

stimulating discussions. I wish to express my sincere gratitude to Professor Arne Magnéli for his kind interest and constructive comments on the manuscript. I am also grateful to Dr Don Koenig for revising the English text. This investigation has been supported by the Swedish Natural Science Research Council.

References

- HACKERT, M. L. & JACOBSON, R. A. (1971). *J. Solid State Chem.* **3**, 364–368.
- HÖRLIN, T., KIHLEBORG, L. & NIKLEWSKI, T. (1973). *Chem. Commun. Univ. Stockholm*. To be published.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- LÖFGREN, P. (1971a). *Acta Chem. Scand.* **25**, 44–58.
- LÖFGREN, P. (1971b). *Acta Chem. Scand.* **25**, 3893–3894.
- LÖFGREN, P. (1973). *Chemica Scripta*. To be published.
- LÖFGREN, P. & WALTERSSON, K. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 35–43.
- MACHATSCHKI, F. (1946). *Mh. Chem.* **77**, 333–342.
- MCMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLETT, J. H. & HUBBELL, J. H. (1969). *Compilation of X-ray Cross Sections*, UCRL-50174 sec. II Rev. 1.
- PANAGIOTOPOULOS, N. & BROWN, I. D. (1970). *Canad. J. Chem.* **48**, 537–543.
- SCHREINEMAKERS, F. A. H. & FILIPPO, A. (1906). *Chem. Weekbl.* **3**, 157–165.
- STEPHENS, J. S. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1970a). *Acta Cryst.* **B26**, 222–226.
- STEPHENS, J. S. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1970b). *Acta Cryst.* **B26**, 437–439.
- VRIES, R. DE & MIJLHOFF, F. C. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1696–1699.
- WILHELMI, K.-A. (1966a). Dissertation, Stockholm.
- WILHELMI, K.-A. (1966b). *Ark. Kem.* **26**, 149–156.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 2147

Structure Cristalline et Moléculaire de la Phyllochryisine

PAR CLAUDE RICHE*

Laboratoire de Cristallographie, 11, quai Saint-Bernard, Tour 44, 75005 Paris, France

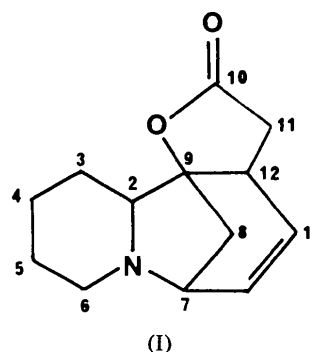
(Reçu le 5 mars 1973, accepté le 23 mars 1973)

The structure of an alkaloid, phyllochryisine, has been determined by direct methods, using a new approach to the symbolic addition procedure: the phase function. The space group is $P2_12_1$ with $a=8.52$, $b=10.60$, $c=12.12$ Å. The final R value is 0.097. The molecular configuration shows that the free electron pair of the nitrogen atom is not directed towards the double bonds, as it was suggested by ultraviolet spectra.

Introduction

Au cours de ces dernières années, l'étude chimique des constituants de différentes espèces végétales de la famille des Euphorbiacées (*Securinega suffruticosa*, *Securinega virosa*, *Phyllanthus discoïdes*) a permis de trouver un nouveau type d'alkaloïdes dont le chef de file est la sécurinine.

En 1962, la formule plane de la sécurinine et celle de son antipode optique la virosécurinine avaient été proposées (Saito, Kodera, Sugimoto, Horii & Tamura, 1962; Nakano, Yang & Terao, 1962). L'examen de la formule (I) montre la présence de deux éléments d'asymétrie; l'un est formé par le pont méthylénique 789; l'autre élément d'asymétrie est constitué par le carbone C(2). L'atome d'azote joue également un rôle dans la distribution spatiale des atomes de la molécule par suite d'une conformation préférentielle qui peut être adoptée par son doublet libre.



Parello, Melera & Goutarel (1963) montraient, à l'aide de la résonance magnétique nucléaire et de certaines dégradations chimiques, qu'un nouvel alcaloïde dénommé phyllochryisine devait être considéré comme un diastéréoisomère de la sécurinine. Les deux isomères diffèrent par la configuration de l'atome de carbone C(2), l'atome d'hydrogène étant en position *cis* ou *trans* par rapport au pont méthylénique.

* Adresse actuelle: Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91190, Gif s/Yvette, France.

La structure et la configuration absolue de la sécurinine Fig. 1(a) a été proposée par les chercheurs de l'université d'Osaka (Horii, Ikeda, Yamawaki, Tamura, Saito & Kodera, 1963) et confirmée par une étude aux rayons X sur le bromhydrate de la base (Imado, Shiro & Horii, 1964). Dans la molécule de sécurinine, l'hydrogène en 2 est en position *trans* par rapport au pont méthylénique, le doublet de l'atome d'azote étant, très probablement, en position *trans*, comme dans le bromhydrate de sécurinine. Le cycle pipéridique adopte la forme bateau.

Les spectres ultra violet des deux alcaloïdes: sécurinine et phyllochryssine présentent une bande d'absorption vers 330 $m\mu$ qui est responsable de la couleur jaune de ces produits (Parello *et al.*, 1963; Horii *et al.*, 1963). Cette absorption a été attribuée à un recouvrement des orbitales correspondant au doublet libre de l'atome d'azote et aux électrons du système conjugué: $O=C-C=C-C=C$. Nakano, Yang & Terao (1964) en ont déduit la conformation adoptée par le doublet de l'atome d'azote dans la molécule de phyllochryssine [Fig. 1(b)]. Le doublet devrait être, comme dans la sécurinine, en position *trans* par rapport au pont méthylénique pour permettre un tel recouvrement avec les orbitales.

Cependant, Pascard-Billy (1966) déterminait la structure cristalline de l'iodométhylate de phyllochryssine et montrait que dans ce composé, le doublet de l'atome d'azote est en position *cis* par rapport au pont méthylénique. Ce résultat contredisant l'interprétation du spectre ultra-violet (Nakano *et al.*, 1964); l'hypothèse d'un retournement de l'atome d'azote au moment de la méthylation a été avancée. Dans le cas de l'iodométhylate de phyllochryssine, l'encombrement du groupe méthyle qui doit se placer dans l'angle des cycles A et B, rend moins probable en effet la jonction *trans*.

Dans le but de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse du retournement de l'atome d'azote lors de la méthylation et d'apporter une conclusion aux nombreux travaux dont cette série d'alcaloïdes a fait l'objet, nous avons entrepris une étude aux rayons X sur la base: la phyllochryssine.

Partie expérimentale

Les cristaux ont été préparés par M. J. Parello. Ils sont jaunes, bien formés, sans direction de croissance préférentielle. Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir de clichés de cristal tournant et de Weissenberg. Les données cristallographiques sont:

Formule brute $C_{13}H_{15}O_2N$.
Masse moléculaire 217.
Système orthorhombique.
Groupe spatial $P2_12_12_1$.
 $a = 8,52 (2) \text{ \AA}$,
 $b = 10,60 (3)$,
 $c = 12,12 (3)$,

$V = 1094 \text{ \AA}^3$,
 $Z = 4$,
 $F(000) = 440$,
 $D_c = 1,32 \text{ g cm}^{-3}$,
 $D_m = 1,30$.
Nombre de données indépendantes 941.
Radiation utilisée $1,5418 \text{ \AA}$.

Les réflexions des strates $0kl$ à $6kl$ et de la strate $h0l$ ont été enregistrées, par la méthode des films superposés, sur un goniomètre de Weissenberg utilisé en équinclinaison. Les mesures ont été faites au microdensitomètre manuel. Sur 1113 réflexions observables, 941 avaient une intensité mesurable. Les mesures ont été corrigées par les facteurs de Lorentz-polarisation, puis les différentes strates ont été mises à la même échelle. Les facteurs de structure F_H ont été corrigés de l'agitation thermique et placés à l'échelle absolue au moyen de la courbe K , (Karle & Hauptman, 1953). Les facteurs de structure normalisés E_H ont ensuite été calculés.

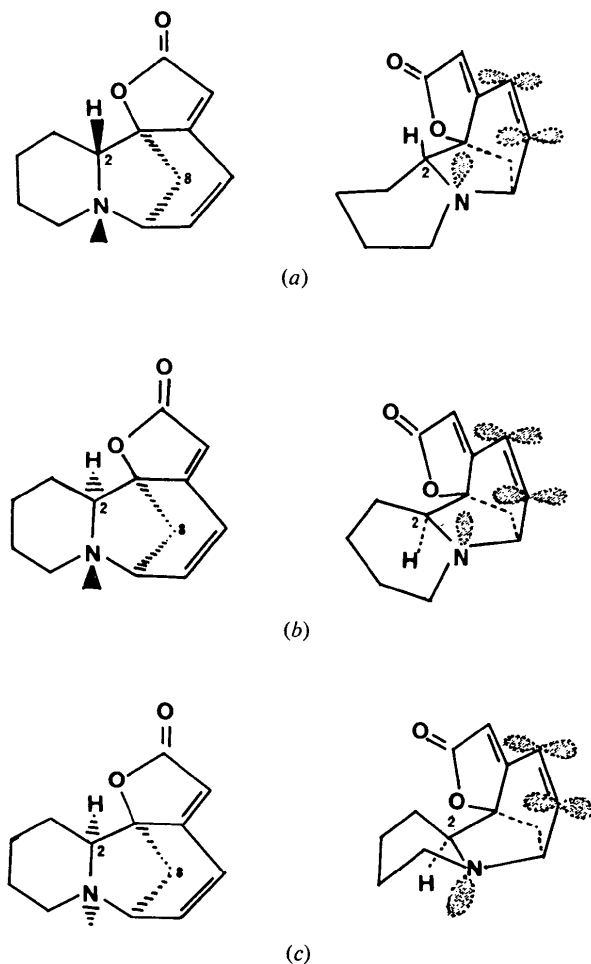


Fig. 1. Formules.

Résolution et affinement de la structure

L'origine de la maille et l'énantiomorphe ont été fixés en choisissant arbitrairement les valeurs de phases suivantes:

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	φ	$ E $
0	4	13	0	2,92
0	7	9	$\pi/2$	2,24
7	0	7	$\pi/2$	2,68
3	3	0	$\pi/2$	2,32

Par addition symbolique, en utilisant la formule $\varphi_H \sim \varphi_K + \varphi_{H-K}$ (Cochran, 1955; Karle & Karle, 1966) trente trois phases ont été déterminées en fonction des quatre phases précédentes et des symboles suivants:

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	φ	$ E $
5	1	10	<i>a</i>	2,73
6	10	3	<i>b</i>	2,90
3	2	0	<i>c</i>	2,41
0	4	6	<i>d</i>	2,61

Nous avons alors calculé la fonction de phases (Riche, 1970, 1971, 1972) dont les maximums indiquent les valeurs numériques les plus probables des symboles choisis. La fonction calculée $\mathcal{F}(a, b, c, d)$ présente 4 maximums (Riche, 1971, 1972) et pour ces 4 solutions le nombre des phases connues a été étendu par la formule des tangentes (Karle & Hauptman, 1956; Karle & Karle, 1966). Sur la synthèse de Fourier correspondant au maximum le plus important de la fonction des phases, les atomes composant la molécule ont pu être localisés.

D'autres séquences de phases, correspondant à des choix différents pour les symboles de départ, avaient été développées précédemment sans succès. La structure résolue, il est apparu notamment que deux invariants ($-\varphi_H + \varphi_K + \varphi_{H-K}$) s'éloignent fortement de la valeur zéro (écart: 109 et 149°). L'utilisation de ces 'phases fausses' au début de la procédure d'addition

symbolique a engendré un ensemble de phases incohérentes.

Nous avons affiné les paramètres par la méthode des moindres carrés (matrice complète), la quantité minimisée étant:

$$\sum w(|F_o| - |F_c|)^2.$$

Les facteurs de diffusion atomique ont été extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962), sauf dans le cas de l'hydrogène pour lequel nous avons utilisé les valeurs données par Stewart, Davidson & Simpson (1965).

Les coordonnées atomiques, les facteurs de température isotropes des 16 atomes et les 7 facteurs d'échelle ont été introduits dans une première série de cycles d'affinement. Lorsque la convergence a été atteinte:

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} = 0.17$$

les 941 facteurs de structure observés ont été placés à l'échelle absolue (les facteurs des 7 strates différaient très peu les uns des autres) et, par la suite, nous avons utilisé un facteur d'échelle général. Un facteur de température anisotrope pour chaque atome a été introduit et après plusieurs cycles d'affinement le facteur d'accord est passé à 0,13.

Les atomes d'hydrogène ont été localisés et introduits dans l'affinement avec un facteur de température isotrope égal à celui du carbone porteur. Nous avons affiné les coordonnées de ces atomes en fixant les facteurs de température. A la fin de l'affinement, le facteur d'accord était de 0,097.

Au cours de chacune des phases de l'affinement, une pondération $w = 1/\sigma^2 = f(|F_o|)$ a été utilisée. Ce schéma de pondération a été ajusté, chaque fois que cela s'est avéré nécessaire, de telle façon que les valeurs moyennes de $\langle w(F_o - |F_c|)^2 \rangle$ soient constantes dans tous les domaines de $|F_o|$ et de $\sin \theta$. En fin de calcul, le schéma de

Tableau 1. *Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) des atomes de carbone, azote et oxygène*

$$T = \exp [-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})].$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
N(1)	2175 (7)	1885 (5)	1126 (4)	145 (9)	99 (5)	55 (3)	8 (6)	-21 (4)	1 (3)
C(2)	2085 (7)	2005 (6)	2334 (4)	83 (8)	102 (5)	54 (3)	5 (6)	-7 (4)	-2 (4)
C(3)	2175 (11)	727 (7)	2894 (6)	210 (12)	106 (7)	61 (6)	-35 (8)	3 (7)	-2 (6)
C(4)	932 (11)	-193 (8)	2482 (8)	148 (12)	129 (7)	107 (6)	-25 (8)	13 (7)	4 (6)
C(5)	683 (13)	-60 (8)	1258 (8)	245 (17)	127 (8)	98 (6)	-55 (11)	-43 (9)	-8 (6)
C(6)	2003 (15)	617 (9)	709 (6)	301 (20)	131 (8)	70 (5)	-38 (11)	12 (8)	-28 (5)
C(7)	3537 (10)	2615 (7)	764 (5)	198 (13)	102 (6)	50 (3)	11 (8)	7 (5)	20 (4)
C(8)	3476 (9)	3744 (7)	1556 (6)	134 (11)	92 (6)	90 (6)	-2 (7)	2 (6)	15 (5)
C(9)	3400 (7)	2964 (5)	2603 (5)	103 (9)	73 (4)	66 (4)	17 (5)	10 (5)	0 (4)
C(10)	4169 (10)	3337 (8)	4376 (6)	162 (13)	124 (7)	77 (5)	-24 (9)	-28 (6)	-6 (6)
C(11)	5346 (10)	2565 (7)	3875 (6)	144 (12)	111 (6)	85 (5)	-1 (8)	-31 (6)	0 (5)
C(12)	4918 (8)	2370 (6)	2820 (5)	90 (9)	91 (5)	78 (4)	-19 (6)	10 (5)	0 (4)
C(13)	5753 (8)	1778 (7)	1914 (6)	90 (10)	111 (6)	103 (6)	3 (7)	18 (6)	19 (5)
C(14)	5005 (9)	1882 (9)	923 (6)	114 (10)	150 (8)	85 (5)	4 (9)	16 (6)	-5 (6)
O(1)	3036 (6)	3627 (4)	3602 (4)	146 (8)	102 (4)	72 (3)	2 (5)	-17 (4)	-18 (3)
O(2)	4026 (9)	3744 (7)	5288 (5)	279 (13)	200 (8)	71 (4)	-69 (9)	-13 (6)	-32 (5)

pondération était le suivant:

$$\sigma^2 = 0,32 - 0,067F_o + 0,019F_o^2 \text{ si } |F_o| \text{ est inférieur à } 10.$$

$$\sigma^2 = 0,50 - 0,065F_o + 0,017F_o^2 \text{ si } |F_o| \text{ est supérieur à } 10.$$

Au cours des derniers cycles d'affinement, 6 réflexions très intenses ont été enlevées (320, 121, 020, 211, 130, 012). L'écart entre $|F_o|$ et $|F_c|$ étant jugé trop important et probablement dû à des erreurs expérimentales.*

Les coordonnées finales et les paramètres thermiques sont donnés dans les Tableaux 1 et 2 avec les écarts types correspondant.

Tableau 2. Coordonnées atomiques ($\times 10^3$) et facteur d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène

	x (σ)	y (σ)	z (σ)	B (\AA^2)
H(2)	98 (13)	243 (9)	248 (9)	5,38
H(3a)	345 (11)	28 (8)	272 (8)	4,17
H(3b)	229 (12)	101 (9)	364 (8)	4,17
H(4a)	153 (10)	-110 (7)	267 (7)	3,54
H(4b)	-29 (10)	-2 (8)	261 (7)	3,54
H(5a)	42 (11)	-90 (8)	89 (7)	3,32
H(5b)	-14 (10)	73 (8)	88 (7)	3,32
H(6a)	181 (19)	68 (9)	-20 (8)	4,26
H(6b)	312 (11)	-4 (8)	98 (7)	4,26
H(7)	335 (11)	295 (8)	3 (8)	4,21
H(8a)	258 (15)	430 (12)	111 (10)	6,15
H(8b)	420 (1)	473 (10)	151 (9)	6,15
H(11)	627 (13)	221 (9)	409 (9)	5,06
H(13)	724 (12)	143 (10)	18 (8)	4,71
H(14)	605 (12)	120 (9)	57 (8)	5,15

Sur la Fig. 2, nous avons représenté la densité électronique au niveau des atomes. Les courbes d'égale densité sont tracées tous les électrons par \AA^3 , à partir de 1 e \AA^{-3} . Sur la série différence, Fig. 3, les courbes sont tracées tous les 0,1 e \AA^{-3} à partir de 0,1 e \AA^{-3} .

Les équations des plans moyens et les distances à ces plans sont rassemblées dans le Tableau 3. Les longueurs de liaisons et les angles sont indiqués sur les Figs. 5 et 6. Les écarts types sont, en moyenne, de 0,01 \AA sur les distances et de 0,7° sur les angles.

Description de la molécule

Le résultat le plus important de cette étude est la conformation adoptée par le doublet de l'atome d'azote: en *cis* par rapport au pont méthylénique [Fig. 1(c)]. La vue en perspective (Fig. 4) montre la stéréochimie de la molécule. Cette figure représente les ellipsoïdes d'agitation thermique qui contiennent 50% de la densité de probabilité (Johnson, 1965).

Les longueurs des liaisons C-N sont normales: 1,47, 1,44 et 1,46 \AA à comparer avec 1,47 \AA (Sutton, 1965).

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la National Lending Library, Angleterre (Publication Supplémentaire N° SUP 30104). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Les liaisons C-C sont également normales. On notera la conjugaison du système:

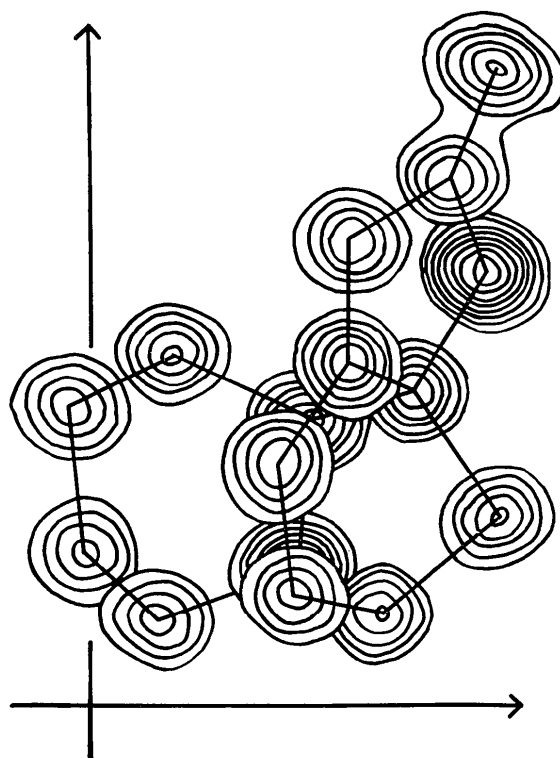
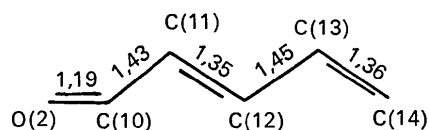


Fig. 2. Densité électronique.

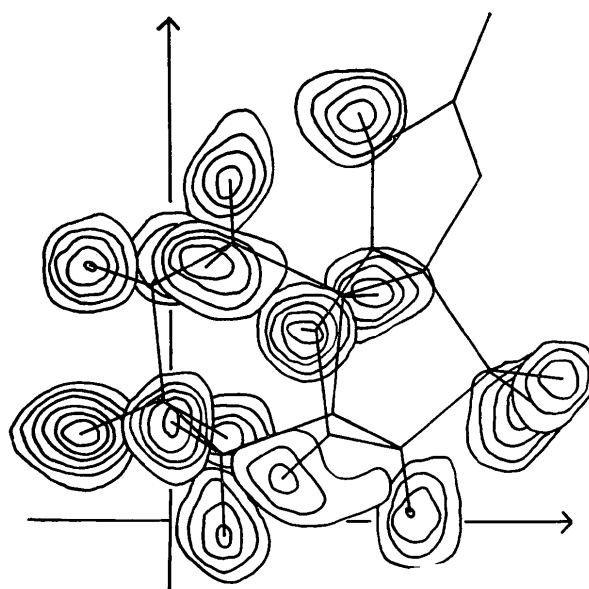


Fig. 3. Série différence.

Ces six atomes ne sont pas coplanaires. Les 5 atomes O(1), O(2), C(10), C(11) et C(12) sont dans un même plan (plan 2, Tableau 3) qui fait un angle de 6° avec le plan constitué par les atomes C(12), C(13) et C(14). La non coplanéité des doubles liaisons a également été observée dans les molécules d'iodo-méthylate de phyllochrysinine (Pascard-Billy, 1966) et de bromhydrate de sécurinine (Imado *et al.*, 1965).

Les deux liaisons C–O de la lactone, nominativement équivalentes, sont notablement différentes en longueur. Des écarts semblables ont été souvent observés et nous avons regroupé quelques valeurs récentes dans le Tableau 4. La liaison O(1)–C(9) correspond à la liaison simple: 1.43 Å (Sutton, 1965). La liaison C(10)–O(1), adjacente à la double liaison, est nettement raccourcie: 1.38 Å. Ceci peut être attribué à une contribution imminente de la forme mésomère:

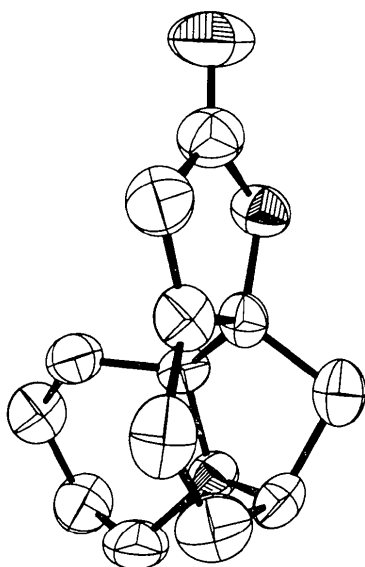
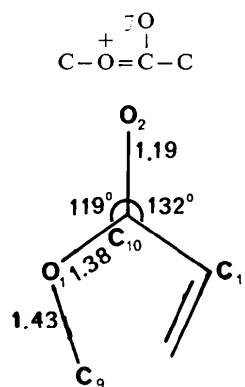


Fig. 4. Vue en perspective.



Cette contribution entraîne, en général, la planéité du groupe lactone; ce que l'on n'observe qu'approximativement dans la phyllochrysinine (plan 1, Tableau 3). Ceci étant probablement dû aux contraintes stériques imposées par le pont méthylénique.

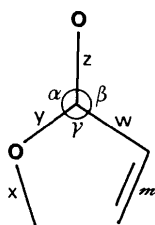
Tableau 3. Plan moyen

Equation du plan: $Ax + By + Cz + D = 0$, où x, y, z sont les coordonnées atomiques (Å) dans le trièdre a, b, c . D est la distance à l'origine.

	Plan							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
I								
II								
III								
IV								
V								
VI								
VII								
VIII								
O(1)	0,027	0,002*		0,031*				
O(2)	-0,032*	-0,005*		-0,027*				
N					-0,047*	0,026*		
C(2)					0,053*	-0,030*		
C(3)					-0,640			
C(4)					-0,126*			
C(5)					0,153*			
C(6)					-0,514			
C(7)						-0,030*	+0,037*	0,0*
C(8)						0,794		0,0*
C(9)	-0,032*	-0,089		-0,042*		0,018*	-0,025*	0,0*
C(10)	0,001*	0,000*		-0,003*				
C(11)	0,028*	0,011*		0,006*			0,200	
C(12)	0,043	-0,006*	0,000*	0,018*			0,029*	
C(13)			0,000*	0,177*			-0,002*	
C(14)			0,000*	0,289			-0,045*	

* Atomes dont les coordonnées ont servi au calcul du plan moyen.

Tableau 4. Comparaison des longueurs de liaison et des angles de valence dans quelques groupements lactone



<i>x</i>	1,44	1,48	1,47 ₅	1,46 ₄	1,44 ₄	1,43
<i>y</i>	1,37	1,38	1,34 ₀	1,35 ₈	1,35 ₅	1,38
<i>z</i>	1,19	1,22	1,21 ₅	1,19 ₈	1,21 ₆	1,19
<i>w</i>	1,51	1,50	1,51 ₁	1,52 ₂	1,45 ₂	1,43
α	123	121	120 ₀	121 ₆	121 ₄	119
β	129	129	120 ₉	128 ₄	129 ₁	132
γ	108	109	111 ₀	109 ₄	109 ₅	109
<i>m</i>	simple	simple	simple	simple	double	double
Référence	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	Cette étude

- (a) Anemonin (Karle & Karle, 1966).
 (b) Bromhydrate d'hymbacine (Fridrichsons & Mathieson, 1962).
 (c) β -D-Glucurono- γ -lactone (Jeffrey, Kim, Rosenstein & Corfield, 1967).
 (d) D-Galactono- γ -lactone (Jeffrey, Rosenstein & Vlasse, 1967).
 (e) L-Ascorbic acid (Hvoslef, 1968).

La Fig. 7 représente la projection 0yz du contenu de la maille. Nous n'avons trouvé dans cette structure qu'un très petit nombre de distances intermoléculaires courtes. La distance la plus courte sépare l'atome d'azote du carbone C(14) qui appartient à une molécule voisine.

Conclusion

Le résultat le plus important de cette étude concerne l'interprétation du spectre ultra-violet des deux alcaloïdes: phyllochryssine et sécurinine.

Rappelons que la phyllochryssine et la sécurinine, jaunes en solution, le sont également à l'état solide, que cette couleur est liée à une absorption dans l'ultra-violet et que la participation du doublet libre de l'atome d'azote à cette absorption a été prouvée (Parello *et al.*, 1963; Horii *et al.*, 1963).

Dans l'état cristallin, le doublet de l'atome d'azote de la molécule de phyllochryssine est en position *cis* par rapport au pont méthylénique. Le doublet libre n'est donc pas dirigé vers les doubles liaisons et par conséquent, il ne peut pas y avoir de recouvrement spatial entre l'orbitale libre de l'atome d'azote et les orbitales des doubles liaisons conjuguées, contrairement à ce qui se produit très probablement pour la molécule de sécurinine. La molécule de phyllochryssine étant rigide, l'atome d'azote a probablement, en solution, la même conformation.

L'interprétation du spectre ultra-violet par un tel recouvrement, interprétation qui avait permis à Nakano *et al.* (1964) de proposer une stéréochimie pour la phyllochryssine ne peut être retenue.

Le résultat que nous avons obtenu est intéressant car il montre qu'une interaction azote-système conjugué, se manifestant par une bande d'absorption secondaire dans l'ultra-violet peut avoir lieu sans que l'atome d'azote ait une conformation particulière.

Les calculs ont été effectués au centre de calcul du Centre National de la Recherche Scientifique à Orsay (CIRCE) sur les ordinateurs C.D.C. 3600 et I.B.M. 360/75 en utilisant les principaux programmes suivants:

- Calcul de la fonction des phases *DEVIN* (Riche, 1973).
 - Affinements: une modification de *ORFLS* de Busing, Martin & Levy (1962).

- Distances angles et plans moyens: programmes de la série NRC de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966).

L'auteur tient à remercier tout particulièrement Mme C. Pascard-Billy pour ses encouragements amicaux tout au long de cette étude. L'auteur remercie MM R.

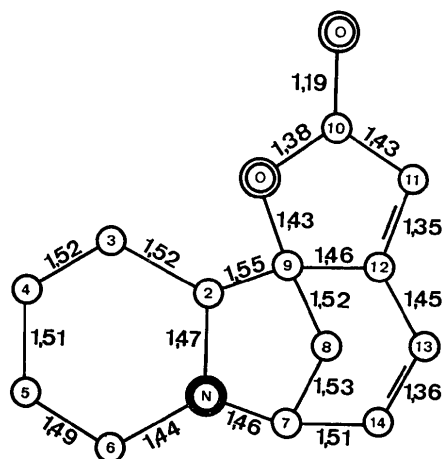


Fig. 5. Distances interatomiques (Å).

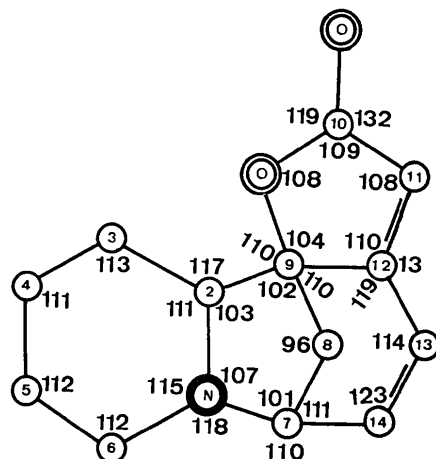


Fig. 6. Angles de valence (°).

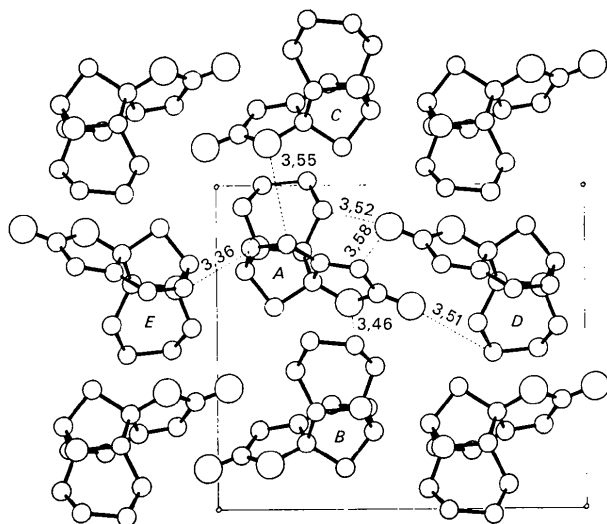


Fig. 7. Disposition des molécules dans la maille; projection suivant a . $A=(x, y, z)$; $B=(-x; -\frac{1}{2}+y; \frac{1}{2}-z)$; $C=(1-x; -\frac{1}{2}+y; \frac{1}{2}-z)$; $D=(\frac{1}{2}+x; \frac{1}{2}-y; 1-z)$; $E=(-\frac{1}{2}+x; \frac{1}{2}-y; -z)$.

Goutarel et J. Parello de lui avoir proposé le sujet de ce travail et de leur intérêt constant au cours de cette recherche.

Références

AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *World List of Crystallographic Computer Programs*. 2nd Ed. Appendix, p. 52. Utrecht: Oosthoek.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 COCHRAN, W. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 473-478.

FRIDRICHSONS, J. & MATHIESON, A. MCL. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 119-128.
 HORII, Z., IKEDA, M., YAMAWAKI, Y., TAMURA, Y., SAITO, S. & KODERA, K. (1963). *Tetrahedron*, **19**, 2101-2110.
 HVOSLEF, J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1431-1440.
 IMADO, S., SHIRO, M. & HORII, Z. (1964). *Chem. Ind.* p. 1691.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 JEFFREY, G. A., KIM, S. H., ROSENSTEIN, R. D. & CORFIELD, P. W. R. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 733-743.
 JEFFREY, G. A., ROSENSTEIN, R. D. & VLASSE, M. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 725-733.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 KARLE, I. L. & KARLE, J. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 555-559.
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 473-476.
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635-651.
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849-859.
 NAKANO, T., YANG, T. H. & TERAQ, S. (1962). *Chem. Ind.* pp. 1651-1652.
 NAKANO, T., YANG, T. H. & TERAQ, S. (1964). *J. Amer. Chem. Soc.* pp. 3441-3443.
 PARELLO, J., MELERA, A. & GOUTAREL, R. (1963). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 898-910.
 PASCARD-BILLY, C. (1966). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 369-374.
 RICHE, C. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **271**, 396-398.
 RICHE, C. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **272**, 1422-1424.
 RICHE, C. (1972). Thèse de doctorat es Sciences, Université de Paris VI. A. O. du CNRS: 6513.
 RICHE, C. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 133-137.
 SAITO, S., KODERA, K., SUGIMOTO, N., HORII, Z. & TAMURA, Y. (1962). *Chem. Ind.* pp. 1652-1653.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.
 SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. London: The Chemical Society.