

## Structure Cristalline du Chlorhydrate de Pyridine

PAR C. RÉRAT

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

(Reçu le 20 juillet 1961)

Pyridine hydrochloride,  $C_5H_5N \cdot HCl$ , belongs to the space group  $P2_1/m$ , with the following unit cell:

$$a = 7.63 \pm 0.01, \quad b = 8.12 \pm 0.02, \quad c = 4.80 \pm 0.02 \text{ \AA}; \quad \beta = 90 \pm 1^\circ; \quad \text{and } Z = 2.$$

The structure has been obtained from electron-density projections along the  $c$  and  $a$  axes. The atomic coordinates have been refined by least squares applied to the 372 reflexions observed with  $Cu K\alpha$  radiation. The chlorine and nitrogen atoms and one of the carbon atoms ( $C_3$ ) are on the mirror plane. Four carbon atoms ( $C_1, C_1', C_2, C_2'$ ) are in one general position. The measure of the N-C distance is 1.32 Å.

### Introduction

La structure de la molécule de pyridine a déjà été étudiée au moyen de la diffraction électronique (Schomaker & Pauling, 1939; Almenningen, Bastiansen & Hansen, 1955) et au moyen des ondes hertziennes (Bak, Hansen & Rastrup-Andersen, 1954). Les résultats ne sont pas concordants en ce qui concerne la liaison N-C: d'après les premiers, sa longueur est égale, aux erreurs d'expérience près, à celle des liaisons C-C (1,39 Å); d'après les seconds, elle est sensiblement plus courte (1,34 Å).

Nous avons repris ces mesures en faisant l'étude radiocristallographique du chlorhydrate.

### Étude cristallographique préliminaire

Lorsqu'ils sont bien cristallisés, les cristaux de chlorhydrate de pyridine ont la forme de tablettes rectangulaires. On les obtient habituellement par refroidissement lent de leur solution hydroalcoolique. Ils sont très hygroscopiques, et pour les étudier il a été nécessaire de les placer à l'intérieur de tubes capillaires en verre de Lindemann, scellés à la paraffine aux deux extrémités. Leur symétrie est monoclinique.

Les dimensions de la maille ont été mesurées à partir des diagrammes de Weissenberg des strates  $hk0$  et  $h0l$  en utilisant le rayonnement filtré d'un tube à anticathode de cuivre ( $K\alpha$ ,  $\lambda = 1,540$  Å).

Les réflexions d'ordre élevé sur les plans (100), (010) et (001) donnent:

$$\begin{aligned} d_{100} &= 7,63 \pm 0,01 \text{ \AA}, \\ d_{010} &= 8,12 \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ d_{001} &= 4,80 \pm 0,02 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

D'autre part la mesure, sur le diagramme de la strate  $h0l$ , de la distance des rangées [100] et [001] dans la direction de l'axe de la chambre, donne:

$$\beta = 90 \pm 1^\circ.$$

Le volume de la maille est de 295,5 Å<sup>3</sup>.

La valeur de la densité mesurée ( $D_m = 1,30 \pm 0,02$  g.cm.<sup>-3</sup>) est en accord avec la valeur théorique ( $D_x = 1,30 \pm 0,01$  g.cm.<sup>-3</sup>) calculée pour une maille contenant deux molécules.

Le réseau réciproque, dans son ensemble, a été étudié au moyen de diagrammes de Weissenberg effectués en équinclinaison. Les extinctions systématiques sont celles des groupes  $P2_1$  et  $P2_1/m$ . On peut dès lors supposer que les deux molécules sont, soit en position générale dans le groupe  $P2_1$ , soit en position spéciale dans le groupe  $P2_1/m$ .

### Détermination de la structure

#### 1° Techniques expérimentales

Les intensités des réflexions ont été mesurées sur les diagrammes de Weissenberg (méthode des films multiples) par comparaison visuelle avec une échelle de taches de diffraction d'intensités connues. Deux séries de diagrammes ont été obtenues en faisant tourner le cristal successivement autour des axes  $c$  (axe d'allongement) et  $b$ . Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été appliquées au moyen des abaques de Cochran (1948). Les cristaux étant très hygroscopiques et très fragiles, il n'a pas été possible de choisir convenablement la forme et les dimensions de ceux qui ont été soumis à l'analyse. La qualité des diagrammes, bien que médiocre, a paru néanmoins suffisante pour justifier l'étude de la structure sans autres précautions et en particulier sans effectuer de corrections d'absorption.

La mesure des intensités a porté sur les strates d'indice  $l \leq 3$  (angle d'équinclinaison  $\varphi < 41^\circ$ ) dans la première série de diagrammes et  $k \leq 7$  ( $\varphi < 49^\circ$ ) dans la seconde.

Par suite de la valeur élevée des facteurs de température atomiques (coefficient  $B$  moyen voisin de 8 Å<sup>2</sup>), aux nœuds du réseau réciproque situés à l'ex-

térieur d'une sphère occupant environ 50% de l'espace explorable avec le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre, il ne correspond aucune réflexion d'intensité appréciable. Il en résulte que le nombre de réflexions indépendantes observées n'est que de 372, extinctions fortuites comprises. L'angle de Bragg maximum correspondant est d'environ  $53^\circ$  ( $\sin \theta_M = 0,80$ ). Pour les réflexions observées sur les deux séries de diagrammes (57% des réflexions) la moyenne des deux mesures a été adoptée comme valeur expérimentale dans les calculs.

L'ajustement sur une même échelle des mesures d'intensités des 14 strates analysées a été effectué au moyen d'une méthode de moindres carrés, proposée par Rollett & Sparks (1960), dont le principe est le suivant: appelant  $\chi_i$ ,  $\lambda_j$  les facteurs d'échelle des strates  $hij$  et  $hkj$  ( $i, j = 0, 1, 2, \dots$ ) et  $(hkl)_\chi$ ,  $(hkl)_\lambda$  les mesures des modules des facteurs de structure observés dans ces deux séries de diagrammes (séries  $\chi$  et  $\lambda$ ), on cherche les valeurs de  $\chi_i$  et  $\lambda_j$  qui rendent minimum l'expression:

$$\sum_i \sum_j \left\{ \sum_h [\chi_i \cdot (hij)_\chi - \lambda_j \cdot (hij)_\lambda]^2 \right\}.$$

La résolution du système d'équations linéaires homogènes auquel aboutit l'application de cette méthode a été confiée à un ordinateur électronique (Institut Blaise Pascal).

## 2° Détermination proprement dite

La structure a d'abord été déterminée à partir de ses projections suivant les trois axes cristallographiques  $c$ ,  $a$ ,  $b$ , puis les positions atomiques ont été affinées par la méthode des moindres carrés appliquée à toutes les réflexions observées.

Les calculs de séries de Fourier ont été effectués au moyen du photosommateur de von Eller (1955). Dans l'espace à deux dimensions, les facteurs de structure ont été calculés à l'aide d'une machine de bureau imprimante, en développant les cosinus en sommes de produits de cosinus ou de sinus, les produits étant donnés par les *Tables Internationales de Radio-cristallographie* (1959).

1) *Projection suivant l'axe c* (4,80 Å). L'interprétation de la projection du diagramme de Patterson sur le plan (001) a permis de déterminer la position de l'atome de chlore.

Le diagramme de densité électronique correspondant a été ensuite calculé en supposant le groupe spatial centrosymétrique ( $P2_1/m$ ) et en donnant à chaque facteur de structure le signe de la contribution trigonométrique de l'atome de chlore. L'apparition assez nette sur ce diagramme, du noyau pyridinique, a confirmé l'hypothèse précédente.

Les atomes de chlore et d'azote, et un atome de carbone ( $C_3$ ), sont sur le plan de symétrie. 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.

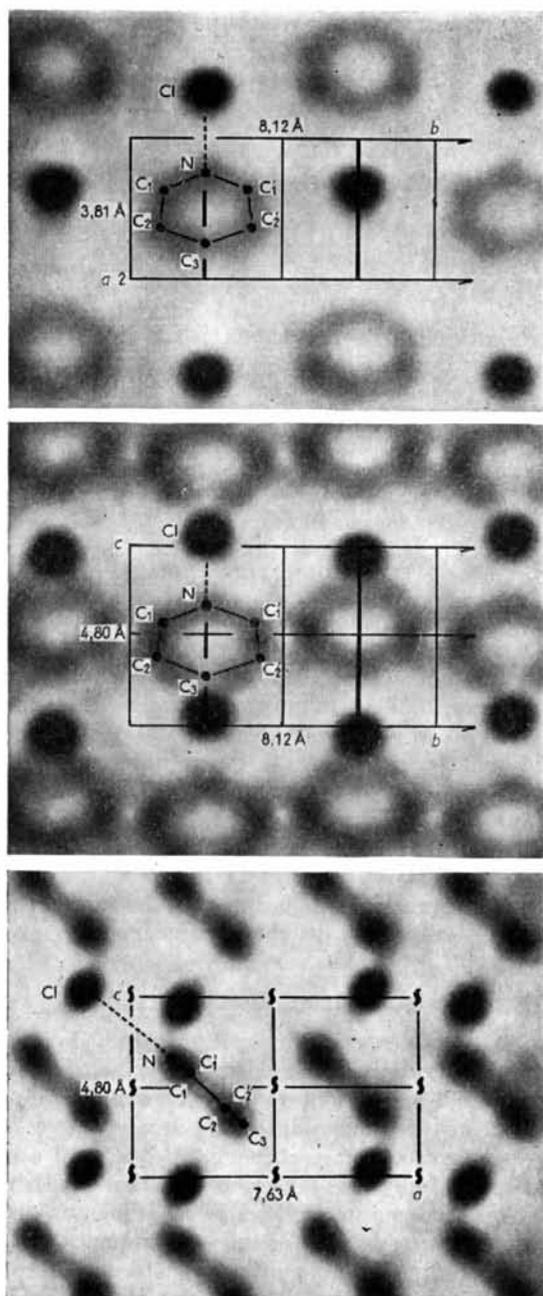


Fig. 1, 2, 3. Projections de la densité électronique suivant les axes  $c$  (Fig. 1),  $b$  (Fig. 2) et  $a$  (Fig. 3).

Le calcul de la densité électronique utilisant les signes des facteurs de structure calculés à partir de ces positions atomiques fait très bien apparaître les atomes de la molécule de pyridine en des positions sensiblement identiques. La Fig. 1 représente le calcul définitif.

2) *Projection suivant l'axe a* (7,63 Å). L'étude a été conduite de façon tout à fait analogue. Les molécules de pyridine sont apparues très nettement sur les diagrammes de densité électronique (Fig. 2). L'accord



Table 2 (cont.)

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

$h$	$k$	0	1
-4			1,3 0,9
-3			1,7 2,5
-2		-2,4 0,0	0,8 1,1
-1		-2,3 0,0	-1,5 1,1
0		0,6 0,0	-2,9 3,8
1		2,5 0,0	-1,1 3,2
2		1,2 0,0	1,2 1,5
3			2,5 3,0

tions atomiques a été réalisé par la méthode des moindres carrés appliquée aux 372 réflexions observées.

Les calculs ont été effectués en 4 cycles, au moyen d'un ordinateur IBM 704, en utilisant le programme établi par Friedlander, Love & Sayre (1955).

Le facteur résiduel a pour valeur finale  $R=0,26$ .

Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1, et les facteurs de structure calculés et observés, dans le Tableau 2.

Le coefficient  $B$  moyen des facteurs de température atomiques est particulièrement élevé ( $8 \text{ \AA}^2$ ).

### Description de la structure

1° *Molécule de chlorhydrate de pyridine* (Fig. 4)

1) *Liaisons covalentes*. Les distances interatomiques et les angles valentiels du noyau pyridinique ont les valeurs suivantes:

$$\begin{aligned} \text{N}-\text{C}_1 &= 1,32; \text{C}_1-\text{C}_2 = 1,42; \text{C}_2-\text{C}_3 = 1,40 \text{ \AA}; \\ \text{C}'_1-\text{N}-\text{C}_1 &= 128^\circ; \text{N}-\text{C}_1-\text{C}_2 = 118^\circ; \\ \text{C}_1-\text{C}_2-\text{C}_3 &= 115^\circ; \text{C}_2-\text{C}_3-\text{C}'_3 = 125^\circ. \end{aligned}$$

En ce qui concerne les longueurs des liaisons, ces résultats s'accordent mieux avec ceux des spectres d'ondes hertziennes (écart maximum:  $0,03 \text{ \AA}$ ) qu'avec ceux de la diffraction électronique (écart maximum:  $0,05 \text{ \AA}$ ):

	N-C <sub>1</sub> ( $\text{\AA}$ )	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> ( $\text{\AA}$ )	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> ( $\text{\AA}$ )	Références
Ondes hertziennes	1,34	1,39	1,40	(1)
Diffraction électronique	1,37	1,39	1,39	(2)

(1) Bak, Hansen & Rastrup-Andersen (1954).

(2) Schomaker & Pauling (1939); Almenningen, Bastiansen & Hansen (1955).

Ils se rapprochent davantage aussi des longueurs théoriques prévues à partir des rayons atomiques covalents.

On peut en conclure que la liaison N-C est sensiblement plus courte que les liaisons C-C.

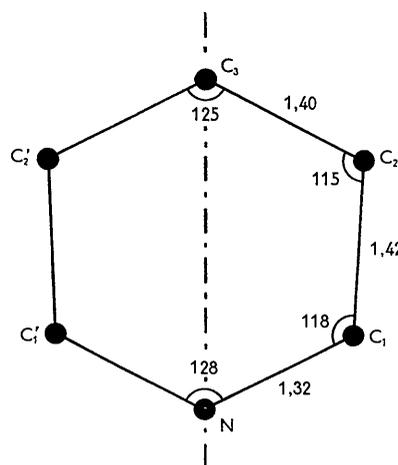


Fig. 4. Distances interatomiques (en Ångströms) et angles valentiels (en degrés) dans le noyau pyridinique.

Quant aux angles valentiels, ils sont assez différents de ceux de l'hexagone plan régulier. En particulier l'angle  $\text{C}'_1-\text{N}-\text{C}_1$  est très supérieur à  $120^\circ$  alors que les méthodes précédentes donnent au contraire (pour la pyridine base) une valeur inférieure à  $120^\circ$ . Ce résultat est cependant en accord avec ceux qui ont été obtenus pour d'autres dérivés de la pyridine. Par exemple dans le bichlorhydrate d'isoniazide,  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CONHNH}_2$ ,  $2 \text{ HCl}$ , où le noyau se trouve à l'état d'ion pyridinium, cet angle est de  $122^\circ$  (Kupfer, 1961). De même, dans le bichlorhydrate de 3-picolyamine, on trouve un angle de  $125^\circ$  (Genet, communication privée).

Le noyau pyridinique doit posséder deux plans de symétrie (groupe de symétrie  $mm$ ): le premier est le plan du noyau, le second lui est perpendiculaire et passe par les atomes d'azote et de carbone  $\text{C}_3$ . C'est bien à cette conclusion qu'aboutit l'étude cristallographique: le noyau est approximativement plan et se trouve d'autre part traversé par le plan de symétrie  $y = \frac{1}{4}$ .

Le plan moyen du noyau a été déterminé par la

méthode des moindres carrés. Son intersection avec le plan  $y = \frac{1}{4}$  a pour équation:

$$z = -0,9939x + 4,207, \quad (D)$$

l'Ångström étant pris pour unité de longueur.

Les distances des atomes à ce plan sont les suivantes:

N: -0,018; C<sub>1</sub>: 0,033; C<sub>2</sub>: -0,039; C<sub>3</sub>: 0,024 Å.

Leur moyenne quadratique est égale à 0,03 Å. Si l'on admet que le noyau pyridinique est rigoureusement plan, ces distances correspondent à des erreurs du même ordre de grandeur sur les positions atomiques. De ces erreurs, on peut déduire une erreur quadratique moyenne de 0,04 Å sur les distances interatomiques. Cette valeur importante résulte probablement de l'étude expérimentale incomplète de l'espace réciproque. On peut considérer cependant que la différence de longueur entre les liaisons N-C et C-C reste significative.

2) *Liaison NH...Cl* (Fig. 5). Dans le sel chlorhydrique de pyridine, l'ion H<sup>+</sup> vient se fixer sur l'atome d'azote par une liaison covalente, grâce à la mise en commun des deux électrons libres de l'atome d'azote (liaison dative). La charge positive passe sur ce dernier. On peut donc admettre que la liaison N-H est dans le plan des deux liaisons N-C, et fait avec elles un angle de 120°.

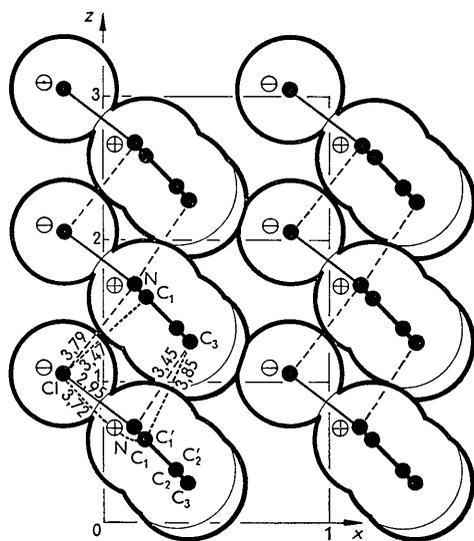


Fig. 5. Molécules du plan  $y = \frac{1}{4}$  (les distances sont exprimées en Ångströms).

La liaison NH...Cl a une longueur (2,95 Å) voisine de celles que l'on observe dans d'autres chlorhydrates d'amines (Donohue, 1952) et nettement inférieure à la somme des rayons de van der Waals (1,5 + 1,8 = 3,3 Å).

L'atome de chlore est à 0,14 Å du plan de la molécule de pyridine; il se trouve donc approximativement sur le prolongement présumé de la liaison N-H. Il en

résulte que les liaisons NH...Cl, N-C<sub>1</sub> et N-C<sub>1</sub>' forment entre elles approximativement des angles de 120°:

$$\text{Cl-N-C}_1 = \text{Cl-N-C}'_1 = 115,2^\circ.$$

On peut donc supposer qu'il existe une liaison 'hydrogène' NH...Cl. Cette liaison est même forte comparée à celles que l'on observe dans les amines primaires ou secondaires de la série aliphatique et dont les longueurs sont presque toutes supérieures à 3,10 Å. On peut tenter d'expliquer le raccourcissement de la liaison NH...Cl de la pyridine en observant que dans cette amine aromatique, les atomes de carbone (C<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>') voisins de l'atome d'azote dans le cycle ont des rayons de van der Waals plus petits (1,7 Å) que des groupements méthyléniques. Ils ne s'opposent pas au rapprochement des atomes de chlore et d'azote car leur distance à l'atome de chlore, Cl...C<sub>1</sub> = 3,72 Å, est supérieure à la distance théorique correspondant à un contact de van der Waals 1,8 + 1,7 = 3,5 Å. Au contraire, dans les amines aliphatiques (pipéridine, Rérat, 1960a; pipérazine, Rérat, 1960b) les distances Cl...C observées (3,8; 3,9; 3,5; 3,6 Å) sont très voisines de la distance théorique (3,8 Å).

## 2° Assemblage des molécules

Les molécules de chlorhydrate de pyridine ont une forme aplatie et s'assemblent en constituant des piles parallèles à l'axe c.

Ces piles s'assemblent elles-mêmes pour former des couches parallèles au plan (100), et le cristal est formé par l'empilement de ces couches.

1) *Empilement des molécules dans la direction de l'axe c* (Fig. 5). Les molécules de chlorhydrate de pyridine sont traversées par les plans de symétrie  $y = \frac{1}{4}$  et  $y = \frac{3}{4}$  perpendiculaires aux plans des noyaux pyridiniques. Elles se placent à plat les unes sur les autres en formant des piles dirigées suivant l'axe c (Cl...N = 3,79; Cl...C<sub>1</sub> = 3,47; N...C<sub>3</sub> = 3,45 Å). Le plan moyen des noyaux pyridiniques fait un angle de 45,2° avec cette direction, de sorte que l'atome de chlore fixé à une molécule se trouve approximativement sur la normale au plan de la molécule suivante passant par l'atome d'azote. La distance entre ces deux atomes est donc aussi courte que possible et révèle probablement une force d'attraction de nature ionique.

2) *Assemblage des piles de molécules en couches parallèles au plan (100)* (Fig. 6). Chaque pile de molécules située dans le plan  $y = \frac{1}{4}$ , est en contact avec deux piles analogues situées dans chacun des plans  $y = \frac{3}{4}$  qui encadrent le précédent. Ces piles se déduisent les unes des autres par l'opération de l'axe binaire hélicoïdal. La position de cet axe est telle que:

1 — les piles successives se trouvent approximativement dans les plans  $x = 0, x = 1$ , etc. ...;

2 — les atomes de chlore (-) et d'azote (+) de deux piles consécutives sont voisins (Cl...N = 4,29 Å)

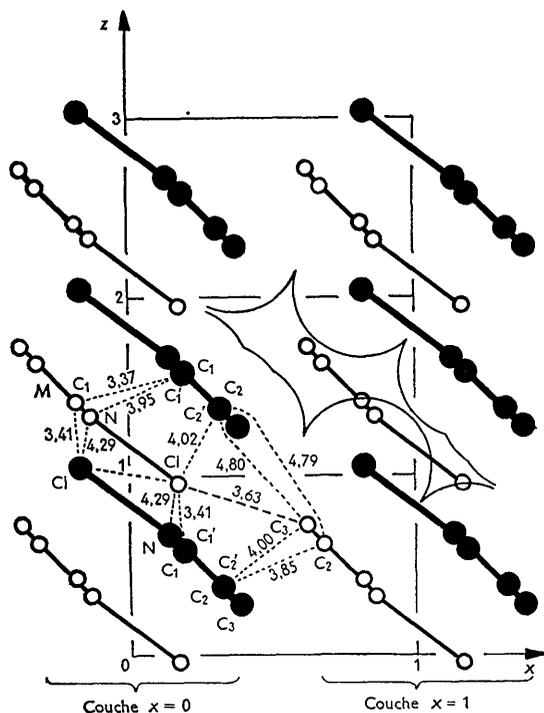


Fig. 6. Assemblage des molécules. En traits épais, molécules du plan  $y = \frac{1}{2}$ ; en traits fins, molécules du plan  $y = \frac{3}{4}$ .

et situés presque dans le même plan:  $x = 0,15$  ( $x_{C1} = 0,1707$ ;  $x_N = 0,1349$ );

3 — chaque molécule (Fig. 6:  $M$ ) est maintenue en contact avec les deux molécules les plus proches de la pile voisine, par l'intermédiaire de son atome de carbone  $C_1$  d'une part ( $C_1 \cdots C_1' = 3,37$ ,  $C_1 \cdots Cl = 3,41$  Å), et de chlore d'autre part ( $Cl \cdots C_1' = 3,41$  Å).

La disposition relative des deux piles voisines s'explique de la façon suivante: l'atome  $C_1$  d'une molécule ( $M$ ) arrive au contact des atomes  $C_1'$  et  $Cl$  de deux molécules de la couche voisine. Il se trouve donc sur un cercle, intersection de deux sphères de rayon 3,4 Å et de centres  $C_1'$  et  $Cl$ . Sa position sur ce cercle est imposée par le fait que la liaison  $NH \cdots Cl$  des molécules des deux piles doivent rester parallèles et que d'autre part l'atome  $Cl$  d'une molécule ( $M$ ) doit venir à 3,4 Å de l'atome  $C_1$  de l'autre.

3) *Empilement des couches dans la direction de l'axe  $a$*  (Fig. 6). Les couches de molécules parallèles au plan (100) se déduisent de celle qui est située dans le plan  $x = 0$  par la translation  $a$  et ses multiples. Elles s'empilent ainsi dans la direction de l'axe  $a$ .

De part et d'autre du plan d'une couche les noyaux pyridiniques forment des saillies. A la surface d'une couche quatre saillies voisines situées aux sommets d'un rectangle délimitent une cavité. L'empilement a lieu de telle façon que les saillies d'une couche viennent s'adapter dans les cavités des deux couches voisines.

Les distances les plus courtes observées entre deux couches consécutives sont:

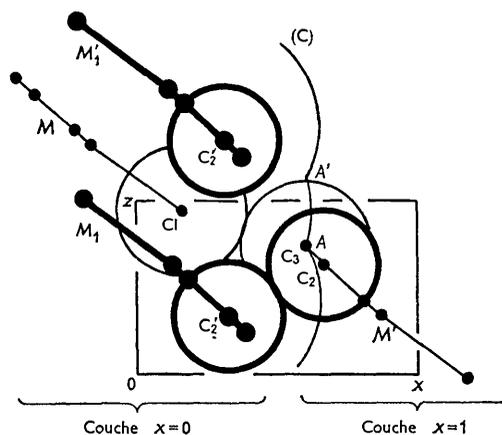


Fig. 7. Contacts de van der Waals entre les couches  $x = 0$  et  $x = 1$ .

En traits épais, atomes  $C_2$  et  $C_2'$  (niveau  $y = \frac{1}{2}$ ); en traits fins, atomes  $Cl$  et  $C_3$  ( $y = \frac{3}{4}$ ).

$Cl \cdots C_3 = 3,63$ ;  $C_2 \cdots C_2' = 3,85$ ;  $C_2 \cdots C_2' = 4,79$  Å.

Les deux distances  $C_2 \cdots C_2'$  sont inégales car les molécules n'occupent pas le centre des cavités où elles viennent se loger. En effet, le fond de chaque cavité, constitué par un atome de chlore (Fig. 6: couche  $x = 0$ , molécule  $M$ ,  $Cl \cdots C_3 = 3,63$  Å), présente une surface convexe et se trouve en réalité subdivisé en deux cavités plus petites dont l'une seulement reçoit la molécule de la couche voisine. C'est ce que montre la Fig. 7. La molécule  $M'$  (niveau  $y = \frac{3}{4}$ ) de la couche  $x = 1$  pénètre dans la cavité que forment les molécules  $M_1$  et  $M_1'$  de la couche  $x = 0$  (niveau  $y = \frac{1}{2}$ ) et les deux molécules qui s'en déduisent par la translation  $b$ . Les cercles représentent deux sections de la structure mettant en évidence les contacts de van der Waals qui s'établissent entre la molécule  $M'$  et les molécules  $M_1$  (traits épais, section effectuée au niveau  $y = \frac{1}{2}$ , atomes  $C_2$  et  $C_2'$ ) et  $M$  (traits fins, niveau  $y = \frac{3}{4}$ , atomes  $C_3$  et  $Cl$ ). Du fait de la position dissymétrique de  $M'$  dans la cavité, il n'y a pas de contact  $M' - M_1'$ , par suite de la trop grande distance séparant les atomes  $C_2$  et  $C_2'$  de ces deux molécules. La forme de la cavité est précisée par la courbe (C) représentant la frontière que l'atome  $C_3$  ne peut dépasser dans le plan  $y = \frac{3}{4}$  lorsqu'on fait glisser la couche  $x = 1$  contre la couche  $x = 0$  considérée comme fixe. Cette courbe est formée de trois arcs de cercles montrant la séparation de la cavité en deux parties  $A$  et  $A'$ . L'arc central ( $AA'$ ) correspond à un contact  $M - M'$  ( $Cl \cdots C_3$ ) entre les deux couches, et les deux arcs extrêmes aux contacts  $M' - M_1$  et  $M' - M_1'$  ( $C_2 \cdots C_2'$ ). L'atome  $C_3$  se trouve au point d'intersection  $A$ . En ce qui concerne les contacts de van der Waals, les cavités  $A$  et  $A'$  sont donc équivalentes, mais la cavité  $A$  correspond à une répartition moins inégale des distances  $C_3 \cdots C_2'$  (Fig. 6:  $C_3 \cdots C_2' = 4,00$ ;  $C_3 \cdots C_2 = 4,80$  Å).

De cette disposition il résulte qu'une molécule de chlorhydrate de pyridine du niveau  $y = \frac{3}{4}$  se projette

sur le plan  $y = \frac{1}{4}$  en une région inoccupée (Fig. 6) et que l'assemblage des piles, dans le plan  $y = \frac{1}{4}$ , n'est pas le plus compact possible (Fig. 5).

### Références

- ALMENNINGEN, A., BASTIANSEN, O. & HANSEN, L. (1955). *Acta Chemica Scandinavica*, **9**, 1306.  
 BAK, B., HANSEN, L. & RASTRUP-ANDERSEN, J. (1954). *J. Chem. Phys.* **22**, 2013.  
 COCHRAN, W. (1948). *J. Sci. Instrum.* **25**, 253.  
 DONOHUE, J. (1952). *J. Phys. Chem.* **56**, 502.  
 ELLER, G. VON (1955). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **78**, 157.  
 FRIEDLANDER, P. H., LOVE, W. & SAYRE, O. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 732.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1959), vol. 2, p. 326. Birmingham: Kynoch Press.  
 KUPFER, D. (1961). Thèse, Faculté de Médecine, Paris.  
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 140. New York: Wiley.  
 RÉRAT, C. (1960a). *Acta Cryst.* **13**, 72.  
 RÉRAT, C. (1960b). *Acta Cryst.* **13**, 459.  
 ROLLETT, J. S. & SPARKS, R. A. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 273.  
 SCHOMAKER, V. & PAULING, L. (1939). *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 1769.

*Acta Cryst.* (1962). **15**, 433

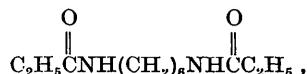
## Refinement of the Structure of N,N'-Hexamethylenebispropionamide

BY L. H. JENSEN

*Department of Anatomy, University of Washington, Seattle, Washington, U.S.A.*

(Received 18 November 1960 and in revised form 11 August 1961)

The structure of N,N'-hexamethylenebispropionamide,



has been refined by three-dimensional  $\Delta F$  syntheses. The following average bond lengths and angles with the indicated standard deviations were determined:

$$\text{C-C}, 1.529 \pm 0.002 \text{ \AA}; \angle \text{C-C-C}, 112.8 \pm 0.7^\circ; \angle \text{H-C-H}, 108.9 \pm 1.2^\circ.$$

Electron densities at the H atom sites range from 0.32–0.42 e.Å<sup>-3</sup>, average 0.38 e.Å<sup>-3</sup>.

There is pronounced thermal anisotropy with the direction of maximum vibration almost perpendicular to the plane of the molecule. It was not possible to determine with certainty what part of the thermal anisotropy is due to rotary oscillation about the long axis of the molecule; it is not large but, if present and corrected for, would increase slightly the average C–C bond length and decrease the average C–C–C bond angle.

### Introduction

The determination of the crystal structure of N,N'-hexamethylenebispropionamide (Fig. 1) has been reported by Jensen, Krimm, Parrish & Wood (1957). The work originally was undertaken primarily to ascertain the direction of the bonds in the peptide group. Along with polarized infra-red spectroscopic studies, this information permits the location of the transition moments with respect to the bond directions.

Refinement of the two-dimensional data was carried to the point where standard deviations in the bond lengths could be expected to lie in the range 0.01–0.02 Å. All the C–C bond lengths in the chain were appreciably shorter than the bond length in diamond, 1.544 Å, and the five C–C bonds in the chain averaged almost 0.03 Å less than this value. The present work was carried out to determine more accurate bond

lengths and to study the electron density in the crystal in greater detail, particularly the electronic anisotropy due to thermal motion and the electron density due to hydrogen atoms.

### Experimental

The unit-cell parameters used were the same as reported earlier:

$$a = 18.60, b = 4.96, c = 7.49 \text{ \AA}; \beta = 97^\circ 15' \\ \text{(based on Cu } K\alpha, \lambda = 1.5418 \text{ \AA)}.$$

The space group is  $P2_1/a$  with two molecules per unit cell.

An ordinary histological microtome fitted with a razor blade was used to cut a cylindrical crystal about 0.15 mm. in diameter, cylinder axis coincident with  $b$ . Zero and upper level unidimensionally integrated