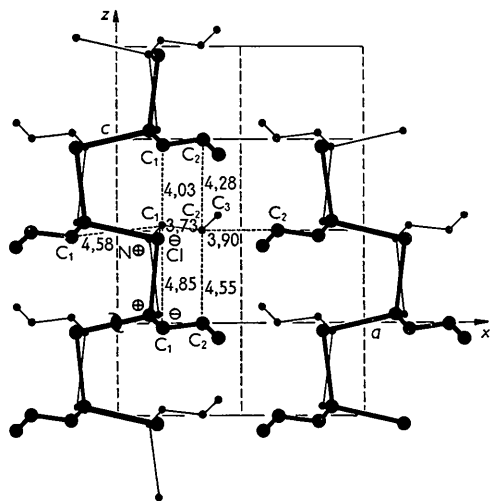


Fig. 8. Dispositions relatives des molécules des couches $y = \frac{1}{4}$ (traits fins) et $y = \frac{3}{4}$ (traits épais).

Après l'opération des axes binaires hélicoïdaux, les ions N^+ et Cl^- viennent se superposer les uns aux autres. Les molécules de pipéridine d'une couche correspondent alors aux intervalles laissés libres entre les molécules de l'autre.

$C_2-C_2=4,28$ et $4,55$ Å). Cependant il s'établit une liaison de van der Waals ($C_2-C_2=3,90$ Å) avec une quatrième molécule de cette couche située au même niveau dans la chaîne suivante le long de l'axe a .

La disposition est donc telle qu'une molécule de pipéridine vient se loger dans une cavité située entre quatre molécules et au fond de laquelle se trouve un atome de chlore.

Comme on le voit encore dans la Fig. 8, on peut également considérer que les chaînes forment des couches perpendiculaires à l'axe a en se juxtaposant dans le plan $x=0$. Dans ce cas la disposition des molécules de pipéridine est analogue: elles font saillie de part et d'autre de ces couches et chacune vient se loger dans une cavité de la couche suivante comprise entre quatre molécules et au fond de laquelle se trouve un atome de chlore. Ces saillies et ces cavités sont plus marquées que les précédentes ce qui explique que le cristal s'allonge davantage dans la direction de l'axe a que dans celle de l'axe b .

References

- DONOHUE, J. (1952). *J. Phys. Chem.* **56**, 502.
 ELLER, G. von (1955). *Bull. Soc. Franc. Minér.* **78**, 157.
 FRIEDLANDER, P. H., LOVE, W. & SAYRE, D. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 732.
 GAY, R. (1954). *Bull. soc. franç. minér. Crist.* **77**, 1330.
 LIPSON, H. & PINNOCK P. R. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 172.
 RÉRAT, C. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 63.

Acta Cryst. (1960). **13**, 80

The Crystal and Molecular Structure of Pyrimidine

BY P. J. WHEATLEY

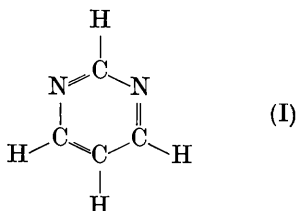
Monsanto Research S.A., Binzstrasse 39, Zurich 3/45, Switzerland

(Received 25 May 1959)

The crystal structure of pyrimidine has been determined by a three-dimensional least-squares analysis. The crystals are orthorhombic, $Pna2_1$, with four molecules in the unit cell. No molecular symmetry is required, and there seems to be a slight but significant departure from the expected mm symmetry. The bond lengths obtained from the X-ray analysis have been corrected for the effects of thermal motion which is very important in these simple cyclic molecules. The final R factor is 8.7%.

Experimental

Pyrimidine (I) melts at 21 °C. and, like the other azines, volatilizes



very readily. The crystals used to obtain the X-ray diffraction intensities were grown from the melt in thin-walled Lindemann-glass capillaries of 0.25 mm. internal diameter. The exposures were taken at -2 °C. in a cold-room. $Cu K\alpha$ radiation and the multiple-film technique were used to take Weissenberg photographs round [100] and [101]. Three layer lines were recorded round [100] and seven round [101]. The relative intensities of the reflexions were estimated visually by comparison with a standard scale obtained from the same crystals, and the different sets of photographs