

two, symmetry-equivalent, very short hydrogen bonds [ $d_{O...O} = 2.449$  (3) Å]. This distance is shorter than the corresponding distance in such neutral dicarboxylic acids as the SCMC sulfone (Hubbard, Mighell, Staffa, Zervos & Konopelski, 1976) and glutamic acid (neutron diffraction study by Lehmann, Koetzle & Hamilton, 1972) in which the O...O distances are 2.504 (5) and 2.519 (2) Å respectively.

The two C-O distances in the C(5) carboxyl of the SCMC sulfoxide are 1.284 (4) and 1.226 (3) Å, the first slightly shorter than and the second slightly longer than expected for a protonated carboxyl group. For example in the glutamic acid zwitterion the C(5) carboxyl is protonated and these distances are 1.312 (2) (C-OH) and 1.219 (2) Å (C=O). Similarly, in SCMC sulfone the C(5) carboxyl was protonated [ $d_{C-O} = 1.316$  (5) and 1.218 (6) Å]. The more nearly equal C-O distances in SCMC sulfoxide (2R:4R) are indicative of a change from a fully protonated carboxyl group. This hypothesis is further supported by the least-squares position for the H atom in the very short [O...O] hydrogen bond. The H atom unexpectedly refines to a position slightly nearer O(2) (4σ from the O...O midpoint) of the cysteine carboxyl group. The above observations seem to indicate that the C(5) carboxyl may not be protonated, but rather that the H atom could lie at the center of the O...O bond. This is not unusual for very short hydrogen bonds (Hamilton & Ibers, 1968).

Whether the term zwitterion is appropriate for the title compound depends on the definition of zwitterion. Consider the results of the neutron diffraction study on the monocarboxylic amino acids tyrosine and tyrosine.HCl (Frey, Koetzle, Lehmann & Hamilton, 1973). Tyrosine is considered a zwitterion because the carboxyl group is not protonated, but tyrosine.HCl is not

considered a zwitterion because the carboxyl group is protonated. In the SCMC sulfoxide (2R:4R), if the H is in the middle of the O...O strong hydrogen bond, the carboxyl group in the cysteine moiety would be half-protonated; thus the SCMC sulfoxide molecule could be defined either as a zwitterion or not.

### References

- DESLATTES, R. D. & HENINS, A. (1973). *Phys. Rev. Lett.* **31**, 972-975.  
 FREY, M. N., KOETZLE, T. F., LEHMANN, M. S. & HAMILTON, W. C. (1973). *J. Chem. Phys.* **58**, 2547-2556.  
 GREEN, T. & HATHWAY, D. E. (1975). *Chem. Biol. Interactions*, **11**, 545-562.  
 HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, p. 260. New York: Benjamin.  
 HEFNER, R. E. JR, WATANABE, P. G. & GEHRING, P. J. (1975). *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **246**, 135-148.  
 HUBBARD, C. R. (1973). Program and Abstracts, Amer. Cryst. Assoc. Winter Meeting, Univ. of Florida. Abstract F-11.  
 HUBBARD, C. R., MIGHELL, A. D., STAFFA, J. A., ZERVOS, C. & KONOPELSKI, J. P. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2723-2725.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 KERR, K. A. & ASHMORE, J. P. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2124-2127.  
 LEHMANN, M. S., KOETZLE, T. F. & HAMILTON, W. C. (1972). *J. Cryst. Mol. Struct.* **2**, 225-233.  
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The X-RAY system - version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.  
 THOMAS, R., SHOEMAKER, C. B. & ERIKS, K. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 12-20.  
 YLLNER, S. (1971). *Acta Pharmacol. Toxicol.* **30**, 257-265.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 3135

## Dérivés de l'Amino-2 Diphénylesulfure.

### I. Le Maléate de N-(Diméthylammonio-3 propyl) Amino-2 Chloro-4 Diphénylesulfure

PAR P. MARS AU ET M. COTRAIT

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, associé au CNRS, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

(Reçu le 26 avril 1976, accepté le 18 mai 1976)

**Abstract.**  $(C_{17}H_{22}N_2SCl)^+(C_4O_4H_3)^-$ , monoclinic,  $C2/c$ ,  $Z=8$ ;  $a=36.41$  (1),  $b=5.783$  (3),  $c=21.089$  (8) Å,  $\beta=93.28$  (7)°;  $R=0.074$ ; 3204 observed reflexions. The angle between the two ring planes is 101.3°.

**Introduction.** Cette étude entreprise dans notre laboratoire a pour objet (dans un premier temps) de déterminer la configuration spatiale de molécules dérivés de l'amino-2 diphénylesulfure. Un grand nombre de ces

composés a été synthétisé au Laboratoire de Chimie Organique et Pharmacie Chimique (U.E.R. de Pharmacie) de Lille par D. Bar, M. Debaert et C. Baert. On peut les considérer comme des phénothiazines dans lesquelles le noyau médian serait ouvert au niveau de l'atome d'azote, annihilant ainsi la semi-rigidité de la molécule de phénothiazine. Dans cet ordre d'idée la molécule étudiée dans le présent article, appelée CB7, est l'homologue de la chlorpromazine.

Les paramètres de la maille cristalline ont été obtenus à partir des positions angulaires de 10 réflexions, mesurées au diffractomètre automatique, et affinement par moindres carrés. Les cartes de Fourier, calculées

à partir des 183  $E$  supérieures à 1,5 et affectés des signes donnés par la méthode d'addition symbolique, font apparaître la totalité de molécule. Seul l'anion maléate n'est qu'en partie révélé mais après un premier calcul

Tableau 1. Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique  $B_{1j}$  ( $\times 10^4$ )

	$x$	$y$	$z$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
C(1)	3241 (1)	2447 (9)	2792 (2)	11 (0)	535 (21)	28 (1)	-13 (5)	-1 (1)	-40 (9)
C(2)	3037 (1)	4366 (10)	2585 (2)	13 (1)	547 (24)	33 (1)	-20 (6)	-5 (1)	-28 (10)
C(3)	2751 (1)	5220 (11)	2907 (3)	14 (1)	547 (24)	40 (2)	27 (6)	-6 (2)	-32 (11)
C(4)	2659 (1)	4080 (10)	3448 (3)	11 (0)	628 (26)	43 (2)	27 (6)	3 (1)	-76 (12)
S(5)	2700 (0)	615 (3)	4342 (1)	10 (0)	696 (7)	43 (0)	-24 (2)	14 (0)	-31 (3)
C(6)	3140 (2)	-772 (10)	5366 (3)	16 (1)	481 (23)	48 (2)	-6 (7)	17 (2)	14 (12)
C(7)	3423 (2)	-546 (12)	5826 (3)	21 (1)	616 (29)	42 (2)	42 (8)	7 (2)	55 (13)
C(8)	3639 (2)	1379 (12)	5841 (3)	17 (1)	777 (32)	35 (2)	46 (8)	5 (2)	-21 (12)
C(9)	3571 (2)	3075 (11)	5415 (3)	15 (1)	599 (27)	39 (2)	-29 (7)	11 (2)	-57 (12)
N(10)	3348 (1)	-523 (8)	3590 (2)	11 (0)	530 (18)	36 (1)	5 (4)	12 (1)	9 (8)
C(11)	3150 (1)	1294 (9)	3348 (2)	9 (0)	460 (20)	33 (1)	-8 (5)	0 (1)	-33 (9)
C(12)	2850 (1)	2145 (10)	3679 (2)	10 (0)	559 (24)	36 (1)	-3 (5)	5 (1)	-32 (10)
C(13)	3073 (1)	957 (9)	4922 (2)	11 (0)	486 (21)	35 (1)	8 (5)	17 (1)	-28 (9)
C(14)	3288 (1)	2953 (10)	4944 (2)	13 (1)	497 (22)	35 (1)	1 (6)	12 (1)	-2 (10)
C(15)	3668 (1)	-1542 (9)	3301 (2)	10 (0)	559 (22)	29 (1)	0 (5)	5 (1)	-45 (9)
C(16)	3876 (1)	-3006 (9)	3780 (2)	11 (0)	404 (19)	43 (2)	3 (5)	10 (1)	-27 (9)
C(17)	4051 (1)	-1691 (8)	4339 (2)	10 (0)	424 (18)	28 (1)	9 (5)	8 (1)	25 (8)
N(18)	4391 (1)	-411 (6)	4178 (2)	10 (0)	340 (13)	23 (1)	4 (3)	3 (1)	-1 (6)
C(19)	4499 (1)	1286 (9)	4688 (2)	14 (1)	456 (19)	29 (1)	-9 (5)	1 (1)	-17 (9)
C(20)	4707 (1)	-2090 (9)	4103 (2)	11 (0)	477 (21)	33 (1)	5 (4)	7 (1)	-14 (9)
Cl(21)	3155 (0)	5681 (3)	1889 (1)	19 (0)	705 (8)	37 (0)	-8 (2)	-5 (0)	45 (3)
O(22)	4404 (1)	2763 (6)	3249 (1)	18 (0)	456 (14)	24 (1)	15 (4)	10 (1)	32 (6)
O(23)	4424 (1)	581 (6)	2398 (2)	28 (1)	308 (12)	39 (1)	-7 (4)	25 (1)	-7 (6)
C(24)	4432 (1)	2528 (8)	2674 (2)	14 (1)	352 (16)	27 (1)	8 (5)	10 (1)	19 (8)
C(25)	4478 (2)	4665 (8)	2287 (2)	19 (1)	286 (16)	27 (1)	4 (5)	10 (1)	-9 (7)
C(26)	4513 (1)	4958 (8)	1676 (2)	16 (1)	345 (16)	23 (1)	2 (5)	10 (1)	-4 (7)
C(27)	4547 (1)	3280 (9)	1155 (2)	13 (0)	509 (21)	24 (1)	-13 (5)	4 (1)	-35 (8)
O(28)	4523 (1)	1074 (6)	1287 (2)	24 (1)	404 (13)	33 (1)	-14 (4)	17 (1)	-57 (6)
O(29)	4596 (1)	3977 (7)	624 (1)	23 (1)	657 (18)	21 (1)	-28 (5)	11 (1)	-13 (7)

	$x$	$y$	$z$	$B$		$x$	$y$	$z$	$B$
H(51)	3436 (11)	1548 (72)	2465 (18)	6,5	H(96)	4090 (12)	-3803 (81)	3562 (20)	8,2
H(53)	2644 (11)	6462 (77)	2739 (19)	6,5	H(67)	3886 (9)	-700 (64)	4516 (16)	4,5
H(54)	2483 (10)	4809 (76)	3735 (19)	6,6	H(77)	4123 (11)	-2650 (75)	4693 (19)	5,5
H(56)	2970 (12)	-2050 (85)	5330 (21)	8,6	H(69)	4715 (11)	1935 (74)	4558 (18)	6,7
H(57)	3475 (12)	-1690 (81)	6183 (20)	7,6	H(79)	4332 (11)	1977 (78)	4705 (20)	7,3
H(58)	3826 (12)	1396 (84)	6236 (21)	8,0	H(89)	4511 (11)	392 (83)	5171 (20)	6,9
H(59)	3711 (11)	4260 (78)	5451 (20)	9,7	H(70)	4777 (10)	-2917 (68)	4572 (17)	5,4
H(74)	3235 (12)	4253 (84)	4592 (21)	9,1	H(80)	4610 (14)	-3103 (94)	3614 (23)	12,0
H(60)	3243 (10)	-1439 (72)	3905 (18)	5,9	H(90)	4836 (11)	-1378 (76)	3944 (20)	8,0
H(65)	3577 (10)	-2452 (69)	2844 (17)	5,5	H(75)	4480 (0)	6160 (0)	2540 (0)	7,0
H(95)	3822 (11)	-344 (77)	3127 (19)	6,6	H(76)	4563 (0)	6814 (0)	1522 (0)	8,8
H(66)	3660 (13)	-4109 (92)	3983 (23)	11,0	H(78)	4531 (0)	562 (0)	1801 (0)	8,0

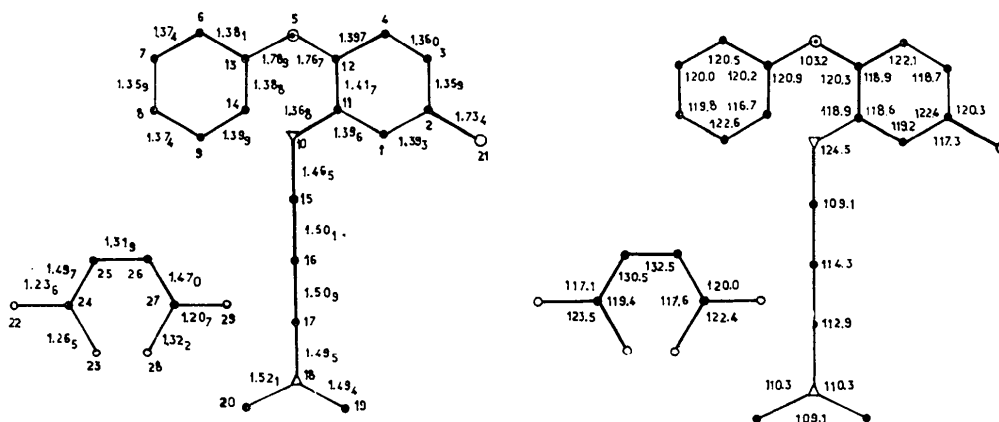


Fig. 1. Longueurs de liaison (Å) et angles de valence ( $^{\circ}$ ).

de facteurs de structure une fonction différence permet de lever toute ambiguïté. Les atomes d'hydrogène ont pu être localisés par fonction différence exceptés celui du groupement  $N^+H$  dans  $N^+H(CH_3)_2$  et celui du groupe  $COOH$  de l'anion maléate. Le facteur  $R$  final est de 0,074.\* Les coordonnées et coefficients d'agitation thermique sont fournis par le Tableau 1.

**Discussion.** Les distances interatomiques et les angles de valence sont représentés sur la Fig. 1. Les valeurs

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31893: 21 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

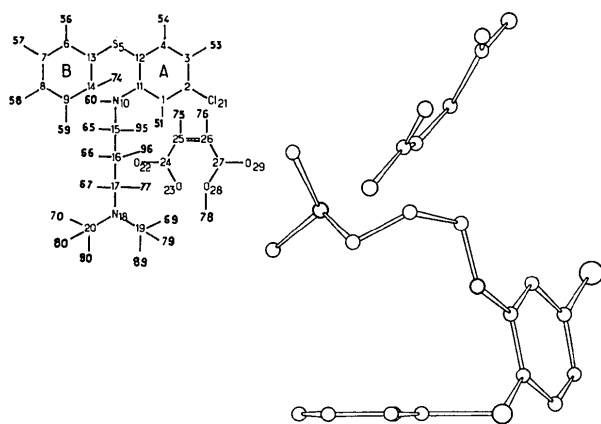


Fig. 2. Configuration de la molécule.

sont conformes à celles que l'on pouvait attendre. On notera toutefois la dissymétrie des liaisons S-C. La liaison S(5)-C(12) étant identique à celle rencontrée dans les phénothiazines alors que la liaison S(5)-C(13) avec le noyau ne portant pas la chaîne, est significativement plus longue. De même l'angle des valences du soufre est supérieur de  $5^\circ$  à celui rencontré dans de nombreuses phénothiazines (Marsau, 1972). L'angle des deux noyaux aromatiques est de  $101,3^\circ$ : ceci apparaît clairement sur la Fig. 2.

L'organisation générale de la structure apparaît sur la Fig. 3. On distingue dans le cristal comme dans tous les sels de ce type de molécules une zone où prédominent des forces de dispersion (ou de van der Waals) entre noyaux hydrophobes et une autre zone où interviennent les interactions coulombiennes: présentement entre groupes diméthylammonium  $-N^+H-(CH_3)_2$  et  $COO^-$  des anions maléates. Ces dernières sont probablement très fortes étant donné la courte distance  $N^+(18)\cdots O(22)$  de 2,68 Å; l'angle  $N(18)\cdots O(22)-C(24)$  vaut  $130,3^\circ$ . Toutefois l'hydrogène du groupement  $N^+H(CH_3)_2$  n'ayant pu être localisé une étude complète de la géométrie de cette liaison ne peut être envisagé présentement. Il en va de même pour la liaison hydrogène intramoléculaire de l'ion maléate lui-même qui a par ailleurs été l'objet de nombreuses études cristallographiques. La cohésion cristalline est complétée, d'une part grâce aux liaisons hydrogène à 2,4 Å,  $H(70)\cdots O(29)$  (molécules déduites par le glissement c), et d'autre part grâce aux liaisons de van der Waals,  $Cl(21)\cdots H(65)$  (molécule 1 + b).

#### Référence

MARSAU, P. (1972). Thèse d'Etat, Univ. de Bordeaux I.

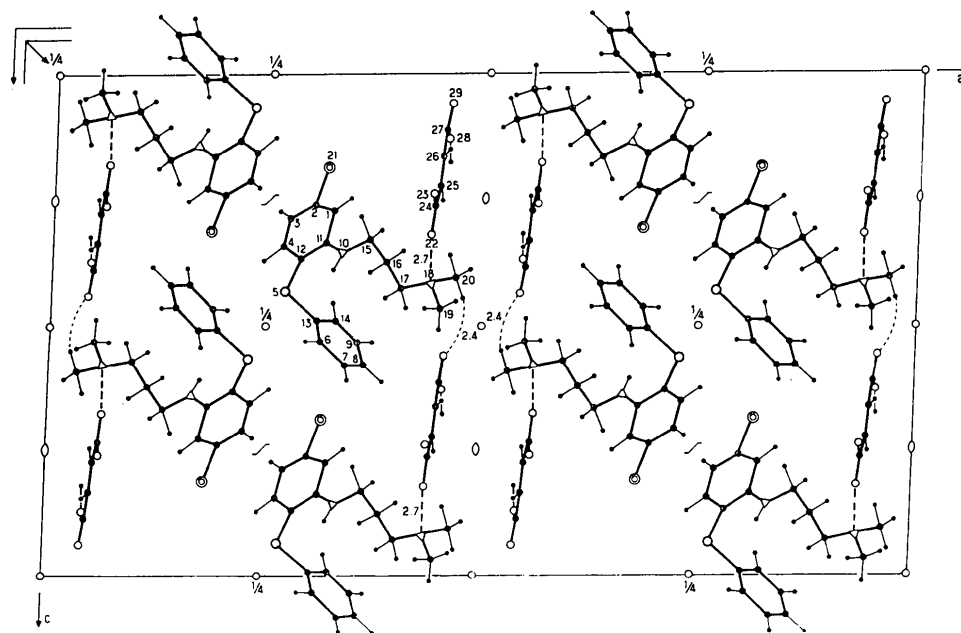


Fig. 3. Projection de la structure le long de l'axe  $Oy$ .