

discussions and for providing samples of the compounds. One of us (CM) is grateful for the financial assistance provided by the University of Louvain and the CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas).

References

- ABRAHAMS, S. C. & KEVE, E. T. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 157–165.
- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM 360 System. National Research Council, Ottawa, Canada.
- BALLESTER, M., CASTAÑER, J. & CAMPS, M. (1980). In preparation.
- BURNS, D. M. & IBALL, J. (1955). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **227**, 200–209.
- DORSET, D. L., HYBL, A. & AMMON, H. L. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3122–3127.
- GRIFFITHS, A. & HINE, R. (1970a). *Acta Cryst.* **B26**, 29–33.
- GRIFFITHS, A. & HINE, R. (1970b). *Acta Cryst.* **B26**, 34–38.
- IBALL, J. & SCRIMGEOUR, S. N. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2320–2322.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LUSS, H. R. & SMITH, D. L. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 884–889.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- SOLANS, X., MIRAVITLLES, C., PLANA, F., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1980). *Acta Cryst.* **B36**. To be published.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 2683–2688

Structure de la 5*H*-Dibenzo[*b,f*]azépine (Iminostilbène), Support Tricyclique d'Analogues Structuraux des Antidépresseurs Imipraminiques

PAR J. P. REBOUL, B. CRISTAU ET J. C. SOYFER

Laboratoire de Pharmacie Chimique, Faculté de Pharmacie, Université d'Aix-Marseille II, 27 boulevard Jean-Moulin, 13385 Marseille Cedex 4, France

ET J. ESTIENNE

Université des Sciences et de la Technologie d'Alger, Institut de Chimie, BP n° 9 Dar El Beida, Alger, Algérie

(Reçu le 29 janvier 1980, accepté le 2 juillet 1980)

Abstract

The structure of iminostilbene, $C_{14}H_{11}N$, has been determined from 826 diffractometer data by direct methods and refined by least-squares calculations to a final *R* factor of 0.035. The space group is *Pnma* with $a = 8.226$ (3), $b = 20.413$ (6), $c = 6.035$ (2) Å, $D_x = 1.27$ Mg m⁻³, $V = 1013.4$ Å³. The four molecules in the unit cell are in special positions with N atoms on mirror planes. The iminostilbene molecule is not planar: the dihedral angle between the two planes of the benzene rings is 144.4 (1)°.

Introduction

Les travaux suscités par la découverte des propriétés antidépresseives de l'imipramine ont abouti à la préparation de nombreux dérivés qui, à des titres divers ont été retenus par la thérapeutique. Parmi eux, les dérivés de l'iminostilbène, dont le cycle central résulte

de la déshydrogénation de la liaison 10–11 de l'iminodibenzyle, ont contribué à enrichir le groupe des antidépresseurs dibenzazépiniques (Fig. 1).

Dans le cadre de travaux radiocristallographiques sur les amines psychotropes polycycliques et leurs

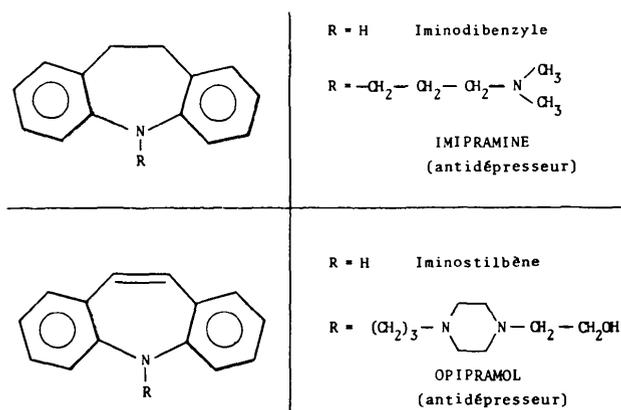


Fig. 1. Molécule étudiée et molécules apparentées.

supports structuraux de base, nous avons récemment résolu la structure de l'imino-dibenzyle (Reboul, Cristau, Estienne & Astier, 1980). Le présent mémoire est consacré à son dérivé immédiat la 5H-dibenzo[b,f]-azépine ou iminostilbène.

Données expérimentales

Des cristaux, en forme de plaquettes de couleur orange, sont obtenus par évaporation lente, à température de 273 K, d'une solution de dichloroéthane/acétone (50/50) saturée en iminostilbène. Le produit commercial a été fourni par Aldrich-Europe.

La maille et le groupe de symétrie ont été déduits de l'analyse de clichés de diffraction effectués sur chambre de précession. L'absence systématique des réflexions du type $h = 2n + 1$ sur $hk0$ et $k + l = 2n + 1$ sur $0kl$ conduit aux groupes d'espace $Pna2_1$ ou $Pnma$.

Les paramètres cristallins ont été affinés sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4 à l'aide de 25 réflexions indépendantes.

La densité mesurée par flottaison d'un monocristal dans un mélange benzène/ CCl_4 , $D_x = 1,27 \text{ Mg m}^{-3}$, conduit à admettre la présence de quatre molécules dans la maille. Les affinements de la structure effectués ultérieurement ont mis en évidence la présence d'un centre de symétrie dans la maille.

Les mesures de diffraction ont été effectuées à température ambiante à l'aide de la raie $K\alpha$ du cuivre jusqu'à $\theta = 35^\circ$ en balayage $\omega/2\theta$. Les intensités de quatre réflexions de référence (112, 115, 413, 416) étant contrôlées toutes les deux heures, aucune variation d'intensité supérieure à 5% n'a été observée.

Les intensités mesurées ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation, aucune correction d'absorption n'a été faite. 826 réflexions indépendantes ont été retenues pour la détermination et l'affinement de la structure.

Détermination de la structure

La structure a été résolue par les méthodes directes à l'aide du programme *SHELX* (Sheldrick, 1976) dans le cadre de l'hypothèse d'une structure centrée. Les facteurs de structure normalisés $E \geq 1,2$ ont été retenus pour la détermination de phase. La carte de densité électronique correspondant aux meilleures figures de mérite fait apparaître huit pics correspondant à une demi-molécule d'imino-stilbène (l'autre moitié étant générée par le miroir de groupe $Pnma$).

L'affinement de la structure a été conduit par moindres carrés à l'aide du programme *SHELX*, les facteurs de structure étant tous affectés d'un même poids unitaire.

Les facteurs de diffusion de Cromer & Mann (1968) ont été utilisés pour les atomes d'azote et de carbone;

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et B_{eq} (\AA^2)

	x	y	z	B_{eq}
C(1)	1522 (2)	1438 (1)	2473 (3)	4,74
C(2)	1258 (2)	813 (1)	1691 (3)	5,91
C(3)	1854 (2)	631 (1)	-353 (3)	6,29
C(4)	2711 (2)	1083 (1)	-1579 (3)	5,58
C(5)	3918 (2)	2176 (1)	-2246 (2)	4,92
C(6)	3918 (2)	2824 (1)	-2246 (2)	4,92
C(7)	2711 (2)	3917 (1)	-1579 (3)	5,58
C(8)	1854 (2)	4369 (1)	-353 (3)	6,29
C(9)	1258 (2)	4187 (1)	1691 (3)	5,91
C(10)	1522 (2)	3562 (1)	2473 (3)	4,74
C(11)	2396 (1)	3108 (1)	1252 (2)	3,97
C(12)	2996 (2)	3277 (1)	-846 (2)	4,23
C(13)	2996 (2)	1723 (1)	-846 (2)	4,23
C(14)	2396 (1)	1892 (1)	1252 (2)	3,97
N(15)	2771 (2)	2500 (0)	2235 (3)	4,68

les valeurs données par Stewart, Davidson & Simpson (1965) ont été appliquées aux atomes d'hydrogène.

L'affinement des paramètres relatifs aux huit atomes non hydrogène identifiés précédemment, affectés de facteurs de température isotrope, conduit à un facteur résiduel de 0,17.

L'introduction de facteurs anisotropes de température permet d'atteindre un facteur résiduel de $R = 0,082$.

A ce niveau de la résolution de la structure des cartes de Fourier différence permettent de localiser la totalité des atomes d'hydrogène.

Quelques cycles supplémentaires, en affectant les atomes d'hydrogène de facteurs isotropes de température, conduisent à un facteur de fiabilité final égal à 0,036.

Nous avons porté sur le Tableau 1 les valeurs des paramètres atomiques avec leurs écarts-type obtenu en fin d'affinement.*

Configuration moléculaire; comparaison à divers analogues structuraux

La molécule d'imino-stilbène est représentée sur la Fig. 2. Les distances et angles interatomiques sont regroupés dans les Tableaux 2 et 3. Les atomes C(1→4) et C(13→14) sont contenus dans un plan d'équation $-0,8506x + 0,3056y - 0,4279z = -0,8107$; les atomes C(7→12) le sont dans un plan d'équation $0,8506x + 0,3056y + 0,4279z = 3,9302$. La valeur du déplacement maximum des atomes des cycles à leur plan

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène et des distances et angles interatomiques faisant intervenir les atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35448: 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.

moyen (0,009 Å) traduit la planéité quasi parfaite de ces derniers.

La molécule, de par sa position cristallographique particulière, est symétrique par rapport à un plan qui passe par l'atome d'azote et qui est perpendiculaire à la liaison éthylénique en son milieu (Fig. 3).

L'atome d'azote N(15) se trouve en dehors des cycles benzéniques puisque sa distance est de 0,146 (2) Å par rapport à chacun d'eux. Les atomes C(5) et C(6) du pont éthylénique sont dans les plans moyens des cycles benzéniques sur lesquels ils sont

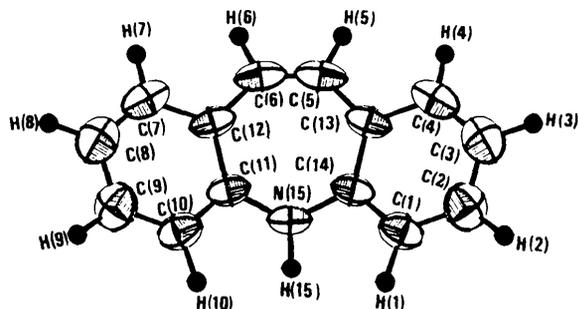


Fig. 2. Géométrie moléculaire de l'imino-stilbène obtenue à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965). Les ellipsoïdes de vibration des atomes non hydrogène ont une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des sphères noircies de rayon arbitraire. La numérotation des cycles, non conforme aux règles de l'IUPAC, est celle des auteurs ayant étudié l'imino-dibenzyle et ses dérivés de substitution (Post, Kennard & Horn, 1975; Post & Horn, 1977).

Tableau 2. Distances interatomiques avec écarts-type (Å)

C(1)–C(2)	1,378 (2)	C(10)–C(9)
C(1)–C(14)	1,385 (2)	C(10)–C(11)
C(2)–C(3)	1,378 (2)	C(9)–C(8)
C(3)–C(4)	1,377 (3)	C(8)–C(7)
C(4)–C(13)	1,398 (2)	C(7)–C(12)
C(5)–C(6)	1,322 (2)	
C(5)–C(13)	1,465 (2)	C(6)–C(12)
C(13)–C(14)	1,402 (2)	C(12)–C(11)
C(14)–N(15)	1,409 (2)	C(11)–N(15)

Tableau 3. Angles interatomiques avec écarts-type (°)

C(1)–C(2)–C(3)	120,0 (2)	C(10)–C(9)–C(8)
C(1)–C(14)–C(13)	119,8 (1)	C(10)–C(11)–C(12)
C(1)–C(14)–N(15)	118,6 (1)	C(10)–C(11)–N(15)
C(2)–C(1)–C(14)	121,3 (2)	C(9)–C(10)–C(11)
C(2)–C(3)–C(4)	118,8 (2)	C(9)–C(8)–C(7)
C(3)–C(4)–C(13)	122,8 (2)	C(8)–C(7)–C(12)
C(4)–C(13)–C(14)	117,2 (1)	C(7)–C(12)–C(11)
C(4)–C(13)–C(5)	119,6 (1)	C(7)–C(12)–C(6)
C(5)–C(13)–C(14)	123,1 (1)	C(6)–C(12)–C(11)
C(11)–N(15)–C(14)	123,4 (1)	
C(13)–C(5)–C(6)	129,2 (2)	C(12)–C(6)–C(5)
C(13)–C(14)–N(15)	121,4 (1)	C(12)–C(11)–N(15)
C(14)–C(1)–C(2)	121,3 (2)	C(11)–C(10)–C(9)

greffés (la distance au plan du leur cycle respectif vaut 0,007 Å).

Les cycles benzéniques ne sont pas coplanaires et font entre eux un angle α de 144,4 (1)°. Le cycle azépine a une forme bateau du fait de la position des atomes C(5), C(6) et N(15) qui se situent du même côté du plan moyen passant par les atomes C(11)–14).

La somme des angles autour de l'atome d'azote est 344°, valeur se situant exactement entre un atome d'azote sp^2 et un atome sp^3 .

Les angles dièdres, décrits suivant la convention de Klyne & Prelog (1960) relatifs à la position de l'atome d'azote N(15), ont les valeurs suivantes et complètent celles données dans le Tableau 4:

$$\begin{aligned} \text{C(9)–C(10)–C(11)–N(15)} &= 173,6 (2)^\circ \\ \text{C(10)–C(11)–N(15)–C(14)} &= 126,7 (2)^\circ \\ \text{C(10)–C(11)–N(15)–H(15)} &= -7 (1)^\circ. \end{aligned}$$

Quelques autres valeurs ont été calculées:

$$\begin{aligned} \text{C(7)–C(12)–C(6)–C(5)} &= -157,2 (2)^\circ \\ \text{C(10)–C(11)–C(12)–C(6)} &= -179,5 (2)^\circ. \end{aligned}$$

La localisation du proton H(15) le place en position *exo* par rapport à l'angle dièdre α formé par les plans moyens des cycles benzéniques (Fig. 3). Pour différents composés apparentés (n° II à VI du Tableau 4) nous avons défini la topographie du proton H(15) à partir des données de la littérature: la position *exo* s'observe dans tous les cas.

Si l'on considère, pour tous ces composés ainsi que pour l'imino-stilbène, les contacts intramoléculaires du proton H(15) on constate (Tableau 4) que ce dernier conserve des contacts assez constants à savoir des distances C(10)···H(15) et C(1)···H(15) de 2,45 Å et C(11)···H(15) et C(14)···H(15) de 1,94 Å en moyenne.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 4, à titre de comparaison, différents paramètres stériques relatifs à des molécules tricycliques, à géométrie apparentée et numérotées de (I) à (VI), dont l'étude radiocristallographique a été réalisée. Certains paramètres inspirés par Wilhelm & Kuhn (1970) traduisent les positions respectives des cycles aromatiques [angle de pliage α du squelette dibenzazépine, distance δ entre les centres

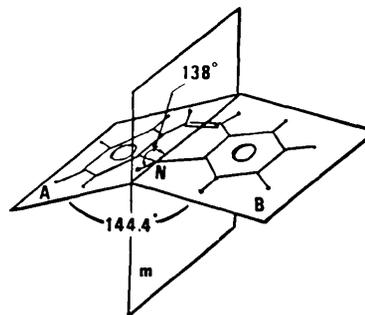
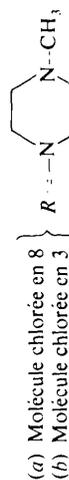
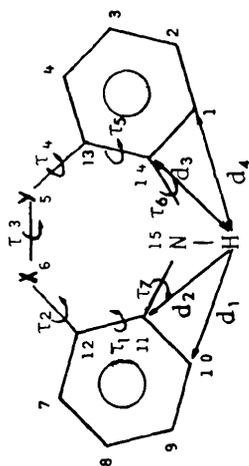


Fig. 3. Configuration moléculaire de l'imino-stilbène.

Tableau 4. Comparaison de quelques paramètres stériques pour les dérivés de structure voisine de l'imino stilbène

n°	Composé	X-Y	Paramètres de Wilhelm & Kuhn (1970)			
			α (°)	β (°)	γ (°)	δ (Å)
(I)	Iminostilbène	C=C	144,4 (1)	28,5 (1)	0,0 (1)	5,049 (1)
(II)	N-Morpholinométhyl-2 5H-dibenzolb,f lazépine	C=C	143,6 (4)	28,3 (4)	5,2 (5)	5,072 (9)
(III)	Iminodibenzyle (1)	C-C	151,3 (5)	31,7 (2)	18,7 (3)	5,186 (5)
(IV)	Iminodibenzyle (2) Dioxo-10,11 dihydro- 10,11 5H dibenzol(b,f)- azépine	C-C O O C-C	154,1 (2) 170,3 (2)	31,7 (1) 31,1 (4)	16,5 (3) 9,7 (3)	5,193 (5) 5,268 (5)
(V)	Clozapine	R N=C	115,0 (2)	21,8 (2)	6,1 (3)	4,611 (5)
(VI)	HUF-2046	R N=C	117,5 (1)	21,8 (1)	5,8 (2)	4,669 (4)

n°	Paramètres du cycle azépine (°)								Contacts au niveau du proton H(15) (Å)			
	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5	τ_6	τ_7	τ_8	d_1	d_2	d_3	d_4
(I)	5,6 (1)	24,1 (1)	0,0 (1)	-24,1 (1)	-5,6 (1)	58,6 (1)	-58,6 (1)	2,42 (2)	1,93 (2)	1,93 (2)	1,93 (2)	2,42 (2)
(II)	1,9 (3)	24,6 (4)	1,9 (3)	-23,1 (4)	-9,6 (4)	59,5 (4)	-54,6 (4)	2,72 (7)	2,15 (7)	2,08 (7)	2,08 (7)	2,72 (7)
(III)	2,2 (2)	-35,5 (2)	78,9 (3)	-63,3 (2)	-1,1 (2)	43,9 (2)	-22,8 (2)	2,30 (2)	1,78 (2)	1,86 (2)	1,86 (2)	2,47 (2)
(IV)	1,6 (2)	-35,5 (2)	77,1 (2)	-61,7 (2)	0,6 (2)	38,2 (2)	-18,2 (2)	2,45 (3)	2,05 (3)	1,96 (3)	1,96 (3)	2,36 (3)
(V)	-4,5 (2)	-11,6 (2)	21,9 (2)	-11,6 (2)	-4,5 (2)	5,4 (2)	5,4 (2)	2,36 (2)	1,97 (2)	1,97 (2)	1,97 (2)	2,36 (2)
(VI)	5,9 (2)	-46,3 (2)	2,2 (2)	43,9 (2)	-5,7 (2)	-63,5 (2)	66,4 (2)	2,46 (4)	1,90 (4)	1,94 (4)	1,94 (4)	2,50 (4)
(VII)	8,4 (1)	-45,7 (2)	-0,7 (1)	47,9 (2)	-10,8 (1)	-57,7 (2)	61,4 (2)	2,50 (3)	1,84 (3)	1,76 (3)	1,76 (3)	2,37 (3)
							Moyenne	2,46 (3)	1,95 (3)	1,93 (3)	1,93 (3)	2,46 (3)



géométriques des cycles latéraux, angle d'annélation β formé par la droite passant par les atomes C(12), C(11), et C(13), C(14) et l'angle de torsion γ indiquant de combien la molécule est gauchie et s'écarte de la configuration symétrique] et d'autres caractérisent la géométrie du cycle central [angle $C(sp^2)-N-C(sp^2)$, $\tau_1\{N(15)-C(11)-C(12)-C(6)\}$, $\tau_2\{C(11)-C(12)-C(6)-C(5)\}$, $\tau_3\{C(12)-C(6)-C(5)-C(13)\}$, $\tau_4\{C(14)-C(13)-C(5)-C(6)\}$, $\tau_5\{N(15)-C(14)-C(13)-C(5)\}$, $\tau_6\{C(13)-C(14)-N(15)-C(11)\}$, $\tau_7\{C(12)-C(11)-N(15)-C(14)\}$].

La *N*-morpholinométhyl-2 *5H*-dibenzo[*b,f*]azépine (II) (Carpy, Gadret, Goursole & Leger, 1979) est un dérivé de substitution de l'iminostilbène (I). L'iminodibenzyle (III) (Reboul, Cristau, Estienne & Astier, 1980) est représenté par deux molécules indépendantes. Dans la dioxo-10,11 dihydro-10,11 *5H*-dibenzo[*b,f*]azépine (IV) (Denne & Mackay, 1970) le cycle central comporte un pont α dicétone, tandis que pour la clozapine (V) et l'HUF 2046 (VI) (Petcher & Weber, 1976) la séquence $-N=C-$ remplace le pont éthylénique de l'iminostilbène. Dans tous les cas, il subsiste en position 15 un atome d'azote porteur d'un atome d'hydrogène. Le Tableau 4 fait ressortir que seul, dans la série, l'iminostilbène a une structure symétrique ($\gamma = 0$). L'angle de pliage α varie d'une façon très notable (de 115 à 170°), l'iminostilbène ayant une valeur intermédiaire de $144,4^\circ$. On observe également de très bonnes corrélations entre les paramètres α et δ d'une part et α et $C(sp^2)-N-C(sp^2)$ d'autre part.

La nature chimique du pont reliant les atomes C(11) et C(13) $|-C=C-$, $-C(=O)-C(=O)-$, $-C-C-$, $-N=C-$ influence fortement la géométrie du cycle central héptaatomique:

(a) Pour les composés (I) et (II), il existe une grande analogie géométrique de leur squelette tricyclique, comme en témoignent les valeurs très proches des paramètres α , β , γ , δ , $C(sp^2)-N-C(sp^2)$ et τ_1 à τ_7 . Compte tenu des contraintes subies, le cycle azépine s'écarte notablement d'une structure plane (conjuguée). La décompression stérique s'effectue ici à travers les angles de torsion τ_2 , τ_4 , τ_6 et τ_7 dont les valeurs notables traduisent, notamment, une diminution de conjugaison entre les cycles et le pont éthylénique. La valeur faible ou nulle de l'angle de torsion τ_3 rend compte du caractère plan des liaisons $C(12)-C(6)-C(5)-C(13)$ imprimé par le motif central $-C=C-$.

(b) Pour les composés (V) et (VI) on peut conduire un raisonnement analogue au précédent, le pont $-N=C-$ se substituant au pont $-C=C-$. Cependant, comme le pont $-N=C-$ porte un groupement *R* stériquement encombrant, la molécule subit alors un pliage plus important ($\alpha = 116^\circ$). Là encore la décompression s'effectue à travers les angles de torsion τ_2 , τ_4 , τ_6 et τ_7 mais avec des valeurs plus marquées.

(c) Pour le composé (IV), la conjugaison des fonctions cétones avec les cycles benzéniques confère

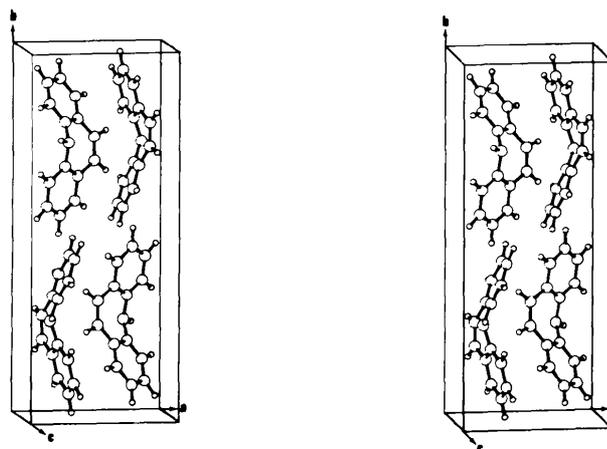


Fig. 4. Vue stéréoscopique de l'iminostilbène montrant l'empilement moléculaire dans la maille cristalline.

au cycle central un caractère relativement plan comme en attestent les faibles valeurs des angles de torsion τ_1 , τ_2 , τ_4 , τ_5 , τ_6 , τ_7 et le très faible angle de pliage de la molécule ($\alpha = 170,3^\circ$). La seule déformation notable du cycle central affecte la liaison σ centrale de la dicétone $-C(=O)-C(=O)-$ comme en témoigne la valeur τ_3 de $21,9^\circ$.

(d) En ce qui concerne le composé (III) l'absence de conjugaison au niveau du pont $-CH_2-CH_2-$ rend le cycle central plus libre conformationnellement. Cette flexibilité se reflète à travers des valeurs d'angles de torsion τ_2 , τ_4 , τ_6 , τ_7 et τ_3 élevées, ayant pour conséquence de gauchir la molécule ($\gamma = 17^\circ$).

Empilement moléculaire

L'empilement observé dans le présent composé s'apparente très étroitement à celui rencontré pour la phénothiazine (McDowell, 1976). Cette analogie peut s'expliquer d'une part par l'identité du groupe spatial et d'autre part par la comparaison des paramètres cristallographiques de la phénothiazine [$a = 7,916$ (10); $b = 20,974$ (10); $c = 5,894$ (10) Å; et $V = 978$ Å³] à ceux de l'iminostilbène [$a = 8,226$ (3); $b = 20,413$ (6); $c = 6,035$ (2) Å et $V = 1013$ Å³]. La légère augmentation de la valeur des paramètres cristallins de la phénothiazine par rapport à ceux de l'iminostilbène est liée au remplacement de l'atome de soufre par le groupement $-CH=CH-$ stériquement plus encombrant.

Une vue stéréoscopique (Fig. 4) permet de visualiser l'empilement moléculaire dans la maille cristalline. Les molécules se disposent en feuillets perpendiculairement à l'axe *a*.

La cohésion cristalline est essentiellement assurée par des contacts de van der Waals $C \cdots H$.

Nous tenons à remercier M J. P. Astier pour l'enregistrement des intensités diffractées qui a été effectué au Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline à Marseille.

Références

- CARPY, A., GADRET, M., GOURSOLLE, M. & LEGER, J. M. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 996–998.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DENNE, W. A. & MACKAY, M. F. (1970). *Tetrahedron*, **26**, 4435–4442.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.
- MCDOWELL, J. J. H. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 5–10.
- PETCHER, T. J. & WEBER, H. P. (1976). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1415–1420.
- POST, M. L. & HORN, A. S. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2590–2595.
- POST, M. L., KENNARD, O. & HORN, A. S. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1008–1013.
- REBOUL, J. P., CRISTAU, B., ESTIENNE, J. & ASTIER, J. P. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2108–2112.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- WILHELM, M. & KUHN, R. (1970). *Pharmakopsychiatr./Neuro-Psychopharmakol.* **3**, 317–330.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 2688–2692

Study of the Solid Modifications of Ethane by Energy Calculations. Evaluation of the Fast-Summation Technique in *WMIN*

BY A. W. M. BRAAM AND AAFJE VOS

Laboratorium voor Chemische Fysica, Rijksuniversiteit Groningen, Nijenborgh 16, 9747 AG Groningen, The Netherlands

(Received 12 April 1980; accepted 20 May 1980)

Abstract

Potential-energy calculations have shown that the crystal structure reported by Marck & Poland [*Z. Kristallogr.* (1925), **62**, 103–112] is not favourable for ethane. For the phase stable between 89.726 and 89.834 K at very low pressures, a disordered structure analogous to that of the ordered monoclinic phase stable below 89.726 K is proposed.

Introduction

For ethane three solid modifications are known at very low pressures: a plastic cubic modification (I) stable directly below the melting point of 90.352 (1) K, a phase (II) stable between 89.834 (1) and 89.726 (1) K, and a monoclinic phase (III) stable below 89.726 (1) K. The crystal structures of (I) and (III) have been reported by van Nes & Vos (1978). The existence of phase (II) was found from NMR spectra (Schutte, 1979) and from calorimetric measurements (Pavese, 1978). Attempts to identify this phase in our laboratory by X-ray diffraction have not been successful so far. The transition energy is 90 (10) J mol⁻¹ for the

transition (III)→(II) and 2050 (20) J mol⁻¹ for (II)→(I) (Pavese, 1978).

Until the structure determinations by van Nes & Vos (1978) the hexagonal structure proposed by Marck & Poland (1925) for ethane had been used as a basis for the explanation of the PMR spectra (Givens & McCormick, 1977, and references therein). The recent structure determinations have shown, however, that this hexagonal structure is not correct for phases (I) and (III). In the present paper results of potential-energy calculations have been used to check whether the Marck & Poland structure may be favourable for another phase of ethane and the possibility that Marck & Poland may have crystallized phase (II) is discussed.

Potential function, computer program

Intermolecular interactions have been calculated for rigid molecules with Buckingham-type atom–atom potential functions (Hirschfelder, Curtiss & Bird, 1954) and Williams's (1970) parameter set C. The computer program used is a slightly modified version of *WMIN* (Busing, 1972). Convergence acceleration (Williams, 1971) has been applied with a convergence constant of