

Fig. 3. Molecular packing in the crystal. For clarity only half of the molecules are presented.

approaches the expected value (1.48 Å) for an sp^2 – sp^2 C–C single bond. The H atoms H(1)–H(6), with the exception of H(5), are shifted by an average of 1.98° sideways, i.e. away from the corresponding aziridine ring. The structural parameters of *cis*-benzene-trisimine and aziridine do not show the very good agreement found between *cis*-benzene-trioxide and ethylene oxide.

The principle of spatial packing also discloses some interesting features: the outward-oriented protons [H(9)] of the molecules interact with the lone electron pairs on N(1') and N(2') of the neighbouring molecules, thereby forming uninterrupted linear chains along the [010] axis which are alternatively parallel or antiparallel depending on whether N(1') or N(2') is participating in the chain. The distances between the

intermolecular bridgehead atoms N(3)–N(1') and N(3)–N(2') (3.012 Å), as well as the flattened bond angle N–H–N of 174.78° , indicate classical H-bonds. Between the single linear strands, van der Waals interactions operate, so that the mean distance of the two 'back-to-back' oriented molecules is 3.77 Å with respect to their C atoms. The mode of the molecular packing and hydrogen bonds is given in Fig. 3.

We are indebted to Professor Dr H. Prinzbach and Dr R. Schwesinger, Universität Freiburg, for providing a sample of the substance. The authors also thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft, which supported this work. All computations were made at the Rechenzentrum der Universität Freiburg.

References

- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849–859.
 LITCKE, W. (1974). *Naturwissenschaften*, **61**, 684.
 LITCKE, W. & DRÜCK, U. (1974). *Angew. Chem.* **86**, 557–558.
 PRINZBACH, H. (1972). *Nachr. Chem. Tech.* **20**, 188–189.
 SCHENK, H. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 503–507.
 SCHWESINGER, R. (1978). Dissertation.
 SCHWESINGER, R. & PRINZBACH, H. (1972). *Angew. Chem.* **84**, 990–991.
 SCHWESINGER, R. & PRINZBACH, H. (1973). *Angew. Chem.* **85**, 1107–1109.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 VOGEL, E., ALTENBACH, H.-J. & SOMMERFELD, C.-D. (1972). *Angew. Chem.* **84**, 986–988.
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature (London)*, **150**, 151–152.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1908–1910

Chlorure de Cytidinium

PAR A. MOSSET, J. J. BONNET ET J. GALY

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, BP 4142, 31030 Toulouse CEDEX, France

(Reçu le 17 novembre 1978, accepté le 20 avril 1979)

Abstract. $C_9H_{14}N_3O_5^+ \cdot Cl^-$, orthorhombic, $P2_12_1$, $a = 11.00$ (1), $b = 16.304$ (7), $c = 6.648$ (4) Å, $V = 1192.5$ Å³, $Z = 4$, $\rho_x = 1.557$ Mg m⁻³, $\rho_{exp} = 1.55$ (1) Mg m⁻³. The structure was solved by direct methods and refined by least-squares calculations with anisotropic temperature factors to $R = 0.028$. The conformation of the nucleoside about the glycosidic bond is *anti* [$\chi_{CN} = 45.7$ (4)°]; the ribose ring is C(2')-*endo* and the conformation about C(4')–C(5') is *gauche-gauche*.

Introduction. L'évaporation lente d'une solution de chlorure de fer(II) et de cytidine (rapport 1/1; pH = 6) conduit à l'obtention de beaux monocristaux de chlorure de cytidinium.

Les intensités diffractées ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 Enraf–Nonius (radiation Mo $K\alpha$). 1206 réflexions, dont l'intensité satisfaisait à $I \geq 3\sigma(I)$, ont été retenues pour la détermination structurale (2106 réflexions mesurées).

La structure a été résolue par les méthodes directes à

l'aide du programme *MULTAN* (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974) et affinée par moindres carrés en inversant toute la matrice des équations normales.

Les facteurs de diffusion sont ceux proposés par Cromer & Waber (1974); ceux des atomes lourds sont corrigés de la diffusion anormale.

Une série de Fourier calculée avec 250 facteurs de structure normalisés ($E > 1,66$) permet de localiser l'atome de chlore et les atomes des cycles pyrimidine et ribose. L'utilisation combinée de cette structure partielle et de la formule de la tangente (Karle, 1968) conduit à la localisation de tous les atomes lourds de la structure.

Après affinement des positions atomiques de ces atomes et introduction des vibrations thermiques anisotropes, tous les atomes d'hydrogène sont localisés sur une série de Fourier différence. Deux cycles d'affinement sur l'ensemble des atomes et l'introduction de la correction d'extinction secondaire ($g = 0,18 \times 10^{-7}$) conduisent aux facteurs finals: $R = 0,028$, $R_w = 0,028$.*

Le Tableau 1 rassemble les différents paramètres atomiques ainsi que les écarts types correspondants. Les principaux angles et distances interatomiques et la numérotation des atomes sont donnés par la Fig. 1.

Discussion. La Fig. 1 rend compte de la géométrie du cation cytidinium. La base pyrimidine est quasiment plane, le plus grand écart au plan moyen étant observé pour N(4) (0,062 Å). La protonation en N(3) n'a pas d'effet significatif sur les longueurs de liaisons qui sont tout à fait comparables à celles observées pour la cytidine (Furberg, Petersen & Rømming, 1965).

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34408: 9 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

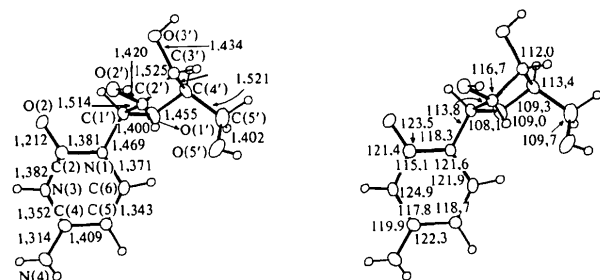


Fig. 1. Distances (Å) et angles (°) de liaisons dans le cation cytidinium. Les écarts standards moyens sont de 0,004 Å sur les longueurs de liaisons et 0,2° sur les angles. Angles non inclus sur la figure: O(1')-C(1')-C(2') = 105,7; C(1')-C(2')-C(3') = 101,1; C(2')-C(3')-C(4') = 101,5; C(3')-C(4')-O(1') = 106,5; C(1')-C(2')-O(2') = 110,6°.

Tableau 1. Positions atomiques et facteurs de température

Pour les atomes lourds, le facteur de température équivalent est donné.

	x	y	z	B (Å ²)
Cl	0,84151 (7)	0,94619 (5)	0,6863 (1)	3,1 (2)
N(1)	0,2546 (2)	0,8910 (1)	0,3047 (4)	2,0 (1)
C(2)	0,1785 (3)	0,9157 (2)	0,4581 (5)	2,5 (1)
O(2)	0,2067 (2)	0,9139 (2)	0,6342 (3)	3,3 (2)
N(3)	0,0649 (2)	0,9422 (2)	0,3970 (4)	2,6 (1)
C(4)	0,0255 (3)	0,9430 (2)	0,2042 (5)	2,6 (1)
N(4)	-0,0863 (3)	0,9663 (2)	0,1650 (5)	3,9 (2)
C(5)	0,1078 (3)	0,9197 (2)	0,0519 (5)	2,6 (1)
C(6)	0,2191 (3)	0,8939 (2)	0,1062 (5)	2,5 (1)
C(1')	0,3766 (2)	0,8607 (2)	0,3578 (5)	2,1 (1)
O(1')	0,4606 (2)	0,8974 (1)	0,2268 (4)	3,0 (1)
C(2')	0,3919 (2)	0,7692 (2)	0,3291 (5)	2,0 (1)
O(2')	0,3392 (2)	0,7259 (1)	0,4925 (3)	2,7 (1)
C(3')	0,5296 (3)	0,7627 (2)	0,3067 (5)	2,3 (1)
O(3')	0,5805 (2)	0,7657 (2)	0,5056 (4)	3,2 (2)
C(4')	0,5585 (3)	0,8397 (2)	0,1864 (6)	2,7 (1)
C(5')	0,5674 (4)	0,8250 (3)	-0,0396 (6)	4,3 (2)
O(5')	0,4607 (3)	0,7852 (2)	-0,1063 (4)	5,6 (2)
H(N3)	0,014 (3)	0,959 (2)	0,505 (6)	3,2
H(C5)	0,080 (4)	0,920 (2)	-0,097 (6)	3,6
H(C6)	0,281 (3)	0,877 (2)	0,013 (6)	3,2
H(C1')	0,391 (3)	0,877 (2)	0,509 (7)	2,7
H(C2')	0,354 (3)	0,751 (2)	0,213 (6)	2,8
H(C3')	0,557 (3)	0,714 (2)	0,243 (6)	3,3
H(C4')	0,633 (4)	0,862 (2)	0,232 (6)	3,6
H(C5')	0,642 (5)	0,792 (3)	-0,065 (7)	6,1
H'(C5')	0,583 (4)	0,876 (3)	-0,106 (7)	6,1
H(N4)	-0,139 (4)	0,984 (3)	0,255 (7)	4,8
H'(N4)	-0,107 (5)	0,964 (3)	0,059 (8)	4,8
H(O2')	0,337 (4)	0,670 (2)	0,451 (6)	3,4
H(O3')	0,668 (4)	0,769 (3)	0,485 (7)	4,0
H(O5')	0,479 (5)	0,773 (3)	-0,207 (8)	6,6

Tableau 2. Principaux angles de torsion selon la systématique de Sundaralingam (1969)

χ_{CN}	C(6)N(1)C(1')O(1')	45,7 (4)°
τ_{CN}	C(6)N(1)C(1')C(2')	-71,4 (4)
τ_0	C(4')O(1')C(1')C(2')	-23,9 (3)
τ_1	O(1')C(1')C(2')C(3')	38,6 (3)
τ_2	C(1')C(2')C(3')C(4')	-37,3 (3)
τ_3	C(2')C(3')C(4')O(1')	24,6 (3)
τ_4	C(3')C(4')O(1')C(1')	-0,8 (4)
φ_{OO}	O(1')C(4')C(5')O(5')	-65,1 (4)
φ_{OC}	C(3')C(4')C(5')O(5')	53,5 (4)
τ_{OO}	O(2')C(2')C(3')O(3')	-39,7 (4)

En revanche, selon les critères de Singh (1965), la valeur de l'angle C(2)-N(3)-C(4) augmente jusqu'à 124,9° (cytidine: 119,4°). Les valeurs des angles internes du cycle pyrimidine peuvent être rapprochées de celles observées pour les chlorures de (β -D-arabino-furanosyl)-1 cytosine (AFC) (Sherfinski & Marsh, 1973) et de désoxy-2' cytidine (DC) (Subramanian & Hunt, 1970).

La conformation du nucléoside par rapport à la liaison glycosidique est *anti* ($\chi = 45,7^\circ$). Le plissement

du sucre est C(2')-endo et la conformation par rapport à la liaison C(4')-C(5') *gauche-gauche* (Tableau 2). La conformation du ribose (enveloppe 2E) diffère sensiblement de celle existant dans la cytidine (demi-chaise 3T_2). Cette géométrie particulière du nucléoside entraîne la formation d'un contact intramoléculaire assez court: N(1)-O(2') = 3,109 (3) Å.

La vue stéréoscopique (Fig. 2) rend compte de la disposition spatiale des motifs. Il faut noter le faible recouvrement des bases pyrimidines; seul l'oxygène O(2) induit une faible interaction base-base: O(2^{II})-C(6^I) = 3,244 (4), O(2^{II})-N(1^I) = 3,404 (4) Å. L'interaction O(1')-cycle pyrimidine de la cytidine [O(1')-N(1) = 3,28; O(1')-C(2) = 3,18 Å] trouve ici un substitut dans l'interaction O(3')-base pyrimidine [O(3'^{III})-C(2^I) = 3,160 (4); O(3'^{III})-O(2^I) = 3,371 (4); O(3'^{III})-N(1^I) = 3,436 (4) Å]. Une interaction ribose-ribose assez forte existe également, due aux atomes d'oxygène extracycliques [O(3'^{III})-O(2^I) = 2,848 (4); O(3'^I)-O(5'^{IV}) = 2,907 (4); O(2'^I)-O(5'^{IV}) = 3,135 (4) Å]. Les positions équivalentes impliquées dans ces interactions sont les suivantes: (i) x, y, z ; (ii) $\frac{1}{2} - x, 2 - y, z - \frac{1}{2}$; (iii) $x - \frac{1}{2}, \frac{3}{2} - y, 1 - z$; (iv) $x, y, 1 + z$.

La Fig. 3 montre l'environnement de l'atome de chlore tout à fait semblable à celui trouvé dans les composés AFC et DC: Cl-N(3) = 3,122 (4); Cl-N(4) = 3,152 (4); Cl-N(4) = 3,292 (4) et Cl-O(1') = 3,363 (3) Å. Toutefois les contacts entre l'atome de chlore et les groupes NH₂ de la base [N(4)] sont plus marqués dans ce composé (3,22 Å en moyenne au lieu de 3,46 et 3,55 Å dans AFC et DC).

Au contraire de la situation observée pour la cytidine, l'oxygène O(2) ne participe pas au réseau de liaisons hydrogène dans ces composés comme d'ailleurs dans le composé DC et les deux formes de l'acide cytidilique (Sundaralingam & Jensen, 1965; Bugg & Marsh, 1967).

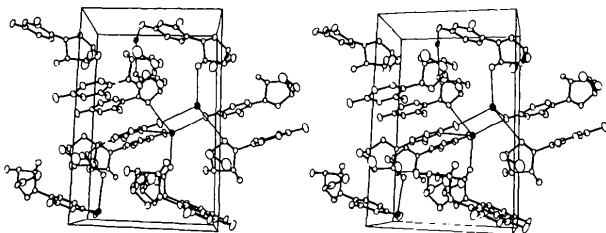


Fig. 2. Vue stéréoscopique de l'empilement cristallin.

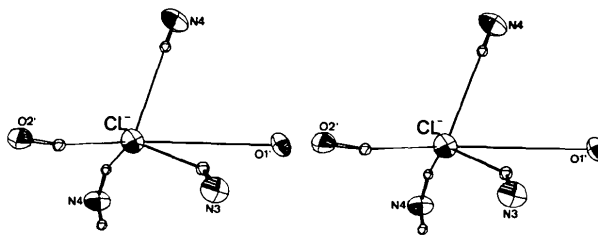


Fig. 3. Vue stéréoscopique de l'environnement de l'atome de chlore.

Tous les calculs ont été effectués sur ordinateur CII Iris 80. Les programmes utilisés sont des versions locales des programmes suivants: *FORDAP*, programme de sommation de Fourier et de recherches de pics (A. Zalkin); *NUCLS5*, programme d'affinement par moindres carrés issu du programme *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962); *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964); et *ORTEP* (Johnson, 1965).

Références

- BUGG, C. E. & MARSH, R. E. (1967). *J. Mol. Biol.* **25**, 67-82.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV, Tableau 2.2.A, pp. 72-98. Birmingham: Kynoch Press.
- FURBERG, S., PETERSEN, C. S. & RØMMING, C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 313-320.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KARLE, J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 182-186.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- SHERFINSKI, J. S. & MARSH, R. E. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 192-198.
- SINGH, C. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 861-864.
- SUBRAMANIAN, E. & HUNT, D. J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 303-311.
- SUNDARALINGAM, M. (1969). *Biopolymers*, **7**, 821-860.
- SUNDARALINGAM, M. & JENSEN, L. H. (1965). *J. Mol. Biol.* **13**, 914-929.