

## L'Azido-2 Désoxy-2 $\beta$ -D-Galactopyrannoside *tert*-Butylique, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>

PAR Y. ODDON, B. FERRARI, E. GUY ET A. A. PAVIA\*

Laboratoire de Chimie Bioorganique, Faculté des Sciences, Centre Universitaire d'Avignon, 33, rue Louis Pasteur, 84000 Avignon, France

J. P. REBOUL

Laboratoire de Chimie Thérapeutique, Faculté de Pharmacie, Université d'Aix-Marseille II, 27, Boulevard Jean Moulin, 13385 Marseille CEDEX 5, France

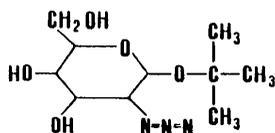
ET G. PÈPE

Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline, Université d'Aix-Marseille III, Campus Luminy, Case 913, 13288 Marseille CEDEX 2, France

(Reçu le 28 mai 1982, accepté le 6 juin 1983)

**Abstract.**  $M_r = 261$ , orthorhombic,  $P2_122_1$ ,  $a = 8.944$  (2),  $b = 10.412$  (2),  $c = 14.467$  (2) Å,  $V = 1347.2$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m = 1.27$  (3),  $D_x = 1.288$  g cm<sup>-3</sup>, Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 1.54184$  Å,  $\mu = 8.86$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 560$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.053$  for 1299 reflexions. Conformational parameters are calculated and compared with those of similar molecules. In relation to the so-called 'exo-anomeric effect' as a determining factor in the conformational properties of glycosides, the values for some torsional angles are noteworthy.

**Introduction.** L'étude structurale de l'azido-2 désoxy-2  $\beta$ -D-galactopyrannoside *tert*-butylique s'inscrit dans le cadre d'un ensemble de recherches concernant la synthèse chimique (Lacombe, Pavia & Rocheville, 1981), les propriétés conformationnelles (Pavia & Lacombe, 1981) et les propriétés biologiques d'un certain nombre de glycosides notamment les *O*-glycopeptides. Parmi ces derniers, les acétamido-2 désoxy-2  $\alpha$ -D-galactopyrannosyl-L-sérine et L-thréonine ont fait l'objet de toute notre attention (Ferrari & Pavia, 1980, 1982) en raison du fait qu'ils représentent les déterminants antigéniques de spécificité  $T_N$  (Springer & Tegtmeyer, 1981) dont l'apparition à la surface des globules rouges est souvent liée à des désordres hématologiques graves (Cartron, Andreu, Cartron, Bird, Salmon & Gerbal, 1978; Cartron & Nurden, 1979). Le produit étudié dans ce travail constitue un des précurseurs possibles du composé final.



**Partie expérimentale.** L'azido-2 désoxy-2  $\beta$ -D-galactopyrannoside *tert*-butylique a été préparé par désacétylation du tri-*O*-acétyl-3,4,6 azido-2 désoxy-2  $\beta$ -D-galactopyrannoside *tert*-butylique. Ce dernier est synthétisé par condensation du bromure de glycosyle correspondant (Lemieux & Ratcliffe, 1978) avec l'alcool *tert*-butylique.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton a été réalisé dans l'eau lourde après un triple échange avec D<sub>2</sub>O, 99,5% et lyophilisation. Il est caractérisé par la présence d'un doublet à 4,55 p.p.m. attribué au proton anomère H(1). La valeur de la constante de couplage  $J_{12} = 7,5$  Hz confirme sans ambiguïté la configuration  $\beta$  du carbone anomère. Par ailleurs le proton H(2) apparaît fortement blindé comme prévu à 3,25 p.p.m. sous la forme d'un quadruplet ( $J_{12} = 7,5$ ,  $J_{23} = 10$  Hz). La valeur de la constante de couplage  $J_{23}$  est totalement en accord avec une orientation axiale des deux protons H(2) et H(3) et confirme la conformation  ${}^4C_1$  du cycle pyranose. Les signaux des protons H(3) et H(4) se retrouvent à 3,50 et 3,75 p.p.m. respectivement sous forme de quadruplet pour le premier ( $J_{34} = 3,0$  Hz) et d'un doublet élargi pour le second ( $J_{45} = 1,0$  Hz). Les signaux des protons H(5), H(C6A), H(C6B) sont confondus en un seul pic élargi, centré à 3,6 p.p.m. Le groupement *tert*-butyle apparaît sous la forme d'un signal unique (9 protons) à 1,25 p.p.m.

Le spectre du <sup>13</sup>C a été réalisé à 80 MHz sur un appareil WP 80 Bruker, sur une solution aqueuse et les déplacements chimiques ont été mesurés par rapport au dioxanne (67,86 p.p.m.) pris comme référence interne. Les valeurs mesurées sont les suivantes ( $\delta$  p.p.m.): pyranose, 97,7 C(1), 61,8 C(2), 72,6 C(3), 69,0 C(4), 76,0 C(5), 65,05 C(6); aglycone, 78,8 (carbone quaternaire) 28,6 (3 CH<sub>3</sub>). Les valeurs rapportées ci-dessus appellent deux remarques:

\* Auteur auquel toute correspondance doit être adressée.

—le déplacement chimique du C(2) fortement blindé (61,8 p.p.m. contre 72,1 p.p.m. dans le galactopyranoside méthylique par exemple) confirme la présence du groupement azido en position 2.

—le blindage exceptionnel du carbone anomère C(1) 97,67 p.p.m. alors qu'il est de 103,5 p.p.m. dans l'azido-2 désoxy-2  $\beta$ -D-galactopyranoside méthylique et de 104,9 p.p.m. dans le  $\beta$ -D-galactopyranoside méthylique. Nous avons voulu vérifier si la conformation envisagée sur la base de ce résultat était conforme à nos prévisions (Pavia & Lacombe, 1981) et si l'effet *exo*-anomère (Lemieux, Pavia, Martin & Watanabe, 1969; Lemieux, Koto & Voisin, 1979) contribuait à cette conformation.

**Données expérimentales.** Monocristaux obtenus à température ambiante par évaporation lente d'une solution dans le dichlorométhane, forme de prismes inclinés à base hexagonale, transparents et incolores (1 à 2 mm de côté, 0,5 mm d'épaisseur), diffractomètre automatique Nonius CAD-4 jusqu'à  $\theta = 73^\circ$  (Centre de Diffractométrie Automatique de l'Université Claude Bernard à Lyon, France), Cu  $K\alpha$  monochromatisée par réflexion sur du graphite, cristal approximativement taillé en un cube de 0,15 mm d'arête, balayage de  $\theta-2\theta$ ; la maille orthorhombique a été affinée sur le diffractomètre à l'aide de 25 réflexions indépendantes,  $D_m$  par flottaison du cristal dans un mélange benzène- $CCl_4$ ; les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, pas d'absorption, 1573 réflexions mesurées, 1299 réflexions indépendantes  $I > 3\sigma(I)$  [ $\sigma(I)$  étant l'erreur due au comptage statistique],  $h = 0-11$ ,  $k = 0-12$ ,  $l = 0-17$ , 3 réflexions de référence (variation  $\leq 3\%$ ). Méthodes directes de phasage à l'aide du MULTAN80 (Main *et al.*, 1980) dans le cadre d'une hypothèse non centrée; l'affinement par moindres carrés (basée sur  $F$ ) à l'aide du SHELX (G. M. Sheldrick, 1976), les facteurs de structure initialement tous affectés d'un même poids unitaire; les facteurs de diffusion de Cromer & Mann (1968) ont été utilisés pour les atomes d'oxygène, d'azote et de carbone; les valeurs données par Stewart, Davidson & Simpson (1965) ont été appliquées aux atomes d'hydrogène; l'affinement des paramètres relatifs aux 18 atomes non hydrogène, facteurs d'agitation thermique isotrope, conduit à  $R = 0,13$ ; avec des facteurs de température anisotropes  $R = 0,084$ ; une analyse de Fourier différence fait apparaître tous les atomes d'hydrogène; quelques cycles d'affinement supplémentaires, hydrogènes avec facteurs d'agitation thermique isotrope, conduisent à  $R_w = 0,064$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ,  $R = 0,053$ .\*

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des liaisons C—H, des angles de torsion et les données de plan moyen du galactopyranosyle ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38657: 15 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.

**Discussion.** Les coordonnées des atomes non hydrogène sont données dans le Tableau 1 et les longueurs et angles des liaisons dans le Tableau 2. La molécule est représentée sur la Fig. 1.

Tableau 1. Coordonnées ( $\times 10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes correspondant au squelette moléculaire

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{eq}$ ( $\text{\AA}^2$ )
C(1)	3203 (4)	-1653 (4)	2744 (3)	3,52 (15)
C(2)	3145 (4)	-1378 (4)	1710 (2)	3,40 (14)
C(3)	4044 (4)	-198 (4)	1461 (2)	3,85 (16)
C(4)	3680 (4)	925 (4)	2094 (2)	3,80 (16)
C(5)	3741 (4)	500 (4)	3093 (3)	3,57 (15)
O(5)	2724 (3)	-555 (2)	3236 (2)	3,40 (10)
C(6)	3344 (6)	1541 (4)	3780 (3)	4,53 (19)
C(1')	2488 (5)	-3544 (4)	3670 (3)	4,27 (17)
C(2')	2745 (11)	-2829 (5)	4558 (3)	7,23 (33)
C(3')	1078 (9)	-4328 (7)	3719 (5)	7,72 (38)
C(4')	3822 (10)	-4367 (7)	3413 (6)	8,26 (42)
O(1)	2185 (3)	-2642 (2)	2910 (2)	3,80 (10)
O(3)	3780 (4)	176 (4)	527 (2)	5,17 (17)
O(4)	2216 (4)	1426 (3)	1898 (2)	4,53 (13)
O(6)	3549 (5)	1137 (4)	4704 (2)	5,78 (18)
N(1)	3805 (5)	-2465 (4)	1194 (3)	5,26 (18)
N(2)	2921 (6)	-3328 (4)	999 (3)	6,42 (23)
N(3)	2213 (9)	-4175 (6)	788 (5)	10,85 (43)

Tableau 2. Distances ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) interatomiques avec leurs écarts-type

C(1)–C(2)	1,523 (4)	C(2)–N(1)	1,479 (5)
C(2)–C(3)	1,512 (5)	N(1)–N(2)	1,229 (6)
C(3)–C(4)	1,521 (5)	N(2)–N(3)	1,128 (7)
C(4)–C(5)	1,512 (5)	C(1)–O(1)	1,395 (4)
C(5)–O(5)	1,441 (4)	O(1)–C(1')	1,471 (4)
O(5)–C(1)	1,414 (4)	C(1')–C(2')	1,503 (6)
C(3)–O(3)	1,426 (4)	C(1')–C(3')	1,504 (7)
C(4)–O(4)	1,438 (4)	C(1')–C(4')	1,516 (7)
C(5)–C(6)	1,512 (5)		
C(6)–O(6)	1,414 (5)		
C(1)–C(2)–C(3)	111,7 (3)	C(1)–C(2)–N(1)	109,7 (3)
C(2)–C(3)–C(4)	111,5 (3)	C(3)–C(2)–N(1)	106,8 (3)
C(3)–C(4)–C(5)	110,1 (3)	C(2)–N(1)–N(2)	114,7 (4)
C(4)–C(5)–O(5)	109,7 (3)	N(1)–N(2)–N(3)	173,9 (6)
C(5)–O(5)–C(1)	110,7 (2)	O(5)–C(1)–O(1)	108,2 (3)
O(5)–C(1)–C(2)	109,4 (3)	C(2)–C(1)–O(1)	106,6 (3)
C(2)–C(3)–O(3)	111,1 (3)	C(1)–O(1)–C(1')	118,6 (3)
C(4)–C(3)–O(3)	109,0 (3)	O(1)–C(1')–C(2')	110,6 (3)
C(3)–C(4)–O(4)	110,8 (3)	O(1)–C(1')–C(3')	103,2 (4)
C(5)–C(4)–O(4)	109,1 (3)	O(1)–C(1')–C(4')	108,9 (4)
C(4)–C(5)–C(6)	114,2 (3)	C(2')–C(1')–C(3')	110,9 (5)
O(5)–C(5)–C(6)	107,7 (3)	C(2')–C(1')–C(4')	111,6 (5)
C(5)–C(6)–O(6)	112,2 (4)	C(3')–C(1')–C(4')	111,3 (5)

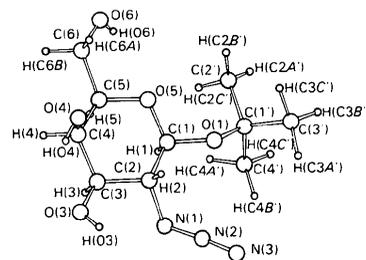


Fig. 1. Numérotation des atomes de l'azido-2 désoxy-2  $\beta$ -D-galactopyranoside *tert*-butylique obtenue à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965).

Le cycle D-galactopyrannosyle a une conformation chaise comme en atteste la position des atomes C(1) et C(4) qui se situent de part et d'autre du plan moyen passant par les atomes C(2), C(3), C(5), O(5) ayant pour équation  $-0,8035x + 0,5183y - 0,2928z + 3,6791 = 0$ .

Les angles de pliage sont respectivement de  $126,3 (2)$  et  $131,6 (2)^\circ$  entre les plans O(5), C(1), C(2) et C(3), C(4), C(5) avec le plan C(2), C(3), C(5), O(5).

La longueur moyenne des liaisons C—C est de  $1,517 (5) \text{ \AA}$  et celle des trois liaisons C—O non concernées par l'effet anomère est de  $1,426 (4) \text{ \AA}$ . Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles calculées sur 57 résidus pyraniques dans le sophorose ( $1,522$  et  $1,426 \text{ \AA}$ ) par Ohanessian, Longchambon & Arène (1978). La valeur moyenne des angles intracycliques qui concernent les atomes de carbone dans l'état d'hybridation  $sp^3$  est de  $110,5 (3)^\circ$ .

Les longueurs de liaison C(1)—O(5) ( $1,414 \text{ \AA}$ ) et C(1)—O(1) ( $1,395 \text{ \AA}$ ) sont similaires à celles observées dans l'*O*- $\beta$ -D-galactopyrannosyl-4 D-glucopyrannose (Bugg, 1973), dans l' $\alpha$ -O-( $\beta$ -D-xylopyrannosyl)-L-sérine (Delbaere, Kamenar & Prout, 1975) et dans le cellobiose (Chu & Jeffrey, 1968). Par contre la liaison C(1')—O(1)  $1,471 \text{ \AA}$  et l'angle C(1)—O(1)—C(1')  $118,6^\circ$  sont sensiblement supérieurs aux valeurs correspondantes données par ces auteurs. Ces différences sont vraisemblablement la conséquence d'une forte interaction stérique entre le groupement *tert*-butyle très encombrant et le cycle galactopyrannosyle.

Nous retrouvons la distorsion angulaire entre C(4)—C(5)—C(6) ( $114,2^\circ$ ) et C(6)—C(5)—O(5) ( $107,7^\circ$ ) qui permet l'éloignement du substituant porté par le C(5) par rapport à celui porté par le C(4).

Nous retrouvons des angles de torsion identiques à ceux donnés dans le  $\beta$ -D-galactose (B. Sheldrick, 1976) et dans le  $\beta$ -D-galactopyrannoside méthylique (Sheldrick, 1977).

Les valeurs des angles de torsion  $\varphi$  {C(2)—C(1)—O(1)—C(1')} =  $149,3 (3)^\circ$  et  $\psi_1$  {C(1)—O(1)—C(1')—C(3')} =  $172,3 (4)^\circ$  sont proches des valeurs théoriques de  $\pm 180^\circ$  et plaident en faveur d'une contribution importante de l'effet *exo*-anomère (Lemieux, Koto & Voisin, 1979). Par ailleurs les angles  $\psi_2$  {C(1)—O(1)—C(1')—C(2')} =  $53,7 (3)^\circ$  et  $\psi_3$  {C(1)—O(1)—C(1')—C(4')} =  $-69,3 (4)^\circ$  très proches des valeurs idéales  $\pm 60^\circ$ , montrent que la liaison C(1)—O(1) subit deux interactions justifiant le blindage exceptionnel du carbone anomère C(1) et confirment l'hypothèse selon laquelle le blindage du carbone en RMN du  $^{13}\text{C}$  résulte non pas d'une polarisation des électrons par compression stérique, mais par 'interactions *gauches*' (Gorenstein, 1977).

La liaison C(6)—O(6) est *trans* par rapport à la liaison C(4)—C(5) et *gauche* par rapport à C(5)—O(5). Cette conformation '*trans-gauche*' {C(4)—C(5)—C(6)—O(6) =  $-174,5 (4)^\circ$ } est analogue à celle obser-

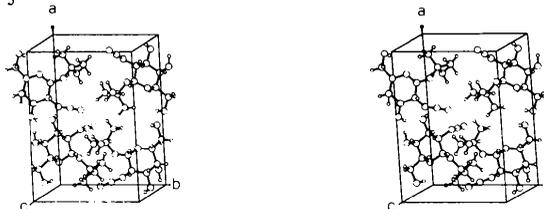


Fig. 2. Vue stéréoscopique montrant l'empilement moléculaire de l'azido-2 désoxy-2  $\beta$ -D-galactopyrannoside *tert*-butylique.

vée {C(4')—C(5')—C(6')—O(6')} =  $-173,3^\circ$ } dans l' $\alpha$ -mélitiose par Kanters, Roelofsens, Doesburg & Koops (1976).

Nous observons une liaison hydrogène intramoléculaire faisant intervenir l'atome H(O4) et l'oxygène O(3) placé en position équatoriale par rapport au cycle. Le calcul donne O(4)—H(O4) =  $0,93 (6)$ ; O(3)···H(O4) =  $2,28 (6)$ ; O(3)···O(4) =  $2,754 (4) \text{ \AA}$ ; O(3)···H(O4)—O(4) =  $112 (2)^\circ$ .

Une vue stéréoscopique (Fig. 2) de l'empilement moléculaire permet de mettre en évidence l'orientation de la molécule.

Au sujet de l'empilement dans le cristal, la cohésion est entre autre assurée par l'existence d'une liaison hydrogène intermoléculaire unique impliquant l'atome H(O3) et l'atome d'oxygène O(6') et nous avons O(3)—H(O3) =  $0,76 (8)$ ; O(6')···H(O3) =  $2,07 (8)$ ; O(3)···O(6') =  $2,761 (5) \text{ \AA}$ , avec O(3)—H(O3)···O(6') =  $152 (5)^\circ$ ; l'indice (i) caractérise la position  $(1/2 - x, \bar{y}, -1/2 + z)$ .

Ce travail a bénéficié d'une aide de la DGRST, décision n° 81 F 0388. Nous tenons à remercier Monsieur S. Lecoq du Centre de Diffractométrie Automatique (Université de Lyon I, France) pour l'assistance technique qu'il nous a apportée lors de l'enregistrement des intensités diffractées ainsi que Madame D. Laporte (CRMC2 Marseille, France) pour son aide sur le plan informatique.

#### Références

- BUGG, E. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* **7**, 908–918.  
 CARTRON, J. P., ANDREU, G., CARTRON, J., BIRD, W. G., SALMON, CH. & GERBAL, A. (1978). *Eur. J. Biochem.* **92**, 111–119.  
 CARTRON, J. P. & NURDEN, A. T. (1979). *Nature (London)*, **282**, 621–623.  
 CHU, S. S. C. & JEFFREY, G. A. (1968). *Acta Cryst.* **B34**, 830–838.  
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.  
 DELBAERE, L. T. J., KAMENAR, B. & PROUT, K. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 862–865.  
 FERRARI, B. & PAVIA, A. A. (1980). *Carbohydr. Res.* **79**, C1–C7.  
 FERRARI, B. & PAVIA, A. A. (1982). *Bioorg. Chem.* **11**, 85–95.  
 GORENSTEIN, D. G. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2254–2258.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL 3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 KANTERS, J. A., ROELOFSENS, G., DOESBURG, J. M. & KOOPS, T. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2830–2837.  
 LACOMBE, J. M., PAVIA, A. A. & ROCHEVILLE, J. M. (1981). *Can. J. Chem.* **59**, 473–481.

- LEMIEUX, R. U., KOTO, S. & VOISIN, D. (1979). *Anomeric Effect, Origin and Consequences*, édité par W. A. SZAREK & D. R. HORTON. *ACS Symp. Ser.* No. 87, pp. 17–29.
- LEMIEUX, R. U., PAVIA, A. A., MARTIN, U. C. & WATANABE, K. (1969). *Can. J. Chem.* pp. 4427–4440.
- LEMIEUX, R. U. & RATCLIFFE, R. M. (1978). *Can. J. Chem.* **57**, 1244–1251.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980) *MULTAN-80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- OHANESSIAN, J., LONGCHAMON, F. & ARÈNE, F. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3666–3667.
- PAVIA, A. A. & LACOMBE, J. M. (1981). *Nouv. J. Chim.* **5**, 100–108.
- SHELDRIK, B. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1016–1020.
- SHELDRIK, B. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3003–3005.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- SPRINGER, G. F. & TEGTMEYER, H. (1981). *Br. J. Hematol.* **47**, 453–460.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

*Acta Cryst.* (1983). **C39**, 1309–1310

## Tétrafluoro-2,3,5,6 Benzènediamine-1,4, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>

PAR M. M. GRANGER,\* L. TOUPET ET G. P. CHARBONNEAU

Groupe de Physique Cristalline, ERA au CNRS n° 070015, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 18 février 1983, accepté le 9 juin 1983)

**Abstract.**  $M_r = 180.11$ , orthorhombic,  $Pca2_1$ ,  $a = 15.090$  (9),  $b = 3.694$  (7),  $c = 12.073$  (9) Å,  $V = 673$  (3) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.778$  Mg m<sup>-3</sup>, Mo  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu = 0.1802$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 360$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.04$  for 638 significant reflections. The title compound is a commercial compound. 2,3,5,6-Tetrafluoro-1,4-benzenediamine (at 293 K) can be cited as a possible example of a non-centrosymmetric crystal containing centrosymmetric molecules.

**Introduction.** On sait que de nombreux composés du benzène penta ou hexasubstitués présentent des structures cristallines désordonnées (Charbonneau & Trotter, 1968; Wojcik, Charbonneau, Delugeard & Toupet, 1980). Une étude préliminaire par analyse thermique différentielle du tétrafluoro-2,3,5,6 benzènediamine-1,4 avait indiqué la possibilité d'un changement de phase à 394 K. Nous présentons dans ce travail la structure à 293 K.

**Partie expérimentale.** Aiguille (0,2 × 0,2 × 0,7 mm) sous tube capillaire, cristallisée à partir d'une solution saturée d'éthanol, diffractomètre CAD-4 (Université de Rennes), paramètres de maille calculés à partir d'un affinement portant sur 25 réflexions. Remarquons que le groupe spatial  $Pcbm$  est compatible avec ces mêmes extinctions. Pas de correction d'absorption; 1045 réflexions indépendantes mesurées: technique  $\omega/2\theta$  ( $2\theta_{\max} < 60^\circ$ ),  $h = 0-17$ ,  $k = 0-4$ ,  $l = 0-28$ , 638, pour lesquelles  $I > 3\sigma(I)$ , ont été considérées comme obser-

vées, réflexions de référence: 408 et 113, variation 2%; structure résolue par méthodes directes (Germain, Main & Woolfson, 1971) permettant de localiser tous les atomes lourds à l'exception d'un atome d'azote localisé ensuite par une synthèse de Fourier,  $R = 0,06$ ,  $R_w = 0,08$ ,  $1/w = \sigma^2/F = \frac{1}{4}|\sigma^2(I)/I + (0,04)^2 I|$ ; coordonnées des atomes d'hydrogène déterminées à partir d'une série différence de Fourier tridimensionnelle. Tous les hydrogènes ont été affectés d'un coefficient d'agitation thermique  $B = 6$  Å<sup>2</sup>. Fin d'affinement (basé sur  $F^2$ ) sur tous les atomes, sauf les atomes d'hydrogène, à  $R = 0,043$ ,  $R_w = 0,057$ ; une dernière série différence ne fit apparaître aucun pic supérieur à 0,3 e Å<sup>-3</sup>, changement/erreur = 0,53. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux proposés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974); tous les calculs ont été effectués sur PDP 11/60 en utilisant les programmes *SDP* (Frenz, 1978).†

**Discussion.** Le Tableau 1 donne les paramètres atomiques, la Fig. 1 la numérotation et les distances et angles de valence.

Les groupes NH<sub>2</sub> ont la forme pyramidale: les atomes d'azote sont en dehors du plan benzénique à la distance de -0,056 (3) et +0,068 (3) Å, les atomes

† Les listes facteurs de structure, les coordonnées des atomes d'hydrogène, les facteurs d'agitation thermique anisotrope et l'équation du plan moyen du cycle ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38651: 8 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.

\* L'auteur auquel toute correspondance doit être adressée.