

## Structure Cristalline et Moléculaire du 1,7,10,16-Tétraoxa-4,13-diazacyclooctadécane-dichloro-cuivre(II)

PAR MARIJA HERCEG\* ET RAYMOND WEISS

*Institut de Chimie,† Université Louis Pasteur, BP 296/R8, 67008-Strasbourg Cedex, France*

(Reçu le 25 octobre 1972, accepté le 20 novembre 1972)

$\text{CuCl}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4)$  crystallizes in space group  $P2_1/c$  with  $a = 12.209$  (19),  $b = 10.813$  (16),  $c = 12.588$  (5) Å and  $\beta = 93^\circ 39'$  (8)'. The structure was solved by the heavy-atom method and refined by full-matrix least-squares techniques to  $R = 0.044$  for the 1569 observed reflexions. The copper atom is situated in the cavity of the  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$  ring, and its coordination polyhedron is a distorted octahedron with two chlorine, two nitrogen and two oxygen atoms at the corners. The conformation of the  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$  ring in  $\text{CuCl}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4)$  has  $C_2$  symmetry. The twofold axis is approximately coincident with  $\text{Cl}(1)\text{--Cu--Cl}(2)$  axis. The shortest intermolecular contact is 3.267 Å between O(10) and C(14) of two different molecules.

### Introduction

Dietrich, Lehn & Sauvage (1969*a,b*) ont publié la synthèse de plusieurs composés macrocycliques contenant des hétéroatomes. Certains de ces cycles forment des composés stables avec des cations métalliques.

Le 1, 7, 10, 16-tétraoxa-4, 13-diazacyclooctadécane, (TDCO) contenant six atomes susceptibles de se comporter comme des ligands envers des cations métalliques, forme des composés stables avec des sels de métaux alcalins et alcalino-terreux et des métaux de transition (Herceg & Weiss, 1970*a,b*; Metz & Weiss, 1973; Moras, Metz, Herceg & Weiss, 1972). Des complexes cristallisés ont été isolés par la réaction de TDCO avec  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CuBr}_2$  dans  $\text{CHCl}_3$ . Afin de préciser la conformation du TDCO, lorsque les hétéroatomes sont liés aux ions métalliques, nous avons déterminé les structures cristallines et moléculaires de ces deux composés.

Nous présentons ici la structure cristalline et moléculaire du  $\text{CuCl}_2(\text{TDCO})$ .

### Partie expérimentale

Des monocristaux convenant pour une étude structurale ont été préparés par évaporation lente d'une solution de  $\text{CuCl}_2$  (TCDO) dans un mélange chloroforme-méthanol.

Le système cristallin, le groupe spatial et les paramètres de la maille élémentaire ont été déterminés sur une chambre de précession en utilisant le rayonnement  $K\bar{\alpha}$  du molybdène ( $\lambda = 0,71069$  Å). La densité a été mesurée par flottaison dans le tétrachlorure de carbone. Le groupe spatial trouvé est, d'après les extinctions

systématiques,  $P2_1/c$ . L'unité asymétrique de la maille élémentaire contient une molécule de  $\text{CuCl}_2(\text{TDCO})$ .

Les paramètres cristallins trouvés pour  $\text{CuCl}_2(\text{TDCO})$  sont:

$$\begin{array}{ll} a = 12,209 \text{ (19) \AA} & \beta = 93^\circ 39' \text{ (8)} \\ b = 10,813 \text{ (16)} & V = 1658 \text{ \AA}^3 \\ c = 12,588 \text{ (5)} & M = 396,80 \\ D_c = 1,59 \text{ (5)} & D_o = 1,59 \quad Z = 4. \end{array}$$

Les intensités diffractées ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre linéaire PAILRED avec le rayonnement  $K\bar{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda = 1,54178$  Å). Un cristal ayant les dimensions  $0,45 \times 0,18 \times 0,13$  mm a été utilisé pour mesurer les intensités par la méthode du balayage en  $\omega$  autour de  $[100]$ . L'angle de rotation du cristal de part et d'autre de la position calculée a varié de  $1,4$  à  $2,0^\circ$ , pour les réflexions correspondant à un angle de  $2\theta$  inférieur à  $25^\circ$ , et de  $1,2$  à  $1,5^\circ$ , pour les réflexions correspondant à un angle  $2\theta$  supérieur à  $25^\circ$ . L'erreur relative de l'intensité mesurée a été calculée en admettant une distribution de Poisson.

Seules les intensités ayant  $\sigma(I)/I \leq 0,2$  ont été utilisées pour la détermination de la structure (1569 réflexions). Les valeurs obtenues ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Le coefficient linéaire d'absorption pour le rayonnement  $K\bar{\alpha}$  du cuivre est de  $50,1 \text{ cm}^{-1}$ . Les effets de l'absorption n'ont cependant pas pu être corrigés par suite de la morphologie trop compliquée des cristaux.

### Résolution et affinement de la structure

La position de l'atome de cuivre a été déterminée à l'aide de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Les atomes de chlore, oxygène, azote et carbone ont été trouvés par la méthode de l'atome lourd.

Les facteurs de structure ont été calculés en utilisant les facteurs de diffusion atomique calculés d'après l'expression de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) améliorée par Forsyth & Wells (1959). Les constantes

\* Adresse permanente: Institut Ruder Bošković, Zagreb, Yougoslavie.

† Laboratoire de Cristalochimie associé au CNRS (ERA no. 8).



de structure observés et calculés sont donnés sur le Tableau 1.

Les coordonnées des atomes de cuivre, de chlore d'oxygène, d'azote et de carbone de l'unité asymétrique de la structure  $\text{CuCl}_2(\text{TDCO})$ , ainsi que les écarts-type correspondants, sont donnés sur le Tableau 2. Le Tableau 3 présente les facteurs d'agitation thermique anisotrope et les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents ( $B$ ). Le Tableau 4 donne les coordonnées des atomes d'hydrogène.

Tableau 2. *Coordonnées relatives des atomes lourds*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
O(1)	0,1539 (4)	-0,0524 (4)	0,0552 (4)
C(2)	0,1037 (6)	0,0560 (6)	0,0965 (6)
C(3)	0,0323 (6)	0,0139 (7)	0,1834 (6)
N(4)	0,0988 (4)	-0,0520 (5)	0,2700 (4)
C(5)	0,0224 (6)	-0,0852 (7)	0,3548 (6)
C(6)	0,0786 (6)	-0,1559 (7)	0,4448 (6)
O(7)	0,1517 (4)	-0,0722 (4)	0,5034 (4)
C(8)	0,2115 (7)	-0,1375 (7)	0,5877 (6)
C(9)	0,2752 (7)	-0,0475 (8)	0,6582 (6)
O(10)	0,3569 (4)	0,0177 (5)	0,6034 (4)
C(11)	0,3185 (6)	0,1348 (7)	0,5637 (6)
C(12)	0,3927 (6)	0,1783 (6)	0,4809 (6)
N(13)	0,3879 (5)	0,0968 (5)	0,3861 (4)
C(14)	0,4448 (6)	0,1600 (7)	0,2995 (6)
C(15)	0,4572 (6)	0,0787 (7)	0,2040 (6)
O(16)	0,3508 (4)	0,0641 (4)	0,1497 (4)
C(17)	0,3518 (6)	-0,0285 (7)	0,0692 (6)
C(18)	0,2485 (7)	-0,0231 (7)	-0,0032 (6)
Cu	0,2399 (1)	0,0273 (1)	0,3308 (1)
Cl(1)	0,1599 (2)	0,2180 (2)	0,3366 (2)
Cl(2)	0,3230 (2)	-0,1671 (2)	0,3259 (1)

La Fig. 1 présente une molécule de  $\text{CuCl}_2$  (TDCO) (Johnson, 1965). Les longueurs des liaisons et les

Tableau 4. *Coordonnées relatives des atomes d'hydrogène*

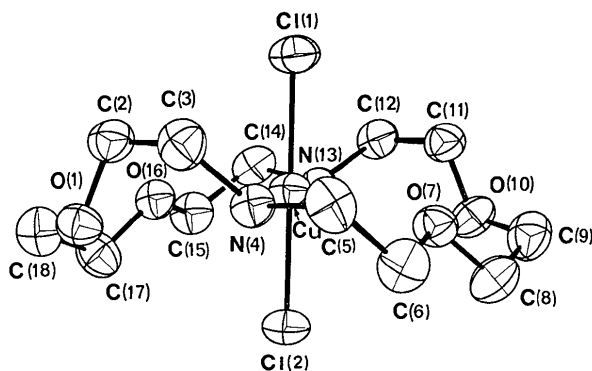
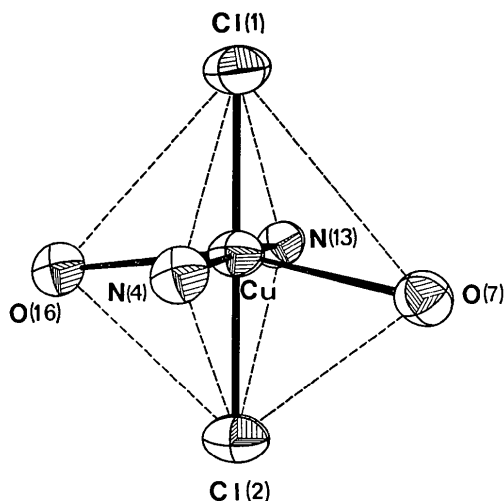
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H(21)	0,065	0,108	0,026
H(22)	0,167	0,129	0,124
H(31)	-0,026	-0,047	0,167
H(32)	-0,003	0,091	0,217
H(N4)	0,129	-0,138	0,245
H(51)	-0,042	-0,142	0,314
H(52)	-0,006	-0,005	0,371
H(61)	0,121	-0,247	0,428
H(62)	0,027	-0,178	0,493
H(81)	0,261	-0,188	0,552
H(82)	0,155	-0,178	0,637
H(91)	0,304	-0,096	0,719
H(92)	0,233	0,021	0,687
H(111)	0,331	0,200	0,635
H(112)	0,237	0,131	0,533
H(121)	0,466	0,183	0,506
H(122)	0,362	0,253	0,458
H(N13)	0,398	0,013	0,401
H(141)	0,526	0,192	0,341
H(142)	0,403	0,233	0,284
H(151)	0,490	0,000	0,232
H(152)	0,507	0,122	0,153
H(171)	0,372	-0,118	0,102
H(172)	0,403	-0,003	0,017
H(181)	0,252	-0,099	-0,066
H(182)	0,232	0,065	-0,043

angles de valence sont donnés sur les Tableaux 5, 6 et 7. L'atome de cuivre est situé dans la cavité du macrocycle. Le polyèdre de coordination est un octaèdre déformé ayant pour sommets les atomes de Cl(1), Cl(2), N(4), O(7), N(13) et O(16) [Fig. (2)]. Deux des hétéroatomes du cycle n'échangent donc pas de liaisons avec le cuivre. Les distances interatomiques O(1)-Cu et O(10)-Cu sont de 3,663 (5) Å et 3,634 (5) Å et l'angle O(1)-Cu-O(10) est de 163,6 (1)°.

Tableau 3. *Facteurs d'agitation thermique anisotrope ( $\times 10^5$ ) et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents ( $B$ )*

Les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont de la forme:  $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$ .

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	$B_{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )
O(1)	487 (45)	544 (50)	554 (39)	-56 (35)	4 (33)	-71 (33)	3,0
C(2)	524 (65)	580 (74)	504 (57)	51 (51)	-129 (49)	-30 (48)	3,0
C(3)	429 (64)	830 (79)	485 (54)	29 (53)	-86 (46)	-33 (53)	3,2
N(4)	294 (47)	587 (58)	440 (43)	-6 (38)	-48 (35)	3 (38)	2,4
C(5)	359 (66)	871 (78)	545 (59)	-76 (54)	74 (49)	-88 (56)	3,2
C(6)	543 (71)	683 (73)	543 (57)	-238 (58)	-79 (48)	-39 (53)	3,3
O(7)	492 (40)	512 (43)	457 (35)	-42 (32)	-18 (30)	-48 (32)	2,7
C(8)	567 (72)	741 (80)	582 (60)	30 (56)	-67 (52)	164 (57)	3,5
C(9)	595 (75)	984 (91)	507 (57)	80 (66)	-35 (50)	112 (60)	3,8
O(10)	443 (44)	726 (52)	595 (39)	16 (36)	-82 (32)	178 (37)	3,3
C(11)	613 (73)	613 (73)	481 (55)	69 (53)	-65 (50)	-10 (51)	3,2
C(12)	585 (70)	603 (73)	507 (57)	-49 (53)	-167 (50)	-38 (51)	3,2
N(13)	414 (49)	434 (52)	417 (42)	-32 (39)	-79 (35)	26 (37)	2,4
C(14)	460 (69)	669 (74)	638 (61)	-131 (54)	-104 (50)	88 (55)	3,3
C(15)	388 (65)	803 (76)	628 (62)	-16 (54)	-109 (48)	-7 (58)	3,4
O(16)	359 (41)	635 (48)	475 (36)	-19 (32)	-71 (29)	-5 (32)	2,7
C(17)	524 (69)	802 (78)	600 (60)	-47 (61)	35 (49)	-161 (62)	3,5
C(18)	513 (66)	778 (75)	546 (55)	-132 (57)	22 (49)	-19 (57)	3,4
Cu	340 (8)	424 (8)	457 (7)	24 (7)	-94 (6)	-44 (7)	2,3
Cl(1)	636 (18)	520 (17)	631 (15)	156 (13)	-215 (12)	-107 (12)	3,5
Cl(2)	460 (16)	482 (16)	637 (15)	78 (12)	-1 (12)	-31 (12)	3,0

Fig. 1. Molécule de  $\text{CuCl}_2(\text{TDCO})$ .Fig. 2. Polyèdre de coordination de cuivre dans  $\text{CuCl}_2(\text{TDCO})$ .

Les distances  $\text{Cu}-\text{Cl}(1)$  et  $\text{Cu}-\text{Cl}(2)$  de 2,284 (2) et 2,337 (2), ainsi que les distances  $\text{Cu}-\text{N}(4)$  et  $\text{Cu}-\text{N}(13)$  de 2,030 (5) et 2,039 (6) Å, correspondent approximativement à des liaisons covalentes simples cuivre-chlore et cuivre-azote. Celles trouvées pour  $\text{Cu}-\text{O}(7)$  et  $\text{Cu}-\text{O}(16)$  respectivement de 2,709 (5) et 2,754 (5) correspondent aux deux liaisons longues que l'on trouve

Tableau 5. Longueurs des liaisons des atomes lourds

$\text{O}(1)-\text{C}(2)$	1,435 (9) Å	$\text{N}(13)-\text{C}(14)$	1,496 (10) Å
$\text{C}(2)-\text{C}(3)$	1,511 (11)	$\text{C}(14)-\text{C}(15)$	1,504 (11)
$\text{C}(3)-\text{N}(4)$	1,497 (9)	$\text{C}(15)-\text{O}(16)$	1,437 (9)
$\text{N}(4)-\text{C}(5)$	1,506 (10)	$\text{O}(16)-\text{C}(17)$	1,425 (9)
$\text{C}(5)-\text{C}(6)$	1,496 (11)	$\text{C}(17)-\text{C}(18)$	1,510 (11)
$\text{C}(6)-\text{O}(7)$	1,441 (9)	$\text{C}(18)-\text{O}(1)$	1,443 (10)
$\text{O}(7)-\text{C}(8)$	1,434 (9)	$\text{Cu}-\text{Cl}(1)$	2,284 (2)
$\text{C}(8)-\text{C}(9)$	1,501 (11)	$\text{Cu}-\text{Cl}(2)$	2,337 (2)
$\text{C}(9)-\text{O}(10)$	1,433 (10)	$\text{Cu}-\text{N}(4)$	2,030 (5)
$\text{O}(10)-\text{C}(11)$	1,429 (9)	$\text{Cu}-\text{N}(13)$	2,039 (6)
$\text{C}(11)-\text{C}(12)$	1,499 (11)	$\text{Cu}-\text{O}(7)$	2,709 (5)
$\text{C}(12)-\text{N}(13)$	1,482 (9)	$\text{Cu}-\text{O}(16)$	2,754 (5)

Distance moyenne:  $\text{C}-\text{C}$ : 1,504 Å  
 $\text{C}-\text{O}$ : 1,435  
 $\text{C}-\text{N}$ : 1,495

Tableau 6. Longueurs des liaisons carbone-hydrogène et azote-hydrogène

$\text{C}(2)-\text{H}(21)$	1,13 Å	$\text{C}(11)-\text{H}(111)$	1,14 Å
$\text{C}(2)-\text{H}(22)$	1,15	$\text{C}(11)-\text{H}(112)$	1,05
$\text{C}(3)-\text{H}(31)$	0,98	$\text{C}(12)-\text{H}(121)$	0,94
$\text{C}(3)-\text{H}(32)$	1,04	$\text{C}(12)-\text{H}(122)$	0,92
$\text{N}(4)-\text{H}(N4)$	1,05	$\text{N}(13)-\text{H}(N13)$	0,94
$\text{C}(5)-\text{H}(51)$	1,10	$\text{C}(14)-\text{H}(141)$	1,14
$\text{C}(5)-\text{H}(52)$	0,96	$\text{C}(14)-\text{H}(142)$	0,95
$\text{C}(6)-\text{H}(61)$	1,14	$\text{C}(15)-\text{H}(151)$	0,99
$\text{C}(6)-\text{H}(62)$	0,94	$\text{C}(15)-\text{H}(152)$	1,02
$\text{C}(8)-\text{H}(81)$	0,95	$\text{C}(17)-\text{H}(171)$	1,07
$\text{C}(8)-\text{H}(82)$	1,05	$\text{C}(17)-\text{H}(172)$	0,97
$\text{C}(9)-\text{H}(91)$	0,97	$\text{C}(18)-\text{H}(181)$	1,14
$\text{C}(9)-\text{H}(92)$	0,99	$\text{C}(18)-\text{H}(182)$	1,09

Distance moyenne:  $\text{C}-\text{H}$ : 1,08 Å  
 $\text{N}-\text{H}$ : 0,99

habituellement dans le polyèdre de coordination lorsque le cuivre II est entouré octaédriquement par six ligands.

Les angles  $\text{N}(4)-\text{Cu}-\text{N}(13)$  et  $\text{O}(7)-\text{Cu}-\text{O}(16)$  valent respectivement: 175,6 et 164,4°; l'atome de cuivre est situé à 0,09 Å au-dessus de la ligne  $\text{N}(4)\cdots\text{N}(13)$  et à 0,37 Å au-dessus de la ligne  $\text{O}(7)\cdots\text{O}(16)$ . Les deux distances  $\text{Cu}-\text{Cl}(1)$  et  $\text{Cu}-\text{Cl}(2)$  ne sont pas équivalentes:  $\text{Cu}-\text{Cl}(1)=2,284$  (2) Å alors que  $\text{Cu}-\text{Cl}(2)=2,337$  (2) Å. Comme les atomes d'hydrogène des deux groupes  $\text{N}-\text{H}$  sont tous les deux situés du côté du chlore (2), la différence intervenant dans les distances

Tableau 7. Angles de valence des atomes lourds

$\text{O}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)$	107,2 (6)°	$\text{C}(18)-\text{O}(1)-\text{C}(2)$	112,3 (5)°
$\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{N}(4)$	111,0 (6)	$\text{Cl}(1)-\text{Cu}-\text{Cl}(2)$	179,4 (08)
$\text{C}(3)-\text{N}(4)-\text{C}(5)$	107,3 (5)	$\text{N}(4)-\text{Cu}-\text{N}(13)$	175,6 (2)
$\text{N}(4)-\text{C}(5)-\text{C}(6)$	112,6 (6)	$\text{O}(7)-\text{Cu}-\text{O}(16)$	164,4 (2)
$\text{C}(5)-\text{C}(6)-\text{O}(7)$	107,8 (6)	$\text{N}(4)-\text{Cu}-\text{O}(7)$	76,3 (2)
$\text{C}(6)-\text{O}(7)-\text{C}(8)$	109,8 (5)	$\text{N}(4)-\text{Cu}-\text{O}(16)$	101,5 (2)
$\text{O}(7)-\text{C}(8)-\text{C}(9)$	109,8 (6)	$\text{O}(7)-\text{Cu}-\text{N}(13)$	105,1 (2)
$\text{C}(8)-\text{C}(9)-\text{O}(10)$	112,6 (6)	$\text{N}(13)-\text{Cu}-\text{O}(16)$	76,0 (2)
$\text{C}(9)-\text{O}(10)-\text{C}(11)$	112,4 (5)	$\text{Cl}(1)-\text{Cu}-\text{N}(4)$	92,3 (2)
$\text{O}(10)-\text{C}(11)-\text{C}(12)$	108,8 (6)	$\text{Cl}(1)-\text{Cu}-\text{O}(7)$	98,1 (1)
$\text{C}(11)-\text{C}(12)-\text{N}(13)$	112,2 (6)	$\text{Cl}(1)-\text{Cu}-\text{N}(13)$	91,6 (2)
$\text{C}(12)-\text{N}(13)-\text{C}(14)$	108,6 (5)	$\text{Cl}(1)-\text{Cu}-\text{O}(16)$	97,5 (1)
$\text{N}(13)-\text{C}(14)-\text{C}(15)$	113,0 (6)	$\text{Cl}(2)-\text{Cu}-\text{N}(4)$	88,3 (2)
$\text{C}(14)-\text{C}(15)-\text{O}(16)$	108,1 (6)	$\text{Cl}(2)-\text{Cu}-\text{O}(7)$	81,9 (1)
$\text{C}(15)-\text{O}(16)-\text{C}(17)$	111,5 (5)	$\text{Cl}(2)-\text{Cu}-\text{N}(13)$	87,9 (2)
$\text{O}(16)-\text{C}(17)-\text{C}(18)$	110,9 (6)	$\text{Cl}(2)-\text{Cu}-\text{O}(16)$	82,6 (1)
$\text{C}(17)-\text{C}(18)-\text{O}(1)$	110,4 (6)		

Cu-Cl est probablement d'origine stérique (Tableau 8). Les distances intermoléculaires les plus courtes de Cl(1) et Cl(2) sont respectivement de 3,822 et 3,764 Å.

Tableau 8. Distances intramoléculaires entre les atomes Cl(1), Cl(2) et les atomes lourds du cycle TDCO plus courtes que 4,35 Å

Cl(1)-N(13)	3,104 Å	Cl(2)-N(13)	3,044 Å
Cl(1)-N(4)	3,115	Cl(2)-N(4)	3,049
Cl(1)-C(3)	3,261	Cl(2)-O(7)	3,320
Cl(1)-C(12)	3,302	Cl(2)-O(16)	3,374
Cl(1)-C(11)	3,468	Cl(2)-C(6)	3,425
Cl(1)-C(2)	3,522	Cl(2)-C(15)	3,525
Cl(1)-C(14)	3,594	Cl(2)-C(17)	3,600
Cl(1)-C(5)	3,697	Cl(2)-C(8)	3,658
Cl(1)-O(7)	3,781	Cl(2)-C(5)	3,816
Cl(1)-O(16)	3,799	Cl(2)-C(14)	3,859
		Cl(2)-O(10)	4,022
		Cl(2)-O(1)	4,065
		Cl(2)-C(12)	4,274
		Cl(2)-C(3)	4,340

Les distances intramoléculaires les plus courtes intervenant dans le cycle TDCO sont:

O(1) ... N(4)	2,827 (7) Å
O(1) ... O(16)	2,902 (7)
N(4) ... O(7)	2,977 (7)
O(7) ... O(10)	2,899 (7)
O(10) ... N(13)	2,913 (7)
N(13) ... O(16)	3,003 (7)

Les angles dièdres des liaisons C-C, C-O et C-N dans le cycle, calculés d'après la convention de Klyne & Prelog (1960) sont donnés dans le Tableau 9. La conformation du cycle TDCO dans les cristaux de  $\text{CuCl}_2(\text{TDCO})$  est proche de la symétrie  $C_2$ . L'axe d'ordre 2 coïncide approximativement avec l'axe Cl(1)-Cu-Cl(2). Dans les cristaux du cycle libre (Herceg & Weiss, 1972) et des complexes avec les alcalins (Moras *et al.*, 1972) et le plomb (Metz & Weiss, 1972), cette symétrie est  $2/m$ ; le plan de symétrie passant par les deux atomes d'azote et l'axe d'ordre 2 par le milieu des liaisons C(8)-C(9) et C(17)-C(18).

Tableau 9. Angles dièdres de TDCO dans la molécule de  $\text{CuCl}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4)$

O(1)-C(2)-C(3)-N(4)	59,3°
C(2)-C(3)-N(4)-C(5)	177,5
C(3)-N(4)-C(5)-C(6)	178,0
N(4)-C(5)-C(6)-O(7)	70,4
C(5)-C(6)-O(7)-C(8)	-177,2
C(6)-O(7)-C(8)-C(9)	-171,9
O(7)-C(8)-C(9)-O(10)	-63,2
C(8)-C(9)-O(10)-C(11)	95,0
C(9)-O(10)-C(11)-C(12)	-162,7
O(10)-C(11)-C(12)-N(13)	64,9
C(11)-C(12)-N(13)-C(14)	168,3
C(12)-N(13)-C(14)-C(15)	172,8
N(13)-C(14)-C(15)-O(16)	71,9
C(14)-C(15)-O(16)-C(17)	-169,8
C(15)-O(16)-C(17)-C(18)	-167,1
O(16)-C(17)-C(18)-O(1)	-64,5
C(17)-C(18)-O(1)-C(2)	92,6
C(18)-O(1)-C(2)-C(3)	-161,8

Les changements de conformation sont dus à la présence dans  $\text{CuCl}_2(\text{TDCO})$  de liaisons covalentes et dirigées avec les hétéroatomes alors qu'avec les ions  $\text{K}^+$  et  $\text{Pb}^{2+}$  ces liaisons sont principalement de nature électrostatique.

L'empilement des molécules est donné sur la projection  $h0l$  (Fig. 3). La distance intermoléculaire la plus courte est de 3,267 Å entre O(10) en  $x, y, z$  et C(14) en  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$  traduit de  $+a$  et  $+c$ . La distance de 3,267 Å correspond à peu près aux sommes des rayons de van der Waals de l'oxygène et  $-\text{CH}_2-$ .

Les autres distances intermoléculaires sont plus longues que 3,3 Å et correspondent aux contacts de van der Waals.

Nous remercions le Professeur J. M. Lehn, le Docteur J. P. Sauvage et M. B. Dietrich qui nous fourni le composé. M. H. remercie le Gouvernement Français pour l'octroi d'une bourse de recherche.

### Références

- DIETRICH, B., LEHN, J. M. & SAUVAGE, J. P. (1969a). *Tetrahedron Lett.* **34**, 2885-2888.  
 DIETRICH, B., LEHN, J. M. & SAUVAGE, J. P. (1969b). *Tetrahedron Lett.* **34**, 2889-2892.  
 FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412-415.  
 HERCEG, M. & WEISS, R. (1970a). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **6**, 435-437.  
 HERCEG, M. & WEISS, R. (1970b). *Proc. 13th ICCG*, **2**, 95.

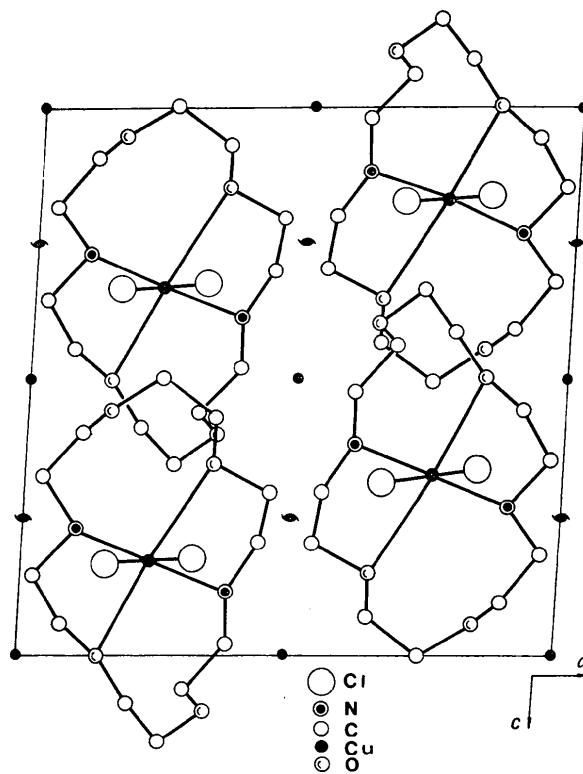


Fig. 3. Projection de la structure cristalline de  $\text{CuCl}_2(\text{TDCO})$  (suivant b).

- HERCEG, M. & WEISS, R. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 549–551.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.
- METZ, B. & WEISS, R. (1973). *Acta Cryst.* A paraître.
- MOORE, F. M. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
- MORAS, D., METZ, B., HERCEG, M. & WEISS, R. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 551–555.
- PREWITT, C. T. (1966). *A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program, SFLS 5*.
- ROLLETT, J. S. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, p. 114. Oxford: Pergamon Press.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 547

## Structure of a New Daphniphyllum Alkaloid, Daphnilactone B, by Direct Phase Determination

BY KYOYU SASAKI AND YOSHIMASA HIRATA

*Chemical Institute, Faculty of Science, Nagoya University, Chikusa, Nagoya, Japan*

(Received 26 July 1972; accepted 18 October 1972)

The structures of alkaloids isolated from *Daphniphyllum macropodum* Miquel have been classified into four complex ring systems. The new alkaloid, daphnilactone B, which was isolated from the fruit of the same plant, belongs to a new class. The compound crystallizes with four benzene molecules in the tetragonal space group  $P4_32_12$  (or the enantiomorphous  $P4_32_12$ ):  $a = 8.580 \pm 0.0001$ ,  $c = 55.529 \pm 0.005$  Å. The intensities were obtained from a crystal enclosed in a glass capillary on a four-circle diffractometer. Phases were determined directly from the structure-factor magnitudes by the symbolic addition procedure. The final  $R$  index for anisotropic refinement was 5.7% for 1902 observed reflexions. The structure of this alkaloid is characterized by a seven-membered lactone fused with a seven-membered and two six-membered rings.

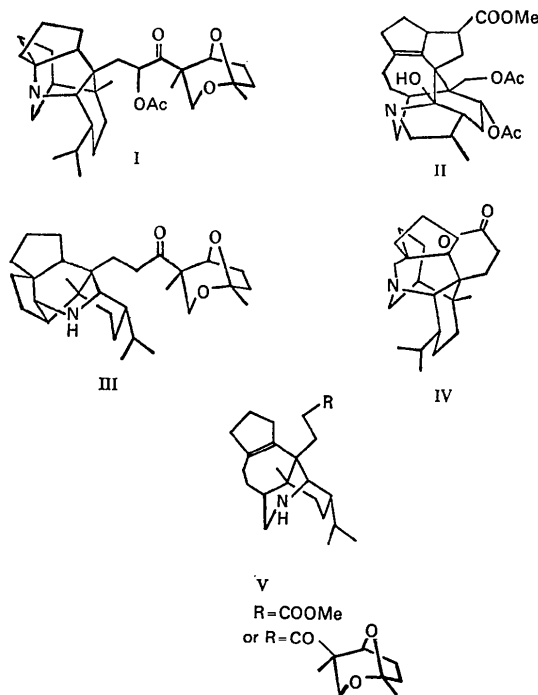
### Introduction

The presence of alkaloids in *Daphniphyllum macropodum* Miquel (Japanese name: Yuzuriha) was first reported by Yagi (1909). The first isolation and structure determination of the alkaloids were carried out by Sakabe, Irikawa, Sakurai & Hirata (1966). Until then, sixteen alkaloids had been isolated from the bark and leaves of the same plant and these were summarized in a paper by Toda, Irikawa, Yamamura & Hirata (1970). These daphniphyllum alkaloids have new complex carbon skeletons. Generally from a structural point of view, the daphniphyllum alkaloids have been classified into four groups [the daphniphylline (I) (Sakabe, Irikawa, Sakurai & Hirata, 1966), yuzurimine (II) (Sakurai, Sakabe & Hirata, 1966), secodaphniphylline (III) (Sasaki & Hirata, 1971), and daphnilactone A (IV) (Sasaki & Hirata, 1972*a*) groups]. This new alkaloid, daphnilactone B\* ( $C_{22}H_{31}O_2N$ ), is a major component of the alkaloids in the fruit, but it has never been obtained from the other parts of this plant.

Daphnilactone B is considered to be a new type of alkaloid from a comparison of its spectral and chemical properties with those of other alkaloids. The spectral data of daphnilactone B indicate that the alkaloid has a secondary methyl group [ $^1H\delta(CDCl_3)$  1.00 ppm, 3H,  $d, J = 6$  Hz], a vinyl proton ( $\delta 5.67$ , 1H), and a lactone ring ( $\nu_{max}$  (KBr) 1726  $cm^{-1}$ ) (Sasaki & Hirata, 1972*b*).

From a biogenetic point of view, we considered that

daphniphyllum alkaloids had a plausible common precursor (V), from which the four different kinds of alkaloids were derived as a result of bond formation. A structure determination of daphnilactone B was undertaken to clarify the biogenesis of daphniphyllum alkaloids.



\* The isolation and chemical properties of this compound will be reported in detail elsewhere.