

The Cu–O and Cu–N distances quoted in Table 2 and in Fig. 1 agree well with those found in other complexes, the C–N being on the shorter side of the range usually observed for this bond (Biagini Cingi, Guastini, Musatti & Nardelli, 1970; Ghilardi & Lingafelter, 1970; Matthew & Kunchur, 1970; Gurr, 1968).

The ethylene bridge C(6)–C(7) is *trans* with respect to the coordination plane [C(6) and C(7) are out of the coordination plane by -0.19 and $+0.38$ Å respectively]. This situation, which is usual for bridged compounds of this sort, is not observed in the adduct formed by *N,N'*-ethylenebis(acetylacetoniminato)-copper(II) with methylammonium perchlorate, in which Baker, Hall & Waters (1970) found a *cis*-ethylene bridge. The C(6)–C(7) distance ($1.532(9)$ Å) corresponds well to the theoretical value for C(sp^3)–C(sp^3) single bonds.

The acetylacetonone moiety of the molecule, in agreement with the π -delocalization indicated by the bond lengths, is planar excepting the C(1) and C(5) methyl groups which are out of the plane, both by 0.07 Å. This plane is not coincident with the coordination plane, but forms with it a dihedral angle of 6.7° . The mean plane through O(2)N(3)C(10)C(8)N(2) forms a dihedral angle of 6.0° with the coordination plane. The C(10)C(11)C(12)O(3) group is planar (the least-squares plane is: $0.2597X' - 0.2324Y' - 0.9372Z' = -2.3273$) with a double bond localized between C(11)–O(3) = $1.210(9)$ Å and the plane is rotated around C(10)–C(11) by 18.5° , in agreement with the single-bond character of this bond. All the methyl groups are involved in bonds of C(sp^3)–C(sp^2) type and the distances (quoted in Table 2) are consistent with this situation (expected value for C(sp^3)–C(sp^2) = 1.501 Å; Lide, 1962).

Two complex molecules are related by a centre of symmetry in such a way that the distance between adjacent copper atoms along [010] is $3.377(5)$ Å. The angle formed by the Cu–Cu' direction and the coordination plane is 81.8° , so that the whole structure can be considered as formed by discrete molecules which seem to be joined together in dimers through a very feeble metal–metal interaction.

All the other contacts are consistent with the van der Waals radii requirements as shown in Table 2.

References

- ALLMANN, R. A. & ELNER, H. E. (1968). *Chem. Ber.* **101**, 2522.
 BAKER, E. N., HALL, D. & WATERS, T. N. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*, p. 396.
 BIAGINI CINGI, M., GUASTINI, C., MUSATTI, A. & NARDELLI, M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1836.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321.
 CRUICKSHANK, D. W. J., PILLING, D. E., BUJOSA, A., LOVELL, F. M. & TRUTER, M. R. (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Crystal Analysis*. Edited by R. PEPINSKY, J. M. ROBERTSON & J. C. SPEAKMAN, p. 47.
 DONOHUE, J., LAVINE, L. R. & ROLLETT, J. S. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 655.
 GHILARDI, C. A. & LINGAFELTER, E. C. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1807.
 GURR, G. E. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1511.
 IMMIRZI, A. (1967). *Ric. Sci.* **37**, 743.
 LIDE, D. R. (1962). *Tetrahedron*, **17**, 125.
 MASUDA, I., TAMAKI, M. & SHINRA, K. (1969). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 157.
 MATTHEW, M. & KUNCHUR, N. R. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 2054.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 1079

Etude Cristallographique du Tétrachlorobaltate(II) d'Histamine Diprotonée

PAR J. J. BONNET ET Y. JEANNIN

U.E.R. de Chimie Inorganique et Laboratoire Associé au C.N.R.S. no. 160, Université Paul Sabatier de Toulouse, 38 rue des 36 Ponts, 31-Toulouse, France

(Reçu le 15 juillet 1971)

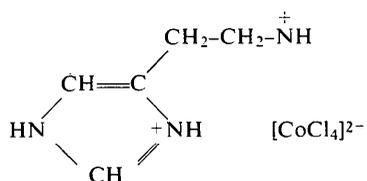
The tetrachlorocobaltate(II) of diprotonated histamine crystallizes in space group $Pna2_1$ of the orthorhombic system. 804 *hkl* reflexions were measured on a single crystal at room temperature. Refinement by full-matrix least-squares methods led to an *R* value of 0.045. The crystal is formed from very distorted tetrahedral (CoCl₄)²⁻ ions: the largest difference of the Co–Cl bond lengths is 0.062 Å and the largest difference of the Cl–Co–Cl angles, 9.6° ; it also contains almost planar (Hist. H₂)²⁺ cations in which two protons are attached to the histamine molecule through the nitrogen atoms of the cetimine group of the imidazole ring and the primary amine group of the side chain.

Introduction

Ce travail se place dans le cadre général de l'étude cristallochimique des composés de coordination de

l'histamine avec certains métaux de transition, notamment ceux de la fin de la première série de transition (Bonnet, Jeannin, Jeannin & Rzotkiewicz, 1969; Bonnet & Jeannin, 1970a, b, c, 1971).

Les conditions de formation des différents complexes et, en particulier, la connaissance des domaines de stabilité en pH doivent être établies avant d'isoler ces complexes sous forme cristallisée. L'examen des solutions cobalt(II)-histamine a été rapporté par Morris & Martin (1970), Leberman & Rabin (1959) et Nicolas & Fernelius (1961). Par évaporation d'une solution aqueuse de $pH=5,5$, contenant du chlorure de cobalt(II) et de l'histamine en proportion égale, la cristallisation du complexe 1/1 a été tentée. Des monocristaux bleus, de formule chimique globale $CoCl_4C_5H_{11}N_3$, ont été obtenus. Une première étude (Bonnet & Jeannin, 1971) fondée essentiellement sur l'interprétation du spectre d'absorption en infrarouge, avait conduit à supposer que le composé solide obtenu était en réalité formé d'ions tétraédriques $(CoCl_4)^{2-}$ et d'ions $(Hist. H_2)^+$ dans lesquels la molécule d'histamine a fixé deux protons.



C'est dans le but de vérifier cette hypothèse que la structure a été déterminée.

Méthodes expérimentales

La maille orthorhombique est caractérisée à partir de clichés de Laue et de précession en utilisant le rayonnement du molybdène. Ses paramètres sont : $a = 7,619 \pm 0,005$, $b = 21,401 \pm 0,009$ et $c = 7,345 \pm 0,005$ Å. Les extinctions systématiques observées, $k+l=2n+1$ pour le plan $(0kl)$, et $h=2n+1$ pour le plan $(h0l)$, conduisent à deux groupes spatiaux : l'un centré $Pnma$ et l'autre non centré $Pna2_1$. Le test de Rogers montre (Fig. 1) que les points expérimentaux, tout au moins ceux pour lesquels z est supérieur à 0,5, se rapprochent de la courbe théorique qui rend compte du cas non centré. On pourrait donc admettre le groupe $Pna2_1$, ce qui sera vérifié par la suite.

La densité des cristaux est mesurée par flottation dans un mélange de tétrachlorure de carbone et de 1,2-dibromoéthane. La valeur trouvée, $1,741 \pm 0,004$ $g.cm^{-3}$, montre que la maille élémentaire contient quatre molécules $(CoCl_4C_5N_3H_{11})$ puisque la valeur calculée sur cette base est égale à $1,742$ $g.cm^{-3}$.

Le cristal utilisé pour les mesures d'intensité, de forme parallélépipédique ($L=0,87$, $l=0,18$, $h=0,09$ mm), est placé sur un cercle d'Euler Stoc de diamètre 300 mm. L'intensité du rayonnement diffracté, filtré par du zirconium, est mesurée à l'aide d'un compteur à scintillation suivi d'un discriminateur d'impulsion centré sur l'énergie $K\alpha$ et admettant 90% de l'intensité. Après un réglage du cristal suivant les trois plans (400), (006) et (0,18,0), 804 réflexions correspondant à toutes les taches d'un octant dont l'angle de Bragg est

inférieur ou égal à 23° , sont enregistrées à la température ambiante. Le positionnement du cristal nécessaire à la mesure de l'intensité diffractée par chaque plan (hkl) est fait manuellement pour chacun des quatre angles θ , 2θ , φ et χ . L'intensité intégrée est enregistrée suivant un balayage de 300 sec $\theta-2\theta$ tel que $\Delta\theta$ est égal à $1,25^\circ$. Le fond continu est déduit de deux mesures effectuées pendant 30 sec, en position $\theta-2\theta$ fixes, l'une $0,60^\circ$ en θ avant le balayage, l'autre $0,65^\circ$ après. Trois taches sont périodiquement enregistrées de manière à s'assurer de la stabilité du cristal et de celle du générateur.

Les corrections d'absorption calculées (Wehe, Busing & Levy, 1962) sont faibles puisque le coefficient d'absorption pour la radiation $K\alpha$ du molybdène est égale à $23,3$ cm^{-1} . La valeur du coefficient A de transmission est ainsi comprise entre 0,67 et 0,81 suivant les taches. Des corrections de perte de comptage sont calculées comme cela a été explicité lors de l'étude structurale du perchlorate d'aquo-*cis*-bis(histamino)-perchloratonickel(II) (Bonnet & Jeanin, 1970c); celles-ci sont supérieures à l'erreur statistique de comptage dès

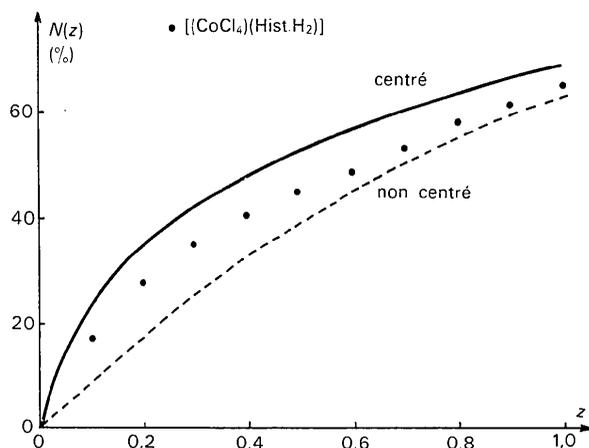


Fig. 1. Distribution statistique de la fraction $N(z)$ en fonction de z .

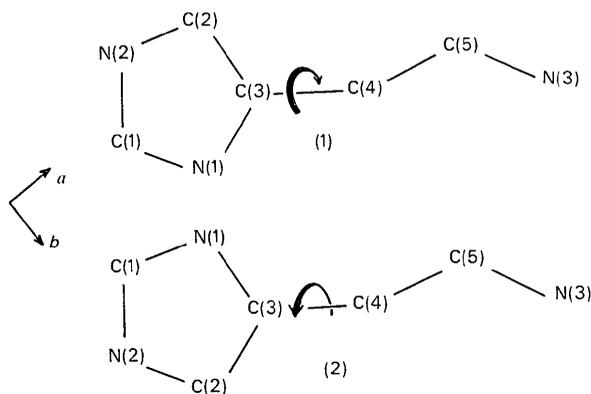


Fig. 2. Dispositions géométriques possibles du cycle imidazole par rotation de 180° autour de l'axe C(3)-C(4).

provoque aucun abaissement significatif du rapport R .

Le Tableau 2 rassemble les facteurs de structure observés et calculés pour chaque réflexion hkl . Dans le Tableau 3 sont précisées les valeurs finales des paramètres atomiques, et des coefficients de température anisotropes ainsi que les écarts standards correspondants. Les principales distances interatomiques ainsi que les angles de liaison sont rassemblés dans le Tableau 4.

Tableau 2. Facteurs de température isotropes obtenus suivant les deux orientations possibles de la molécule d'histamine

	Orientation 1	Orientation 2
N(1)	6,35	3,05
C(1)	4,16	3,78
N(2)	5,51	5,99
C(2)	1,70	4,99

Description de la structure et discussion des résultats

La Fig. 3 montre que le composé étudié est constitué par l'assemblage d'ions $(CoCl_4)^{2-}$ et d'ions $(Hist. H_2)^{2+}$ dans lesquels l'histamine a fixé deux protons. Ce résultat est en accord avec les prévisions établies à partir de l'étude par absorption infrarouge de ce même composé solide (Bonnet & Jeannin, 1971). Aucune liaison hydrogène ne peut être mise en évidence entre les ions antagonistes.

Plusieurs aspects géométriques du cation histamine diprotonné méritent d'être discutés.

Les études structurales antérieures des complexes de l'histamine avec le cuivre(II) et le nickel(II) (Bonnet & Jeannin, 1970a, 1970b, 1970c) ont montré que l'histamine agit comme un ligand bidendate par l'intermédiaire de l'atome d'azote amine primaire de la chaîne latérale et par l'atome d'azote cétimine du cycle imidazole. Dans le composé présent, il est donc légitime de penser que les protons, qui assurent l'électroneutralité de la combinaison chimique, se sont fixés sur les mêmes atomes d'azote N(3) et N(1). Le cas où

l'atome d'azote amine secondaire $-N(2)H-$ aurait fixé un proton semble peu probable, car le caractère résonnant du cycle, qui est discuté plus loin, n'aurait alors plus de raison de se manifester. En effet, la délocalisation des électrons sur l'ensemble du cycle imidazole se conçoit mal avec un atome d'azote engageant quatre liaisons.

Par ailleurs, dans les complexes de l'histamine avec le cuivre(II) et le nickel(II), le cycle imidazole est toujours résonnant; cette affirmation est fondée sur le fait que ce cycle est trouvé plan et que les distances carbone-azote sont intermédiaires entre celles correspondant à une double liaison $C=N$ et celle habituellement ren-

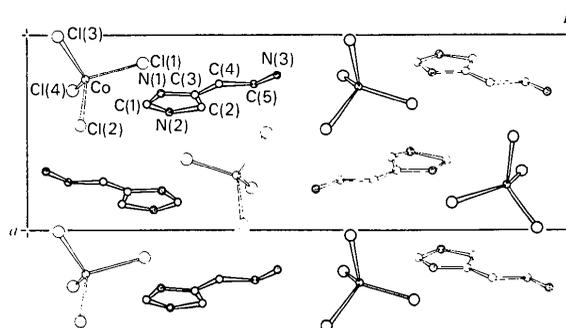


Fig. 3. Projection de la maille sur le plan $xy0$.

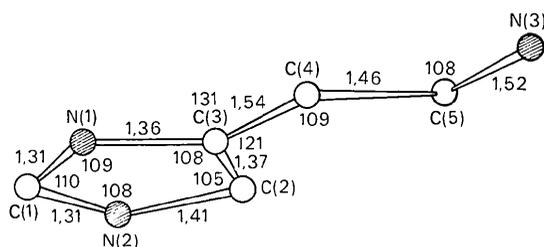


Fig. 4. Configuration du cation histamine diprotonné

Tableau 3. Valeurs des coordonnées atomiques et des composantes du facteur de température

Toutes les valeurs sont multipliées par 10^4 . Les écarts standards correspondants, mentionnés entre parenthèses, affectent les derniers chiffres des valeurs indiquées. Le facteur de température anisotrope a la forme

$$\exp[-2\pi^2(h^2a^*2U_{11} + k^2b^*2U_{22} + l^2c^*2U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})].$$

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Co	2277 (1)	1130 (1)	2500 (1)	394 (8)	389 (8)	390 (8)	8 (6)	53 (9)	9 (8)
Cl(1)	1410 (3)	2152 (1)	2532 (4)	613 (15)	414 (13)	393 (14)	33 (11)	135 (16)	33 (15)
Cl(2)	4716 (3)	976 (1)	4272 (4)	495 (15)	565 (15)	465 (17)	331 (13)	-3 (14)	-50 (13)
Cl(3)	95 (3)	578 (1)	3863 (5)	456 (14)	436 (14)	606 (18)	-24 (12)	78 (14)	66 (14)
Cl(4)	2872 (4)	854 (1)	-365 (5)	635 (18)	665 (19)	448 (17)	-85 (15)	69 (16)	-139 (15)
N(1)	3028 (14)	2498 (5)	8745 (14)	637 (59)	509 (56)	405 (55)	48 (51)	97 (52)	-53 (52)
N(2)	4001 (15)	2646 (6)	6037 (16)	550 (67)	996 (95)	548 (68)	-148 (63)	47 (57)	43 (69)
N(3)	2037 (12)	4642 (4)	950 (15)	503 (52)	394 (47)	643 (64)	7 (41)	101 (55)	-4 (51)
C(1)	3574 (15)	2223 (5)	7250 (21)	498 (65)	565 (67)	700 (98)	-43 (55)	119 (71)	-62 (77)
C(2)	3721 (17)	3242 (7)	6799 (24)	551 (78)	741 (92)	821 (99)	-214 (76)	-54 (77)	248 (84)
C(3)	3095 (14)	3128 (6)	8513 (17)	380 (59)	600 (76)	490 (77)	-14 (55)	62 (58)	50 (62)
C(4)	2523 (14)	3574 (7)	53 (19)	440 (62)	775 (81)	502 (78)	-72 (55)	-41 (56)	159 (70)
C(5)	2570 (16)	4216 (6)	-609 (23)	749 (83)	469 (67)	751 (99)	-153 (58)	7 (73)	183 (74)

Tableau 4. Principales distances interatomiques et principaux angles de liaison

Les écarts standards, mentionnés entre parenthèses, affectent les derniers chiffres des valeurs indiquées.

Co—Cl(1)	2,286 (3) Å	Cl(1)—Co—Cl(2)	111,5 (0,1)°
Co—Cl(2)	2,295 (3)	Cl(1)—Co—Cl(3)	106,2 (0,1)
Co—Cl(3)	2,277 (3)	Cl(1)—Co—Cl(4)	108,7 (0,1)
Co—Cl(4)	2,233 (4)	Cl(2)—Co—Cl(3)	105,7 (0,1)
Co—Cl(1)	2,291 (3)*	Cl(2)—Co—Cl(4)	109,4 (0,1)
Co—Cl(2)	2,301 (3)*	Cl(3)—Co—Cl(4)	115,3 (0,1)
Co—Cl(3)	2,283 (3)*	N(1)—C(1)—N(2)	109,8 (1,2)
Co—Cl(4)	2,245 (3)*	C(1)—N(2)—C(2)	108,5 (1,2)
Cl(1)—Cl(2)	3,785 (4)	C(2)—C(3)—N(1)	107,8 (1,2)
Cl(1)—Cl(3)	3,649 (4)	C(4)—C(3)—N(1)	120,7 (1,0)
Cl(1)—Cl(4)	3,673 (4)	C(3)—N(1)—C(1)	109,1 (1,0)
Cl(2)—Cl(3)	3,644 (4)	C(3)—C(4)—C(5)	108,7 (1,1)
Cl(2)—Cl(4)	3,696 (4)	N(2)—C(2)—C(3)	105,1 (1,0)
Cl(3)—Cl(4)	3,804 (4)	C(4)—C(5)—N(3)	107,9 (0,5)
N(1)—C(1)	1,314 (17)		
C(1)—N(2)	1,311 (20)		
N(2)—C(2)	1,408 (21)		
C(2)—C(3)	1,368 (20)		
N(1)—C(3)	1,359 (16)		
C(3)—C(4)	1,543 (19)		
C(4)—C(5)	1,459 (20)		
C(5)—N(3)	1,519 (21)		

* Distances corrigées de la vibration thermique suivant le schéma de Busing & Levy (1959), et en supposant que dans les distances Co—Cl, le cobalt joue le rôle de l'atome lourd.

contrée pour une simple liaison C—N, ce qui traduit une délocalisation des électrons de double liaison sur l'ensemble du cycle imidazole. Dans le composé présent, ces deux éléments, qui apparaissent respectivement dans les Tableaux 4 et 5 et la Fig. 4, montrent que le cycle imidazole est également résonnant. Ceci est par ailleurs en parfait accord avec les résultats obtenus pour des composés contenant le cycle imidazole (Donohue, Levine & Rollett, 1956; Donohue & Caron, 1964; Martinez-Carrera, 1966; Evertsson, 1969) et surtout pour le phosphate d'histamine diprotonée mono-

hydraté (Veidis, Palenik, Schaffrin & Trotter, 1969) et pour le bromure d'histamine diprotonée (Decou, 1964).

Tableau 5. Distances des atomes aux plans moyens

	Distances au plan (1)	Distances au plan (2)
N(1)	-0,0008* Å	+0,0793 Å
N(2)	+0,0021*	-0,1481
C(1)	-0,0007*	+0,0028
C(2)	-0,0029*	-0,0181
C(3)	+0,0026*	-0,0262†
C(4)	+0,0070	+0,0326†
C(5)	+0,1357	+0,0207†
N(3)	+0,0022	-0,0262†

* Repère les atomes du plan (1).

† Repère les atomes du plan (2).

L'équation du plan moyen (1) passant par les atomes N(1), N(2), C(1), C(2), C(3) est $-0,93619X - 0,00636Y - 0,35145Z + 4,4504 = 0$; celle du plan moyen (2) passant par les atomes C(3), C(4), C(5), N(3) est $-0,096365X - 0,07417Y - 0,25668Z + 4,3476 = 0$. Ces équations se réfèrent à un système orthogonal de coordonnées: $X \parallel a$, $Y \parallel b$, $Z \parallel c$. X, Y, Z sont en Å et le terme constant correspond à la distance à l'origine en Å.

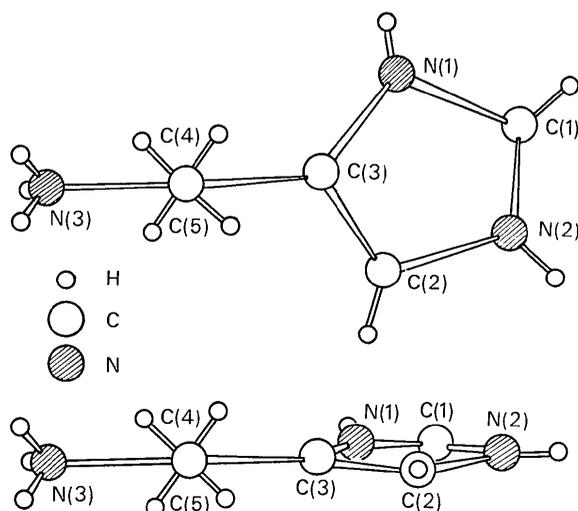


Fig. 5. Projection suivant l'axe C(4)—C(5) du cation histamine diprotonée; en haut rencontré dans le phosphate d'histamine diprotonée monohydraté (Veidis *et al.*, 1969), en bas dans le tétrachlorocobaltate d'histamine diprotonée.

Les atomes formant l'ion histamine diprotonée peuvent être localisés approximativement dans deux plans: l'un contient les atomes du cycle imidazole, l'autre ceux de la chaîne latérale (Tableau 5). Si cette répartition des atomes dans deux plans semble générale, l'angle entre ces plans varie d'un composé à l'autre. Veidis *et al.* (1969) trouvent que ces deux plans sont sensiblement perpendiculaires dans le phosphate d'histamine diprotonée monohydraté (Fig. 5); Decou (1964) observe, pour le bromure d'histamine diprotonée, un angle voisin de 30°. Dans le composé

présent, la situation est très différente des deux précédentes puisque ces deux plans sont pour ainsi dire confondus, l'angle dièdre étant égal à 7° (Fig. 5). Il apparaît ainsi que le cation histamine diprotonee se déroule approximativement suivant un plan sensiblement parallèle au plan (110) (Fig. 3). Cette situation suggère qu'aucune contrainte chimique extérieure à la molécule d'histamine ne vient perturber les liaisons internes, aucune liaisons hydrogène n'ayant été observée. Signalons en effet que dans le phosphate d'histamine diprotonee monohydraté, Veidis *et al.* (1969) ont mis en évidence des liaisons hydrogène $\text{NH}\cdots\text{O}$ entre le groupement NH_3^+ et les atomes d'oxygène d'un ion phosphate et de la molécule d'eau de cristallisation. Dans le bromure d'histamine diprotonee, une faible liaison $\text{NH}\cdots\text{Br}$ entre l'atome d'azote du groupement NH_3^+ et un atome de Br peut être mise en évidence ($\text{N}-\text{Br}$: 3,29 Å). Les interactions pourraient être rendues responsables de l'existence de l'angle dièdre rencontré, ce dernier étant d'autant plus grand que l'interaction est plus forte. Dès lors, on peut penser que la configuration de l'ion $(\text{Hist} \cdot \text{H}_2)^{2+}$ sans interaction hydrogène est une répartition plane de tous les atomes.

Enfin un dernier aspect géométrique relatif à la chaîne latérale doit être souligné. La distance observée $\text{C}(4)-\text{C}(5) = 1,46$ Å est sensiblement plus courte que la distance habituellement rencontrée pour une simple liaison C-C égale à 1,54 Å; la distance observée $\text{C}(5)-\text{N}(3) = 1,52$ Å est plus longue que la distance habituelle $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ égale à 1,42 Å. Ces longueurs sont voisines de celles rapportées par Veidis *et al.* (1969) pour le phosphate d'histamine diprotonee monohydraté: 1,49 et 1,49 Å. Il en est de même pour celles que l'on peut calculer dans le bromure d'histamine

diprotonee, à partir des données fournies par Decou (1964): 1,49 et 1,48 Å respectivement. Elles sont cependant différentes de celles observées dans les complexes 1:2 Cu-histamine et Ni-histamine dans lesquels aucune anomalie de ce genre n'a été constatée. Nous relierons les présentes différences anormales à un mauvais repérage de l'atome de carbone C(5) dû peut-être, comme le montre le Tableau 6, à sa forte agitation thermique par rapport aux atomes C(4) et N(3) auxquels il est lié.

Tableau 6. Axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique

Amplitudes des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique et volume des ellipsoïdes construits sur les trois axes principaux de vibration en considérant sur chacun d'eux une amplitude égale au déplacement quadratique moyen.

	Axe principal	Amplitude	Volume de l'ellipsoïde
Co	1	0,184 (3) Å	0,032 Å ³
	2	0,197 (2)	
	3	0,212 (3)	
Cl(1)	1	0,180 (4)	0,040
	2	0,203 (3)	
	3	0,244 (3)	
Cl(2)	1	0,210 (4)	0,048
	2	0,221 (4)	
	3	0,244 (3)	
Cl(3)	1	0,194 (4)	0,045
	2	0,217 (4)	
	3	0,255 (4)	
Cl(4)	1	0,194 (4)	0,055
	2	0,238 (4)	
	3	0,283 (4)	
N(1)	1	0,185 (16)	0,047
	2	0,230 (14)	
	3	0,260 (12)	
N(2)	1	0,216 (15)	0,071
	2	0,242 (15)	
	3	0,323 (15)	
N(3)	1	0,198 (12)	0,047
	2	0,212 (14)	
	3	0,264 (14)	
C(1)	1	0,209 (17)	0,057
	2	0,235 (14)	
	3	0,278 (18)	
C(2)	1	0,197 (19)	0,069
	2	0,251 (19)	
	3	0,331 (19)	
C(3)	1	0,187 (17)	0,044
	2	0,224 (16)	
	3	0,249 (16)	
C(4)	1	0,205 (16)	0,052
	2	0,208 (17)	
	3	0,294 (15)	
C(5)	1	0,182 (18)	0,062
	2	0,275 (17)	
	3	0,297 (19)	

L'ion $(\text{CoCl}_4)^{2-}$ est représenté sur la Fig. 6. Le tétraèdre est fortement déformé: d'une part la plus grande différence entre les distances Co-Cl est égale à 0,062 Å alors que l'écart standard calculé pour une telle distance est égal à 0,004 Å, d'autre part la plus grande différence entre les angles Cl-Co-Cl est égale à $9,6^\circ$ alors que l'écart standard calculé est égal à $0,1^\circ$.

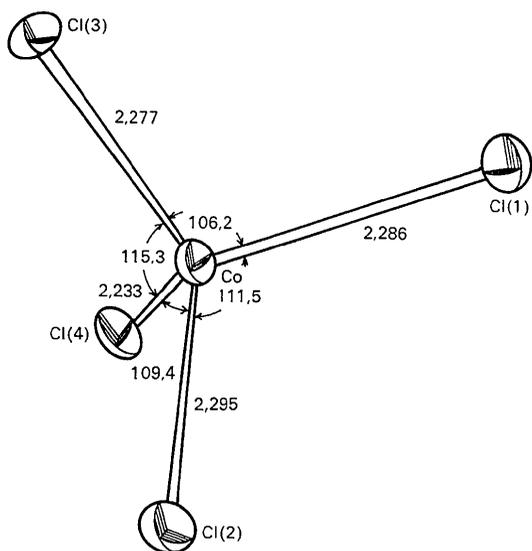


Fig. 6. Géométrie de l'anion $(\text{ClO}_4)^{2-}$ compte tenu des vibrations thermiques.

Cette géométrie ne correspond pas à celle que l'on attendrait en se fondant sur le théorème de Jahn-Teller qui ne prévoit pas de déformation spontanée du tétraèdre $(\text{CoCl}_4)^{2-}$. Notons qu'une telle distortion a déjà été rencontrée lors de l'étude structurale du tétrachlorocobaltate de tétraméthylammonium (Wiesner, Srivastava, Kennard, DiVaira & Lingafelter, 1967). En effet ces auteurs observent des différences maximales égales à $4,5^\circ$ pour les angles de liaison Cl-Co-Cl et égales à $0,058 \text{ \AA}$ dans les longueurs de liaison Co-Cl pour des distances cobalt-chlorure égale à $2,80 \text{ \AA}$, identiques donc à celles que nous avons trouvées après correction de l'effet des vibrations thermiques (Tableau 4). Signalons enfin que cette distortion de l'ion $(\text{CoCl}_4)^{2-}$ a été envisagée par Cotton, Goodgame & Goodgame (1961) d'après une étude des structures électroniques des complexes tétraédriques du cobalt(II). Cette distortion constitue-t-elle un phénomène général? Ce point n'a pas été approfondi.

Conclusion

L'étude structurale du tétrachlorocobaltate(II) d'histamine diprotonée a montré que le composé solide est formé par l'assemblage d'ions $(\text{CoCl}_4)^{2-}$ et d'ions $(\text{Hist} \cdot \text{H}_2)^{2+}$. La molécule d'histamine qui a fixé deux protons se déroule suivant un plan moyen parallèle au plan (110). Le cycle imidazole, comme dans tous les composés dans lesquels il intervient, est trouvé résonnant. L'environnement du cobalt est tétraédrique, mais le tétraèdre est fortement distordu bien qu'aucune liaison hydrogène n'ait été observée.

Le Centre de Calcul Numérique de l'Université Paul Sabatier de Toulouse est remercié pour nous avoir permis d'utiliser les ordinateurs IBM 7044 et CII 10070 dans les meilleures conditions.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 1085

Structure Cristalline et Moléculaire du Bromo-2 α méthyl-17 α androstane-5 α ,14 β -ol-3 α

PAR ANGÈLE CHIARONI ET CLAUDINE PASCARD-BILLY

Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91-Gif sur Yvette, France

(Reçu le 21 juillet 1971)

The crystal structure of this steroid has been determined from three-dimensional X-ray data collected with a photographic technique, by the heavy-atom method, and refined to an *R* index of 0.101. Crystals are orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, with $a = 6.427$, $b = 12.536$ and $c = 23.323 \text{ \AA}$. The *A*, *B*, *C*, *D* cycles are *trans-trans-cis* fused, and the two methyl groups on the *D* ring are in a *trans* relative position.

Introduction

Dans le cadre d'études de transpositions acidocatalysées, entreprises par Monneret (1968) et Khuong-Huu

à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., la diméthyl-17,17 5 α -androstène-13 one-3 (I) a été traitée par l'acide sulfurique pur à 0°C . Dans le spectre de masse du produit ainsi

Références

- BONNET, J. J., JEANNIN, S., JEANNIN, Y. & RZOTKIEWICZ, S. (1969). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **269C**, 1145.
 BONNET, J. J. & JEANNIN, Y. (1970a). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **270C**, 1329.
 BONNET, J. J. & JEANNIN, Y. (1970b). *Acta Cryst.* **B26**, 318.
 BONNET, J. J. & JEANNIN, Y. (1970c). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **93**, 287.
 BONNET, J. J. & JEANNIN, Y. (1971). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **272C**, 294.
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *A Fortran Crystallographic Least-Squares Program*. ORNL-RM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 COTTON, F. A., GOODGAME, D. H. & GOODGAME, M. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4690.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1964). *Acta Cryst.* **18**, 104.
 CRUICKSHANK, D. W. J. & McDONALD, W. S. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 9.
 DECOU, D. F. JR (1964). Dissertation No. 64-9987. Univ. Microfilms, Inc., Ann Arbor, Michigan, U.S.A.
 DONOHUE, J. & CARON, A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1178.
 DONOHUE, J., LEVINE, L. R. & ROLLETT, J. S. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 655.
 EVERTSSON, B. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 30.
 LEBERMAN, R. & RABIN, B. R. (1959). *Trans. Faraday Soc.* **55**, 1660.
 MARTINEZ-CARRERA, S. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 783.
 MORRIS, P. J. & MARTIN, R. B. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1543.
 NICHOLAS, W. C. & FERNELIUS, W. C. (1961). *J. Phys. Chem.* **65**, 1047.
 VEIDIS, V., PALENIK, G. J., SCHAFFRIN, R. & TROTTER, J. (1969). *J. Chem. Soc. (A)*, **17**, 2659.
 WEHE, D. J., BUSING, W. R., LEVY, H. A. (1962). *A Fortran Program for Calculating Single-Crystal Absorption Corrections*. ORNL-TM-229, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 WIESNER, J. R., SRIVASTAVA, R. C., KENNARD, C. H. L., DiVAIRA, M. & LINGAFELTER, E. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 565.