

$pF^2$  calculés à partir des paramètres de position donnés dans le Tableau 1.

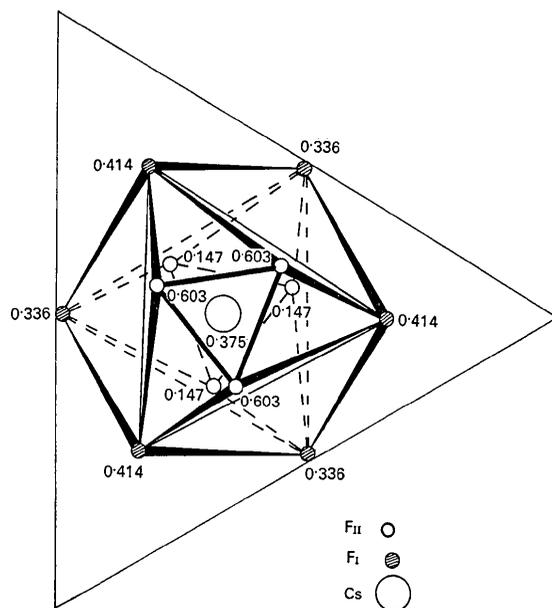


Fig. 5. Projection sur le plan (111) de l'environnement d'un atome de césium.

Une telle structure semble entièrement nouvelle et surtout se distingue nettement de celle de tous les autres pentafluorodibéryllates de potassium, ammonium, rubidium et thallium, qui eux possèdent une structure en couche.

Cependant, au dessus du point de transition,  $\text{CsBe}_2\text{F}_5$  cristallise lui aussi avec ce dernier type de structure.

Nous avons pu retenir cette forme à température ambiante à partir d'échantillons trempés et indexer son cliché de poudre dans le système monoclinique avec les constantes de maille:

$$a=8,03_2, b=4,71_4, c=6,39_5 \text{ \AA}, \beta=91,39^\circ$$

(d'où un volume moléculaire de  $242 \text{ \AA}^3$  et une densité de  $3,92 \text{ g.cm}^{-3}$ ). En fait, cette forme est métastable à température ordinaire et la forme cubique commence à apparaître au bout d'un jour, la transformation étant complète au bout d'un mois.

Ce travail a été réalisé dans le cadre de la RCP No. 219 'Structure et propriétés physiques de nouveaux composés fluorés'.

#### Références

- LE FUR, Y. (1972). *Acta Cryst.* B28, 1159.  
BREUSOV, B. & SIMANOV, V. I. (1959). *Zh. Neorg. Khim.* 4, 2582.

*Acta Cryst.* (1972). B28, 2118

### Exemple de Résolution de Structure Cristalline dans le Cas d'un Désordre Moléculaire. Cas des Bromures de Triméthyl-2,3,4 Thiazolium et de Diisopropyl-2,4 Méthyl-3 Thiazolium Trihydrate

PAR GÉRARD PÈPE ET MARCEL PIERROT

Laboratoire des Mécanismes de la Croissance Cristalline associé au C.N.R.S., Université de Provence,  
Centre de Saint Jérôme, 13 Marseille, France

(Reçu le 17 février 1972)

The structure determinations of 2,3,4-trimethylthiazolium bromide and 2,4-diisopropyl-3-methylthiazolium bromide have been undertaken to obtain the geometry of the thiazolium ring and to compare it with those present in differently substituted compounds whose structures are already established. The molecular disorder in the crystals of both compounds has been obtained, thus allowing the determination of the geometry of the trimethyl compound. For the diisopropyl compound, the number of parameters is too large to allow a total resolution of the structure.

#### Introduction

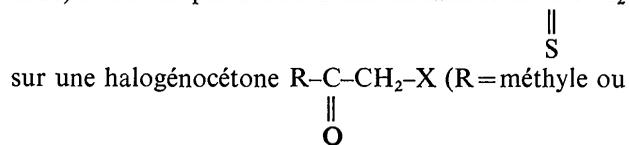
Au cours de la résolution des structures cristallines et moléculaires des bromures de triméthyl-2,3,4 thiazolium (I) et de diisopropyl-2,4 méthyl-3 thiazolium

trihydrate (II), l'affinement des paramètres atomiques conduisait à un facteur d'agitation thermique négatif pour l'atome C(5), et à une longueur de liaison C(4)-C(5) trop longue; ces phénomènes ont été attribués à un désordre moléculaire. L'approche de ce

désordre (Pèpe, Pierrot & Chanon, 1972) a permis de trouver une géométrie convenable de la molécule triméthylée mais non de la molécule diisopropylée.

### Données expérimentales

La synthèse des produits (Babadjian & Metzger, 1968) s'effectue par action d'une thioamide R-C-NH<sub>2</sub>



isopropyle, X=halogène).

Les cristaux du dérivé triméthylé s'obtiennent par évaporation lente d'une solution constituée par un mélange alcool éthylique (20%) et chlorure de méthylène (80%).

Les cristallisations du composé (II), en milieu anhydre, conduisent à la formation de différentes phases cristallines, dont la grande instabilité résulte, probablement, de la libre rotation des groupements isopropyles (Pèpe, 1971). Pour ce composé, une phase stable, contenant 3 molécules d'eau de cristallisation a été préparée par évaporation d'une solution aqueuse.

Les données relatives aux deux cristaux étudiés sont rassemblées dans le Tableau 1.

Pour le composé (I), 2 enregistrements successifs des intensités ont été effectués avec un cristal de dimensions 0,16 × 0,16 × 0,5 mm, sur un diffractomètre automatique (Philips à 4 cercles) en utilisant la raie K $\alpha_1$  du molybdène; nous avons retenu 990 réflexions indépendantes, correspondant à la moyenne des 2 séries de mesures. Les intensités, dont la valeur n'était pas vérifiée à 10% près, ont été éliminées.

Tableau 1. Données expérimentales sur les deux cristaux

Système Groupe spatial	Bromure de tri méthyl 2,3,4- thiazolium		Bromure de di- isopropyl 2,4- méthyl-3-thia- zolum trihy- draté
	Triclinique P $\bar{1}$		
	<i>a</i>	8,76 (2) Å	13,55 (3) Å
	<i>b</i>	7,57 (2)	11,23 (2)
	<i>c</i>	6,94 (2)	7,20 (2)
Maille cristalline	$\alpha$	106,4 (3)°	94,7 (3)°
	$\beta$	77,4 (3)	95,9 (3)
	$\gamma$	111,8 (3)	133,2 (3)
Volume		408 Å <sup>3</sup>	781 Å <sup>3</sup>
<i>d</i> mesurée (g.cm <sup>-3</sup> )		1,70 (1)	1,35 (3)
<i>d</i> calculée (g.cm <sup>-3</sup> )		1,69	1,35
Masse moléculaire		208	312
<i>Z</i>		2	2

Quant au composé (II), l'enregistrement des intensités a été effectué avec un cristal de dimensions 0,15 × 0,15 × 1 mm, sur un diffractomètre automatique Pailred, à l'aide de la raie K $\alpha_1$  du Cu; 860 réflexions ont été retenues.

### Détermination des structures cristallines

Les structures ont été résolues par la méthode de l'atome lourd. L'affinement des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique anisotrope a été effectué à l'aide du programme SFLS-5 de Prewitt (1966). Dans le cas du dérivé triméthylé,

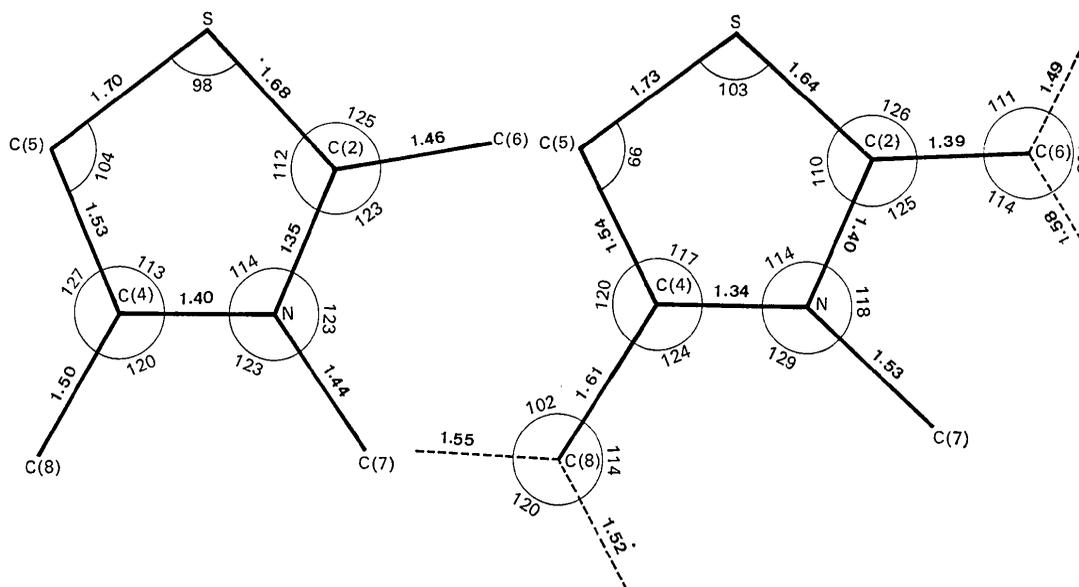


Fig. 1. Géométrie du cycle thiazolium dans les 2 composés sans tenir compte du phénomène de désordre.

l'indice de reliabilité final ( $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ ) est égal à 8,7 %, et à 10,8 % dans le cas de l'autre composé.

Sur la Fig. 1, nous avons représenté les géométries du cycle thiazolium obtenues à la fin de ces affinements. Dans les deux cas, le cycle thiazolium est plan et présente des distances interatomiques et des angles de valence comparables, aux écarts-type près. Cependant, cette géométrie s'écarte très largement de celle observée dans d'autres dérivés du thiazole étudiés par Power, Pletcher & Sax (1970) et Kraut & Reed (1962), où le cycle thiazolium a une géométrie correspondant aux angles et distances interatomiques usuellement admises. En particulier sur la Fig. 1, une anomalie au niveau de la liaison C(4)-C(5) est observée; on s'attend à trouver à ce niveau une double liaison d'environ 1,33 Å. Cette anomalie se répercute sur l'angle de valence du soufre (100° au lieu de 90° en général). Par ailleurs, sur les sections de densité électronique obtenues dans le cas des 2 structures, on trouve, au niveau C(5), des pics de l'ordre de 13 e.Å<sup>-3</sup> au lieu de 9 e.Å<sup>-3</sup> observés au niveau des autres atomes de carbone. Cela a pour effet d'induire, lors de l'affinement, un coefficient d'agitation thermique négatif à cet atome. Ces phénomènes anormaux nous ont conduits à rechercher une explication d'ordre cristallographique. En effet, malgré les analogies présentées par les 2 molécules, il n'a pas été possible de retenir une explication chimique plausible, rendant compte de la déformation du cycle thiazolium.

#### Test d'une hypothèse de structure désordonnée

Sur la Fig. 1 on constate que les molécules présentent une pseudosymétrie autour de la liaison N-C(7). Un retournement de certaines molécules, réparties statistiquement dans le cristal, autour de cette liaison comme indiqué sur la Fig. 2, affecte principalement le pic C(5), du fait, de la différence de numéro atomique entre le soufre et le carbone, et de la différence de longueur de liaison entre une simple liaison C-S et une double liaison C=C. (Nous avons affecté l'indice 2 aux atomes de la molécule retournée.) Appelons  $\alpha$  le degré d'occupation de la molécule normale, si l'on admet que le pic C(5) observé est un pic moyen entre les pics C(5) et S<sub>2</sub> réels, on obtient, pour  $\alpha$  la valeur de 0,7.

Nous avons pu localiser S<sub>2</sub> par section de Fourier différence en positionnant C(5) et en prenant la valeur de  $\alpha$  estimée plus haut. Sur une autre section de Fourier différence, en plaçant S<sub>2</sub> selon la position trouvée précédemment [degré d'occupation (1- $\alpha$ )=0,3] et une agitation thermique de 2 Å<sup>2</sup>, nous avons fait apparaître C(5). Les positions S<sub>2</sub> et C(5) ainsi trouvées diffèrent de celles données sur la Fig. 2, mais s'en rapprochent.

Un affinement a été conduit sur les coordonnées de C(5) et S<sub>2</sub> et sur leur agitation thermique en supposant le cristal imparfait  $\alpha=0,7$ ; il en résulte un abaissement de 1 % de  $R$  d'une part, et il en résulte des facteurs d'agitation thermique positifs d'autre part. L'hypo-

thèse du désordre autour de N-C(7) (Fig. 2) semble être satisfaisante en première approximation.

#### Résolution de la structure désordonnée du bromure de triméthyl-2,3,4 thiazolium

Notre hypothèse doit être plus approfondie, afin de voir si l'opération de retournement autour de N-C(7) affecte tous les atomes de la molécule. Dans ce but, un degré d'occupation  $\alpha=0,7$  a été attribué à tous les atomes de la molécule normale. Un ensemble de sections de Fourier différence a été effectué à l'aide des facteurs de structure calculés sur cette molécule et les facteurs de structure observés. Cette série différence doit faire apparaître les positions atomiques de la molécule retournée (1- $\alpha$ )=0,3. Les sections font apparaître des pics de densité électronique bien distincts, du point de vue de leur position, de ceux appartenant à la molécule normale.

Les atomes de la molécule retournée, ainsi localisés, ont été introduits dans le calcul des facteurs de structure, avec un degré d'occupation  $\alpha=0,3$  et des facteurs d'agitation thermique isotrope qui sont ceux des atomes correspondant dans la molécule normale.

L'ensemble des paramètres atomiques des deux molécules représentées par leur abondance respective  $\alpha$  et (1- $\alpha$ ) a ensuite été affiné distinctement, dans l'ordre suivant:

- (1) affinement sur l'ensemble des positions atomiques [molécule  $\alpha$  + molécule (1- $\alpha$ )];
- (2) affinement sur les coefficients d'agitation thermique de la molécule  $\alpha$  seulement.

A ce niveau de la résolution de la structure, nous avons voulu atteindre un facteur  $\alpha$  plus précis que celui de départ. Pour ce faire, nous avons fait varier le degré d'occupation des deux molécules et effectué les mêmes affinements (1) et (2) que précédemment; le test des

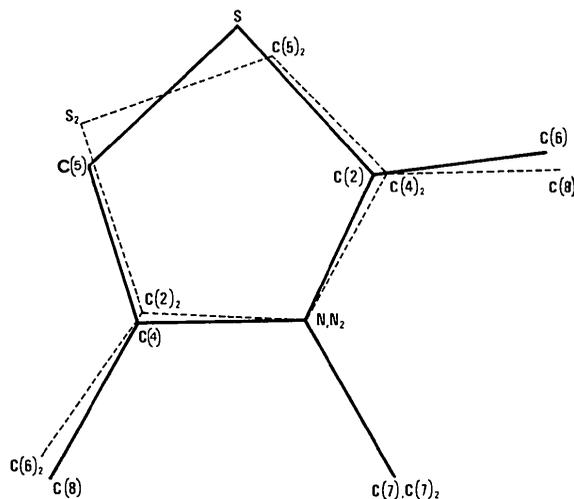


Fig. 2. Hypothèse de départ de retournement des molécules autour de N-C(7).

calculs étant la longueur de la liaison C(4)–C(5) et le facteur d'agitation thermique isotrope équivalent  $B_{eq}$  de l'atome C(5).

$$[B_{eq} = \frac{4}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + 2\beta_{12}ab \cos \gamma + 2\beta_{13}ac \cos \beta + 2\beta_{23}bc \cos \alpha)].$$

Le meilleur couple de valeurs a été obtenu pour  $\alpha = 0,65$ .

– Mise en évidence de la validité du test:

$\alpha$	C(4)–C(5)	$B_{eq}$ C(5)
0,70	1,42 Å	1,03 Å <sup>2</sup>
0,65	1,36 Å	1,74 Å <sup>2</sup>
0,60	1,41 Å	1,48 Å <sup>2</sup>

L'indice de reliabilité final de cette détermination de structure est  $R=7\%$ . *N.b.* l'introduction des molécules retournées dans les calculs fait croître le nombre de paramètres atomiques et, de ce fait, diminue la précision sur ces derniers. Dans le cas du dérivé diisopropyllé, la résolution de la structure aurait con-

Tableau 2. Coordonnées atomiques et écarts types correspondant du bromure de triméthyl-2,3,4 thiazolium [molécule  $\alpha$  + molécule  $(1-\alpha)$ ] en fin d'affinement

	x	y	z
Br	0,2189 (3)	0,3826 (3)	0,3585 (3)
S	0,3562 (6)	0,6561 (7)	-0,1892 (7)
N	0,259 (2)	0,808 (2)	0,162 (2)
C(2)	0,388 (2)	0,757 (3)	0,052 (3)
C(4)	0,127 (2)	0,774 (2)	0,058 (2)
C(5)	0,174 (2)	0,698 (3)	-0,138 (3)
C(6)	0,534 (3)	0,782 (3)	0,139 (3)
C(7)	0,250 (3)	0,902 (3)	0,382 (2)
C(8)	-0,019 (2)	0,832 (3)	0,162 (3)
S <sub>2</sub>	0,156 (1)	0,663 (1)	-0,182 (1)
N <sub>2</sub>	0,256 (3)	0,824 (3)	0,165 (4)
C(2) <sub>2</sub>	0,135 (4)	0,782 (5)	0,056 (5)
C(4) <sub>2</sub>	0,382 (4)	0,760 (5)	0,053 (5)
C(5) <sub>2</sub>	0,320 (4)	0,628 (4)	-0,168 (4)
C(6) <sub>2</sub>	-0,023 (5)	0,829 (5)	0,150 (6)
C(7) <sub>2</sub>	0,252 (5)	0,900 (6)	0,381 (6)
C(8) <sub>2</sub>	0,538 (5)	0,787 (6)	0,137 (6)

duit à des écarts types tels, que les résultats auraient perdu tout intérêt chimique.

### Résultats et discussion

Les valeurs des coordonnées atomiques ainsi que les écarts-type correspondant sont consignés dans le Tableau 2. Les coefficients des facteurs d'agitation thermique anisotrope et les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents  $B_{eq}$  sont portés sur le Tableau 3.\*

Nous avons représenté, sur la Fig. 3, la position relative des molécules en orientation  $\alpha$  et en orienta-

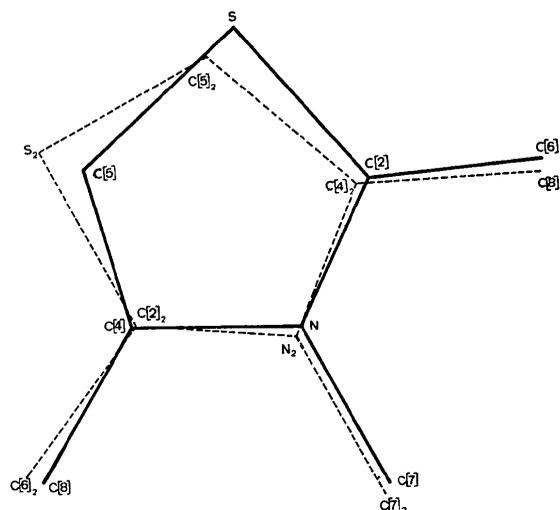


Fig. 3. Mise en évidence de la molécule retournée, positions relatives des molécules  $\alpha$  et  $(1-\alpha)$  dans le cristal désordonné de bromure de triméthyl-2,3,4 thiazolium.

\* Les tables de facteurs de structure peuvent être obtenues, sous le n°. A. O. 511 au Centre du Documentation du C.N.R.S., 26, rue Boyer, Paris 20e.

Tableau 3. Paramètres de vibration atomique avec écarts-type correspondant et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents dans le bromure de triméthyl-2,3,4 thiazolium

	$B_{eq}$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{22}$
Br	2,63	0,0120 (2)	0,0129 (3)	0,122 (3)	0,0042 (2)	-0,0012 (2)	0,0012 (2)
S	2,18	0,007 (1)	0,012 (1)	0,012 (1)	0,002 (1)	0,001 (1)	0,003 (1)
N	0,66	0,008 (2)	0,001 (3)	-0,000 (3)	0,003 (3)	-0,000 (2)	0,002 (3)
C(2)	2,68	0,011 (3)	0,014 (5)	0,016 (5)	0,007 (3)	-0,000 (3)	0,002 (4)
C(4)	1,90	0,008 (3)	0,009 (4)	0,012 (4)	0,003 (3)	-0,003 (3)	0,002 (3)
C(5)	1,74	0,005 (3)	0,006 (4)	0,011 (4)	-0,002 (3)	-0,009 (3)	-0,006 (3)
C(6)	3,13	0,009 (3)	0,019 (5)	0,019 (5)	0,005 (3)	-0,007 (3)	-0,000 (4)
C(7)	3,43	0,019 (5)	0,024 (6)	0,003 (3)	0,011 (4)	-0,005 (3)	-0,005 (3)
C(8)	3,43	0,010 (3)	0,020 (6)	0,020 (5)	0,006 (4)	0,003 (4)	0,003 (4)
S <sub>2</sub>	2,63	0,012 (3)	0,011 (2)	0,012 (2)	0,001 (2)	-0,005 (2)	-0,001 (2)
N <sub>2</sub>	0,55						
C(2) <sub>2</sub>	2,24						
C(4) <sub>2</sub>	1,94						
C(5) <sub>2</sub>	1,65						
C(6) <sub>2</sub>	3,04						
C(7) <sub>2</sub>	3,06						
C(8) <sub>2</sub>	3,15						

tion  $(1-\alpha)$ : tous les atomes sont dans le plan d'équation:

$$560x + 9770y - 2070z = 51170$$

aux écarts-type près sur les distances des atomes à ce plan, sauf  $C(5)_2$  qui s'en écarte notablement (0,3 Å). Ce résultat est dû au mauvais positionnement de  $C(5)_2$  qui se trouve sous le pic 5 de hauteur bien plus grande.

La géométrie finale du cycle thiazolium est représentée sur la Fig. 4; nous y avons noté les angles et distances interatomiques ainsi que les écarts-type sur ces paramètres. Cette géométrie, aux écarts-type près sur les distances et angles interatomiques, diffère peu de celle observée, par les auteurs cités précédemment, sur des composés à cycle thiazolium.

Comment le désordre moléculaire affecte-t-il les contacts intermoléculaires? Sur la Fig. 5, nous voyons comment se font les contacts moléculaires lorsque toutes les molécules sont en orientation normale, et

Tableau 4. *Contacts intermoléculaires les plus courts dans le bromure de triméthyl-2,3,4 thiazolium (les numéros se rapportent aux Fig. 5 et 6)*

Numéro des atomes sur les Fig. 5 et 6.	Nature des atomes ou groupements	Distances	Distances de van de Waals
1...15	Br...CH	3,18 Å	3,57 Å
1...11	Br...S	3,42	3,80
13...22	C...C	3,66	3,24
1...4	Br...C	3,70	3,57
1...7	Br...CH <sub>3</sub>	3,70	3,95
1...3	Br...N	3,71	3,45
5...27	C...CH <sub>3</sub>	3,90	3,62
7...19	CH <sub>3</sub> ...S	3,90	3,85
7...27	CH <sub>3</sub> ...CH <sub>3</sub>	3,90	4,00
8...25	CH <sub>3</sub> ...CH <sub>3</sub>	3,90	4,00

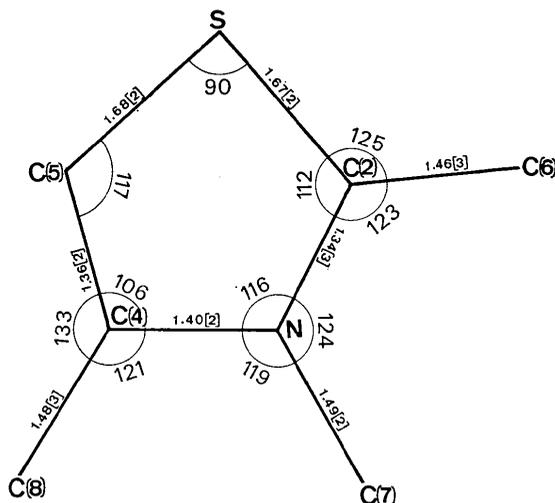


Fig. 4. Géométrie finale du cycle thiazolium dans le bromure de triméthyl-2,3,4 thiazolium.

nous avons porté, sur le Tableau 4, les contacts les plus courts. Nous y avons aussi placé les distances de van der Waals usuellement admises pour ce type de contact, afin d'avoir un point de comparaison.

Nous voyons que les interactions les plus fortes sont les interactions  $Br \cdots S$  et  $Br \cdots C(5)$ ; en effet, on ob-

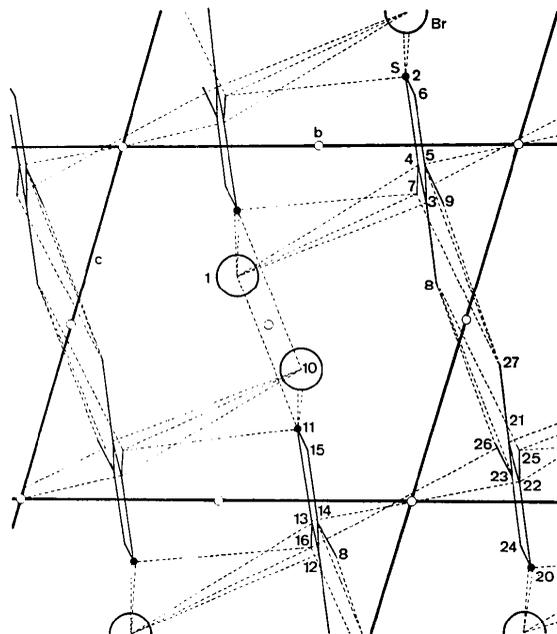


Fig. 5. Projections suivant a mettant en évidence les contacts intermoléculaires assurant la stabilité de l'édifice cristallin.

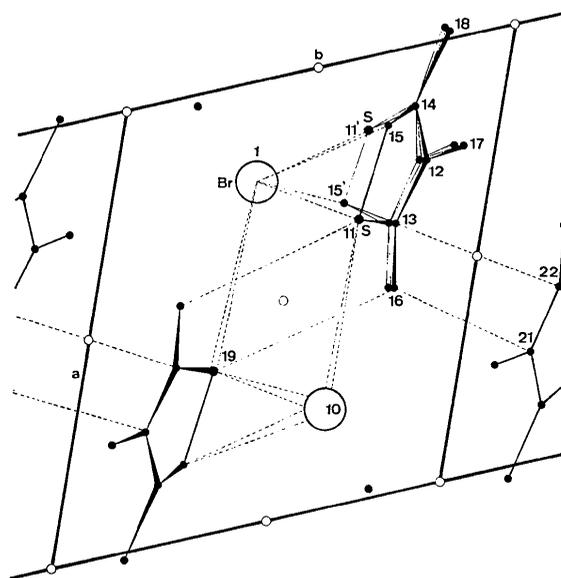


Fig. 6. Projection suivant c montrant les analogies de contact intenses avec l'atome Br lorsque la molécule est retournée (en sombre les molécules en orientation normale, en clair la molécule retournée.)

serve, à ces niveaux, des distances respectives de 3,41 et 3,18 Å bien plus courtes que les distances de van der Waals correspondantes 3,80 et 3,57 Å.

Lorsqu'une molécule est en orientation anormale, (Fig. 6), les contacts les plus courts restent de même nature, Br...S et Br...C(5) deviennent respectivement 3,35 et 3,41 Å, le contact van der Waals S...CH<sub>3</sub> est remplacé par un contact de van der Waals CH...CH<sub>3</sub>. Les analogies de contact, dans le cas d'une molécule en orientation normale et d'une molécule retournée, justifient le désordre moléculaire observé.

Il est à remarquer, pour le dérivé diisopropylylé, les interactions importantes sont analogues à celles observées ici. Les distances Br...S et Br...C(5) valent respectivement 3,53 et 3,51 Å, cela explique que, malgré une pseudosymétrie moins grande des molécules, ce désordre soit encore observé.

### Conclusion

De nombreux composés organiques présentent un désordre moléculaire à l'état cristallin. Nos résultats

montrent qu'une étude poussée des séries de Fourier différence permet d'une part, de déterminer le degré de désordre et, d'autre part, d'atteindre une géométrie moléculaire acceptable. Il a été important de pouvoir émettre une hypothèse de départ raisonnable sur le désordre, et ensuite de trouver le processus d'affinement qui permet d'obtenir ce résultat. Nous pensons que ce processus peut être appliqué plus généralement dans le cas de structures où il existe un désordre statique et où le nombre de paramètres d'affinement n'est pas prohibitif.

### Références

- BABADJAMIAN, A. & METZGER, J. (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 4878.  
 KRAUT, J. & REED, H. J. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 747.  
 PÈPE, G. (1971). Thèse de 3ème cycle, Marseille.  
 PÈPE, G., PIERROT, M. & CHANON, M. (1972). *Chem. Commun.* To be published.  
 POWER, L., PLETCHER, J. & SAX, M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 143.  
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

*Acta Cryst.* (1972). **B28**, 2123

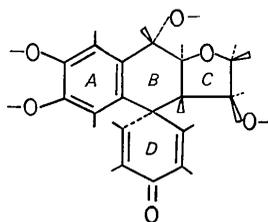
## The Crystal Structure of Athrotaxin

BY ANNE-MARIE PILOTTI

*Institute of Inorganic and Physical Chemistry, University of Stockholm, S-10405 Stockholm, Sweden*

(Received 30 December 1971)

The crystal structure of athrotaxin has been solved by a non-centrosymmetric direct method and refined to an *R* index of 0.044. The space group is *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> with four formula units of C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O per unit cell, and lattice parameters *a* = 15.263, *b* = 6.960, *c* = 14.529 Å. Athrotaxin is a naturally occurring phenol isolated from the heartwood of the Tasmanian conifer *Athrotaxis selaginoides* Don. (Cupressales, Taxodiaceae)



Ring *B* is in the *trans* configuration with respect to ring *C*, and rings *B* and *D* are connected in a *spiro* junction. All the hydrogen atoms are drawn to indicate the stereochemistry.

### Introduction

A number of related, easily oxidizable phenols have been isolated from the heartwood of the Tasmanian Conifer *Athrotaxis selaginoides* Don. (Cupressales, Taxodiaceae) (Erdtman & Vorbrüggen, 1960). All these compounds belong to a new family of natural

products called conioids (Daniels, Erdtman, Nishimura, Norin, Kierkegaard & Pilotti, 1971). One of these phenolic substances, a strongly levorotatory compound called athrotaxin, has the composition C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O. Structural studies of this compound by spectroscopic and chemical methods had been carried out but all attempts to determine a complete skeletal