

Structure Cristalline du Chlorhydrate de Perkinamine

PAR B. RÉRAT ET C. RÉRAT

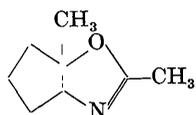
Laboratoire de cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique,
Bellevue (Seine & Oise), France

(Reçu le 7 octobre 1963)

Perkinamine hydrochloride, $C_8H_{13}ON \cdot HCl$, belongs to space group No. 19, $P2_12_12_1$, with the following unit cell: $a = 8.70 \pm 0.05$, $b = 12.95 \pm 0.02$, $c = 8.24 \pm 0.02$ Å (Cu, $\lambda K\alpha_1 = 1.5405$ Å), and $Z = 4$.

The structure has been obtained from three-dimensional electron-density maps by the heavy atom method. The atomic coordinates have been refined by least squares applied to the 1137 reflexions observed with Cu $K\alpha$ radiation. Of the two pentagonal cycles of the molecule, the aliphatic one is not plane. The oxygen atom is bonded to the carbon atoms to which the methyl groups are attached.

La molécule de perkinamine, dont la constitution chimique a été établie par Wagner-Jauregg & Roth (1960), a la formule suivante:



La détermination de la structure du chlorhydrate a été entreprise dans le but de confirmer cette formule, un échange des positions des atomes d'oxygène et d'azote étant possible.

$a = 8,70 \pm 0,05$; $b = 12,95 \pm 0,02$; $c = 8,24 \pm 0,02$ Å.

Le volume de la maille est de 928 Å³.

L'étude complète du réseau réciproque par diagrammes d'équinclinaison a montré des extinctions systématiques caractéristiques du groupe de symétrie n° 19: $P2_12_12_1$.

La valeur théorique de la densité ($D_x = 1,26 \pm 0,01$ g.cm⁻³) calculée pour quatre molécules par maille, est en accord avec la valeur expérimentale ($D_m = 1,28 \pm 0,04$ g.cm⁻³).

Détermination de la structure

1° Techniques expérimentales

Les intensités des rayons diffractés ont été mesurées, dans tout l'espace réciproque, sur des diagrammes de rétigraphe et de Weissenberg (méthode des films multiples) par comparaison visuelle avec une échelle de taches de diffraction étalonnée. Deux séries de diagrammes ont été effectuées en équinclinaison, en faisant tourner le cristal successivement autour de l'axe d'allongement c (rétigraphe) et de l'axe a (Weissenberg).

L'exploration du réseau réciproque a porté sur les strates d'indice $l < 8$ (angle d'équinclinaison: $\varphi_{l=8} = 48,4^\circ$) d'une part, et $h < 8$ ($\varphi_{h=8} = 45,1^\circ$) d'autre part. Le nombre de réflexions indépendantes ainsi enregi-

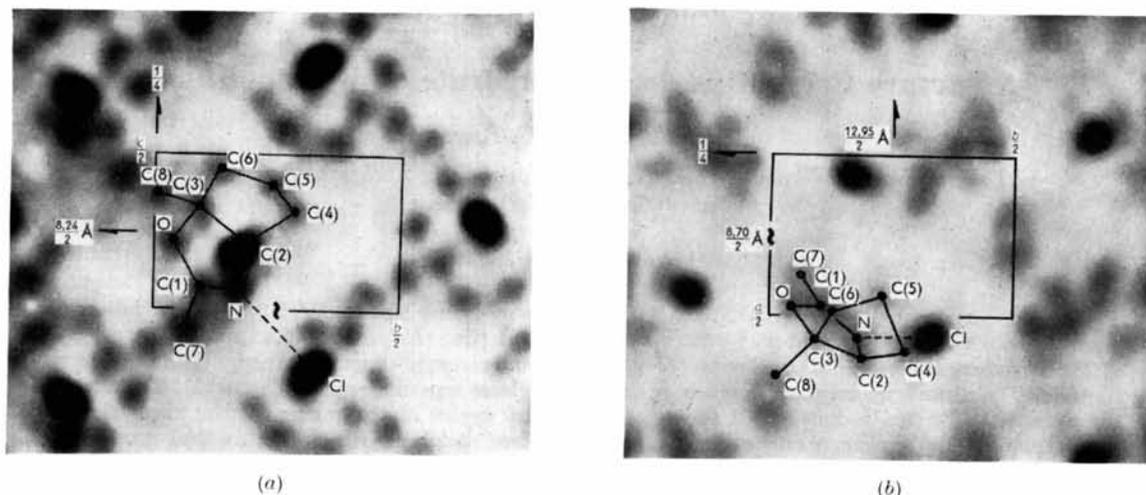
Étude cristallographique préliminaire

Les cristaux qui nous ont été donnés par Wagner-Jauregg & Roth se présentent sous forme de parallélépipèdes appartenant au système orthorhombique. Ils sont très hygroscopiques et, pour les étudier, il a fallu les placer à l'intérieur de tubes capillaires en verre de Lindemann, remplis d'huile de paraffine et scellés à la paraffine aux deux extrémités.

Les paramètres de la maille ont été mesurés sur les diagrammes de Weissenberg des deux strates équatoriales correspondant aux arêtes du cristal les plus longues, effectués avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda K\alpha_1 = 1,5405$ Å). Les réflexions d'ordres élevés sur les plans (100), (010), et (001) donnent:

Tableau 1. Paramètres atomiques et leurs erreurs quadratiques moyennes σ
($\times 10^4$)

	x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$	β_{11}	$\sigma(\beta_{11})$	β_{22}	$\sigma(\beta_{22})$	β_{33}	$\sigma(\beta_{33})$	β_{12}	$\sigma(\beta_{12})$	β_{13}	$\sigma(\beta_{13})$	β_{23}	$\sigma(\beta_{23})$
Cl	630	3	1635	2	1858	3	122	7	66	3	150	7	16	4	26	7	30	5
O	4752	8	401	5	2072	10	129	20	39	7	208	27	-18	10	-27	22	9	13
N	5626	12	1734	7	682	12	145	27	55	10	180	29	13	17	3	29	26	16
C(1)	4695	14	960	7	717	14	163	39	43	11	165	34	2	18	77	33	-16	17
C(2)	6451	13	1895	7	2301	12	147	29	38	10	150	32	12	14	71	28	13	15
C(3)	5853	12	908	8	3268	18	92	27	63	13	258	47	2	16	-7	38	70	23
C(4)	5964	17	2769	10	3284	19	209	43	67	14	234	48	-32	21	7	46	3	25
C(5)	4444	16	2380	9	4092	16	179	37	62	13	188	38	19	21	31	39	-46	20
C(6)	4915	13	1348	10	4679	12	131	32	83	16	110	28	-22	19	-10	27	-17	18
C(7)	3689	15	674	9	9363	14	155	35	61	13	160	35	-3	19	-63	33	-13	19
C(8)	7000	12	61	10	3711	18	115	30	66	14	246	49	14	19	-35	35	0	23

Fig. 1. Projection de la densité électronique suivant (a) l'axe *a* et (b) l'axe *c*.Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés (F_o , $K|F_c|$, A_c , B_c)

<i>h</i>	<i>k</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	<i>h</i>	<i>k</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
0	0		145,9		3,5		33,7		26,6		13,1		0	0	55,4	7,6	6,2	53,5	26,4	23,1	17,4	2,1	9,4	5,8				
	1		239,7		7,2		26,8		28,8		8,1		1	1	31,1	24,2	76,0	25,0	11,9	54,5	10,5	24,3	16,6	3,2	14,2			
	2		126,2		3,6		-14,1		-15,2		-4,2		2	2	-6,0	-0,0	0,0	-0,0	0,0	-0,0	-0,0	-0,0	-0,0	0,0	0,0			
	3		-0,0		0,0		-0,0		0,0		0,0		3	3	-47,6	-3,3	3,0	26,5	-14,5	11,1	-11,1	0,0	0,0	-0,0	-0,0	-4,0		
1	0	3,0	88,3	71,9	57,4	38,8	11,4	18,4	15,3	15,7	15,6		1	40,3	51,0	88,5	49,5	12,2	39,3	11,8	22,3	11,7	2,1	6,9				
	1	4,0	121,9	69,3	60,3	55,2	7,5	18,4	13,1	17,4	17,0			1	30,0	23,6	21,2	33,7	9,7	15,3	26,5	16,2	20,4	5,1	8,4			
	2	-0,0	-0,0	-0,0	-31,7	-0,0	-3,9	-0,0	6,9	0,0	9,0		2	160,1	56,6	129,2	64,6	41,1	30,9	26,3	15,1	14,5	1,8	6,5				
	3	-2,1	-0,0	36,5	-0,0	16,5	-0,0	5,7	-0,0	9,2	0,0			2	195,8	46,3	126,4	51,0	30,6	25,1	31,6	11,7	11,6	-0,2	4,4			
2	0	53,7	101,8	74,6	28,1	38,4	23,5	35,1	27,8	21,7	15,7	11,8	2	160,1	56,6	129,2	64,6	41,1	30,9	26,3	15,1	14,5	1,8	6,5				
	1	45,9	96,4	51,0	11,6	36,4	24,0	33,8	32,6	15,7	16,6	11,4		3	13,0	48,8	61,5	47,8	66,0	14,7	25,2	12,5	9,4	6,8	3,2			
	2	-26,3	-0,0	-26,8	0,0	19,2	0,0	17,8	0,0	8,3	0,0	6,0			3	70,3	30,4	80,8	33,8	71,8	5,3	22,7	14,0	10,7	10,3	9,7		
	3	0,0	-50,8	0,0	-6,1	-0,0	-12,6	0,0	-17,1	0,0	-8,7	-0,0			3	24,9	-21,1	0,1	-15,4	-15,0	-1,9	-2,0	-0,3	-0,9	-4,0			
3	0	51,5	53,3	25,6	3,4	38,4	5,0	9,8	12,6	15,3	12,3		3	13,0	48,8	61,5	47,8	66,0	14,7	25,2	12,5	9,4	6,8	3,2				
	1	32,1	39,2	20,7	3,3	42,3	6,0	9,1	14,5	16,8	10,7			4	54,1	66,2	31,4	45,9	36,5	10,9	18,6	14,8	7,6	6,5	6,7			
	2	-0,0	20,8	-0,0	-1,8	-0,0	-3,1	-0,0	7,6	-0,0	5,0				4	-0,3	70,6	-12,8	37,7	30,5	4,8	17,4	14,8	15,1	9,5	11,7		
	3	-16,9	0,0	-13,6	-0,0	-22,3	-0,0	-4,8	-0,0	8,8	-0,0				4	47,3	70,6	-12,8	37,7	30,5	4,8	17,4	14,8	15,1	9,5	11,7		
4	0	43,0	96,0	75,2	47,5	14,2	18,7	10,1	24,9	3,4	2,8	2,4	4	54,1	66,2	31,4	45,9	36,5	10,9	18,6	14,8	7,6	6,5	6,7				
	1	34,4	114,6	65,4	39,1	6,8	13,7	12,4	20,9	6,4	5,3	6,8			4	-0,3	70,6	-12,8	37,7	30,5	4,8	17,4	14,8	15,1	9,5	11,7		
	2	-10,1	-4,0	-3,4	0,0	-3,6	0,0	18,4	-0,0	3,3	0,0	3,6			4	24,9	-21,1	0,1	-15,4	-15,0	-1,9	-2,0	-0,3	-0,9	-4,0			
	3	0,0	-60,4	0,0	-20,6	0,0	7,2	0,0	11,0	-0,0	2,8	0,0			4	-15,8	12,4	-9,3	17,1	3,3	7,6	13,7	-10,3	10,8	-6,4			
5	0	37,2	78,8	45,5	67,4	23,9	33,8	13,4	18,3	14,4	2,2		5	44,4	30,6	37,5	39,4	13,2	22,1	26,3	6,7	17,7	8,7					
	1	22,8	63,1	35,1	71,3	24,8	34,9	12,7	13,9	12,2	4,5				5	30,0	23,6	21,2	33,7	9,7	15,3	26,5	6,7	21,1	12,5			
	2	0,0	44,3	0,0	6,8	0,0	16,4	-0,0	7,2	0,0	-2,4				5	-0,0	1,3	-10,9	-4,9	3,0	5,9	-1,2	-0,7	-1,6				
	3	-12,0	-0,0	16,5	0,0	13,1	-0,0	-6,7	0,0	-6,4	-0,0				5	-15,8	12,4	-9,3	17,1	3,3	7,6	13,7	-10,3	10,8	-6,4			
6	0	53,0	27,3	16,3	3,3	10,3	9,3	11,3	3,7	18,0	2,9		6	30,1	65,3	46,6	47,0	39,4	21,6	16,8	16,8	21,4	2,1	7,9				
	1	51,8	21,4	13,7	3,8	11,8	10,3	10,4	2,3	18,1	6,9				6	21,7	60,6	45,7	39,5	42,0	29,0	13,9	28,1	4,6	13,7			
	2	27,3	-0,0	7,2	-0,0	6,2	0,0	-0,5	-0,0	-12,2	-0,0				6	-11,4	2,0	-3,5	8,7	-2,2	3,4	-6,2	-0,1	-1,3	-1,9			
	3	-0,0	-14,4	-0,0	3,0	0,0	-3,3	-0,0	-1,2	-0,0	3,6				6	-0,0	31,9	23,8	18,9	21,5	-14,3	2,6	-14,0	2,0	-6,9			
7	0	26,0	49,8	15,2	33,2	14,8	18,1	3,3	3,1	2,7			7	45,1	44,3	39,5	36,1	26,9	24,4	23,1	3,4	7,7	7,6					
	1	15,3	44,9	11,4	32,6	12,7	19,7	3,6	1,8	1,3					7	53,2	37,7	37,6	33,9	24,9	30,3	27,3	4,7	7,4	6,9			
	2	-0,0	-29,4	0,0	-17,2	0,0	-10,4	-0,0	-12,2	-0,0	0,0				7	-0,0	19,5	-10,5	-0,2	-12,8	4,1	-12,8	1,8	-0,5	0,8			
	3	-8,1	0,0	6,0	-0,0	7,2	-0,0	1,9	-0,0	1,9	-0,0				7	28,0	-3,5	16,8	-17,8	-0,7	-15,4	-6,8	-1,7	-3,9	3,5			
8	0	33,5	28,4	25,7	11,1	28,2	17,3	13,0	19,1	2,9	14,2		8	44,9	8,9	35,4	2,6	9,9	2,4	10,1	13,0	8,4						
	1	32,1	25,8	13,6	2,3	25,4	19,7	11,9	20,2	3,2	14,2				8	-26,6	-1,2	-19,3	-1,1	-3,8	-1,8	6,2	6,3	5,3				
	2	-16,9	0,0	-1,8	0,0	13,4	-0,0	6,3	0,0	1,7	-0,0				8	-0,0	-2,1	-1,6	0,1	-0,0	1,6	-2,9	6,0	3,0				
	3	0,0	13,6	-0,0	1,3	0,0	-10,4	0,0	-10,6	-0,0	-7,5				8	-0,0	-2,1	-1,6	0,1	-0,0	1,6	-2,9	6,0	3,0				
9	0	20,1	23,4	16,1	15,2	15,6	5,1	6,7	2,7				9	22,9	19,5	30,1	23,7	25,2	2,4	4,8	3,8	1,3						
	1	17,2	16,1	13,3	10,0	14,6	0,2	8,3	0,0						9	22,9	18,1	32,2	25,5	32,3	7,4	6,2						
	2	-0,0	8,5	0,0	5,7	0,0	-0,1	0,0	0,0						9	0,0	3,3	16,3	-4,4	17,0	1,4	2,0	0,8	-1,3				
	3	-9,0	-0,0	-3,0	-0,0	-7,7	0,0	-4,4	0,0						9	-12,0	-8,9	-4,8	-12,7	-1,5	-3,6	-2,6	-7,3	-1,8				
10	0	20,5	11,5	29,3	20,3	15,8	16,3	2,6	4,1	2,0			10	23,3	17,2	18,6	14,7	19,8	9,0	20,3	7,9	4,7						
	1	16,1	10,7	30,4	24,7	12,4	12,4	4,2	8,1						10	26,2	18,8	18,2	15,5	21,9	7,9	24,2	9,7	11,1				
	2	-8,5	-0,0	-16,0	0,0	-6,5	0,0	2,2	-0,0						10	14,9	3,6	6,4	6,0	-8,3	0,1	-5,9	-0,8	-9,8				
	3	0,0	-3,6	0,0	-13,0	0,0	-5,0	0,0	4,3						10	-0,0	-9,3	-7,2	5,6	-0,0	3,9	-8,5	3,0	-1,0				
11	0	20,2	4,3	16,8	23,1	2,9	14,2	1,4					11	15,4	14,6	21,9	18,2	16,8	16,8	15,2	6,3	4,1						
	1	20,3	5,8	15,2	25,0	2,8	15,4	3,4							11	16,8	16,7	31,6	22,0	15,7	14,4	3,5	2,8					
	2	-0,0	0,0	-0,0	13,2	-0,0	8,1	-0,0							11	0,0	-6,0	-16,5	-7,0	-7,7	-1,8	-1,4						
	3	-10,7	0,0	-6,0	-0,0	-1,5	-0,0	-1,8							11	-8,8	6,4	-1,8	9,2	3,1	7,3	3,2	2,9					
12	0	22,6	18,9	11,7	2,7	10,6	2,6	16,9	3,2				12	13,1	13,3	6,3	13,2	14,8	2,1	3,9	4,1							
	1	29,5	16,3	9,5	1,0	9,8	6,6	13,5	1,7						12	15,6	20,4	6,1	11,7	16,5	8,6	4,1						
	2	15,3	-0,0																									

Tableau 2 (suite)

k	h	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	k	h	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0		35,5	52,3	26,1	40,4	24,6	41,0	26,8	16,3	14,8	12,4	8,6	0		59,9	14,2	51,6	23,3	18,8	4,4	25,1	13,5	15,3	1,6	
		70,4	49,1	18,7	35,3	19,5	39,2	23,0	13,2	16,1	11,3	4,6			59,0	12,7	47,0	25,9	4,0	6,9	28,6	7,8	8,0	7,7	
		-37,1	-25,9	-9,8	-18,6	10,2	-20,7	12,1	-6,9	8,5	6,0	2,4			6,0	0,0	-0,0	0,0	-0,0	0,0	0,0	-0,0	0,0	0,0	
		0,0	-0,0	0,0	0,0	0,0	-0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,0			-31,1	-6,7	-24,8	-13,7	-2,5	-3,6	15,0	-4,1	4,2	4,0	
1		21,6	93,9	101,4	36,1	44,8	40,7	8,3	23,7	10,8	12,3	10,5	1		50,2	31,8	60,3	34,6	25,4	28,1	2,3	22,7	8,2	14,6	8,7
		21,2	85,3	113,9	11,6	46,6	39,5	7,6	23,7	6,1	8,4	11,3			44,5	25,5	43,5	25,1	22,5	25,0	1,3	29,1	9,7	13,7	8,2
		-0,0	-44,5	45,1	-4,4	18,4	12,4	3,5	11,0	1,0	4,2	-2,7			-0,0	-13,4	-7,7	13,1	4,7	11,3	-0,6	15,1	-6,2	6,0	-1,7
		11,1	6,5	39,5	-9,3	12,9	-16,6	-1,8	-6,0	-3,0	1,3	-5,3			-23,4	0,4	-21,6	8,0	-10,9	6,9	0,3	-2,6	5,1	-4,1	3,9
2		59,7	105,0	72,8	49,4	49,4	16,7	16,9	24,5	3,3	12,1	9,1	2		16,0	67,2	50,1	74,8	37,7	54,5	21,7	18,5	6,6	10,9	1,6
		19,1	92,7	59,0	43,0	51,0	14,5	11,5	21,3	3,5	9,0	6,6			5,9	63,6	34,2	67,4	34,7	49,7	21,7	14,7	6,6	8,7	4,0
		10,1	-10,5	-13,3	5,1	-19,8	-7,2	-3,7	-7,4	-1,7	0,0	-2,2			3,1	13,6	-13,0	30,4	-16,1	25,1	-2,5	6,4	-0,2	-4,2	-1,6
		-0,0	-47,7	-28,1	-22,1	-18,1	2,4	-4,8	8,4	-0,8	4,7	8,7			0,0	30,6	12,5	18,3	8,7	-7,4	-11,2	-4,3	-0,3	-1,9	-1,3
3		108,5	45,4	31,0	60,3	23,4	37,1	25,2	2,6	21,4	17,4	8,5	3		33,0	70,0	63,5	50,1	25,3	18,4	8,7	21,8	10,4	15,1	1,6
		110,8	27,4	19,6	51,2	13,9	34,5	25,7	4,0	24,2	15,2	6,8			16,9	60,2	43,8	42,3	16,5	17,6	10,3	23,9	6,2	18,7	1,2
		-0,0	12,2	1,9	15,9	-0,5	6,8	-2,4	0,9	-1,5	-0,9	-0,4			0,0	29,3	-19,2	20,7	0,6	-9,0	-3,3	-12,6	-2,6	-9,7	-6,5
		-58,4	7,7	-10,2	21,8	7,3	16,8	13,3	-1,9	12,7	-7,9	3,5			-8,9	12,1	-12,8	8,1	-9,7	-2,4	-4,3	0,5	-1,9	1,8	-0,4
4		30,7	69,7	64,8	68,7	62,4	25,6	32,0	29,9	17,2	14,0	9,2	4		23,2	39,0	47,9	43,6	25,9	21,9	20,5	10,6	2,5	2,6	1,1
		26,2	75,2	67,4	70,3	66,3	28,7	35,8	31,1	13,4	8,4	8,2			15,9	30,8	34,7	36,1	15,3	20,8	17,6	11,6	3,8	3,0	1,7
		-13,8	-3,8	-10,3	21,4	-10,8	14,2	-10,3	2,8	-7,0	-0,0	-2,6			8,4	-3,4	9,7	-10,6	2,3	-10,7	-1,0	-5,7	1,7	1,6	0,9
		0,0	39,4	34,0	30,2	33,2	-5,2	15,8	-16,1	-0,3	-4,4	-3,5			0,0	15,8	15,5	15,8	7,7	2,2	5,2	2,2	1,0	0,0	-0,3
5		49,6	28,1	43,0	57,0	33,7	31,7	26,7	4,1	14,4	12,6	1,5	5		63,3	15,3	39,6	28,9	22,3	26,8	23,0	5,3	14,6	10,2	2,0
		39,6	22,1	33,9	52,6	33,8	31,5	28,8	5,9	7,7	9,8	2,0			63,9	6,6	28,5	21,9	12,9	26,5	26,6	7,6	12,3	10,7	5,8
		-0,0	9,2	-5,4	17,8	-12,2	6,5	-10,8	-2,9	-4,0	-4,1	0,0			0,0	3,4	5,9	-2,3	-2,7	-6,8	-8,8	3,9	-0,2	1,5	-1,1
		20,9	-7,1	17,0	-21,2	-12,9	-15,2	-10,6	-1,1	-4,6	3,2	-1,2			33,7	-6,8	13,8	-11,3	-6,2	-12,1	-10,2	-6,7	-7,0	5,4	-2,8
6		52,7	41,4	30,3	31,9	5,6	25,8	13,7	17,9	11,3	4,6		6		38,5	24,2	46,8	20,7	38,5	13,6	17,8	15,9	11,1	1,6	
		44,5	39,5	25,3	25,4	7,3	26,0	12,3	15,7	9,5	4,3				38,4	20,6	38,0	15,4	41,2	12,1	13,8	15,1	9,2	2,7	
		-23,5	-10,6	-7,9	-3,1	2,1	-6,4	1,3	-5,2	3,7	2,3				20,2	-5,3	5,5	-7,2	1,7	1,6	6,7	2,5	4,0	0,8	
		0,0	17,8	-10,7	13,0	-2,2	12,1	6,3	6,4	3,4	0,3				-0,0	-9,5	-17,6	3,7	-21,6	6,2	-2,8	7,5	2,7	1,2	
7		15,2	26,3	27,3	27,5	17,4	9,0	18,4	7,3	9,2	2,1		7		46,6	28,2	37,5	35,0	3,6	29,1	17,2	19,5	11,8	7,0	
		11,7	23,4	21,4	23,1	12,1	5,4	16,8	6,7	8,5	4,4				56,5	27,1	35,1	34,1	6,4	35,2	16,9	18,9	10,5	7,8	
		0,0	6,6	4,8	0,6	-4,0	-1,6	-4,8	3,1	-0,2	2,1				-0,0	-12,7	-1,4	-1,3	2,2	2,5	-3,1	8,2	0,2	4,0	
		6,2	-10,4	10,2	-12,2	-5,0	-2,4	-7,4	-1,6	-3,9	0,6				-29,8	6,6	-18,4	17,9	2,5	18,3	8,3	5,6	5,5	-6,9	
8		31,7	18,0	33,2	16,9	31,5	18,1	17,4	14,9	6,9	7,5		8		20,2	20,0	28,1	29,6	11,6	24,3	3,7	16,7	2,0	1,1	
		32,4	16,6	26,5	6,6	28,8	18,1	15,2	14,5	2,9	7,3				21,0	24,2	27,1	33,2	10,5	28,4	3,4	17,2	4,9	3,0	
		17,1	-7,6	10,5	3,1	3,0	6,6	1,2	1,5	-1,2	-0,2				11,1	9,4	11,9	16,6	5,2	14,2	-1,4	6,7	-2,1	1,0	
		0,0	-4,4	-9,1	1,6	-14,9	6,9	-6,0	7,5	-0,9	3,8				0,0	-6,6	7,8	5,4	-1,8	-4,6	-1,1	-6,1	-1,6	-1,4	
9		32,3	19,2	27,2	25,7	9,1	25,6	14,8	13,7	14,4			9		21,3	21,5	23,7	11,8	15,8	17,6	4,1	13,8	1,6		
		39,2	19,6	25,3	27,7	6,2	31,3	13,0	12,0	17,4					22,6	25,9	22,1	9,3	12,8	14,5	1,8	11,4	6,7		
		0,0	-6,9	-9,1	-4,3	-0,1	-2,8	2,0	1,6	-1,3					-0,0	13,6	1,5	4,4	4,0	-7,4	0,8	-5,5	2,3	4,3	
		-20,6	4,5	-9,7	13,9	-3,3	16,2	6,6	6,1	9,1					-11,9	1,6	-11,5	-2,1	-5,4	-1,7	-0,5	2,4	1,3		
10		6,9	18,5	22,7	14,5	19,5	2,8	7,2	11,3	5,9			10		16,2	10,0	18,9	20,2	19,8	17,4	4,9	2,5	2,8		
		7,9	15,5	21,2	9,8	14,7	4,7	7,2	8,3	5,9					17,3	6,7	14,4	22,0	15,1	13,9	8,4	2,5	5,9		
		4,2	-3,0	8,9	2,6	6,4	2,0	-2,1	0,9	-3,1					-9,1	-4,0	0,1	-11,3	5,8	-6,9	2,4	1,3	0,6		
		0,0	7,6	6,7	4,4	4,3	-1,5	3,2	-4,3	0,5					0,0	-2,2	7,6	-2,6	6,5	-2,4	3,7	0,2	-3,0		
11		2,7	20,9	15,3	14,5	14,1	5,2	7,8	2,5				11		16,4	16,9	13,9	15,6	4,1	2,3	12,1	8,6			
		1,8	23,7	13,8	8,7	12,1	5,1	3,5	3,5						14,6	25,2	11,6	11,2	2,1	2,1	11,5	7,5			
		0,0	12,2	-3,1	4,5	-6,3	-1,8	-2,5	-1,2						-0,0	-12,8	3,4	-4,1	1,7	0,5	0,2	3,8			
		1,0	2,7	5,1	0,7	0,7	-0,0	-0,9	1,2						7,7	-3,8	5,1	-4,2	0,3	1,0	-6,1	-1,0			
12		3,6	13,9	14,5	11,0	14,6	6,3	11,6	2,5				12		2,0	15,2	11,1	12,3	15,0	2,2	6,3	7,2			
		2,0	12,0	4,1	6,6	10,0	4,8	10,6	5,7						0,2	20,4	10,6	10,1	17,2	6,6	8,6	8,9			
		-1,0	-3,3	-0,4	-2,1	2,6	-2,5	4,8	-0,5						-0,1	1,0	-0,7	-1,3	-0,9	-2,9	1,1	-3,5			
		0,0	5,4	6,3	-2,8	4,6	0,0	2,7	3,0						0,0	-10,7	-5,5	-5,2	-9,0	-1,8	-4,4	2,1			
13		2,4	2,3	12,8	4,6	11,4	4,4	7,8					13		1,9	17,1	1,8	4,7	12,9	5,3	8,4				
		3,2	3,5	7,5	2,7	8,5	4,9	6,5							2,5	17,4	1,8	6,5	12,7	4,7	7,3				
		0,0	0,1	3,4	1,1	4,5	2,0	2,2							0,0	-9,1	-0,9	-3,2	5,2	-1,0	3,6				
		-1,7	-1,8	2,1	-0,9	0,3	1,6	-2,6							-1,3	0,7	-0,4	1,4	2,2	2,3	1,4				
14		11,4	13,9	4,2	8,8	12,3	1,4						14		10,7	5,3	7,4	10,7	1,5	8,6					
		9,7	15,6	6,7	3,3	9,6	2,0								10,8	9,8	5,2	11,1	1,5	10,3					
		5,1	6,1	11,8	0,5	-0,6	-0,6								-3,7	6,6	-1,6	5,7	-0,2	4,1					
		-0,0	-8,1	-3,0	-1,7	-5,0	0,9								0,0	3,7	2,4	1,1	0,8	-3,6					
15		7,5	11,4	11,2	9,0	9,0							15		6,6	6,3	1,3	6,3							
		16,2	10,9	8,1																					

Tableau 2 (suite)

h	0	1	2	3	4	5	6	7
0	3,8 6,8 -3,6 0,0	59,5 59,8 31,5 0,0	12,2 8,1 4,2 0,0	82,7 94,6 49,8 0,0	2,8 1,4 0,8 0,0	45,9 53,5 28,2 0,0	13,3 13,9 7,3 0,0	9,6 8,3 4,4 0,0
1	52,0 50,0 -0,0 -26,3	55,8 27,3 29,3 7,3	36,0 17,5 -3,6 -14,3	25,5 6,9 9,2 -1,0	3,4 26,4 -13,4 3,9	27,3 7,3 2,5 -2,9	12,3 7,3 2,5 -2,9	28,8 34,9 -18,1 2,9
2	2,7 2,0 -1,1 -0,0	20,2 19,4 -4,4 -9,3	33,8 28,8 13,8 6,4	36,1 31,3 -16,3 -2,4	24,5 23,4 2,2 12,1	29,2 17,3 -14,5 -5,2	19,0 10,1 -3,2 8,6	14,4 10,1 -3,2 -4,3
3	39,4 41,4 -0,0 21,8	25,2 23,0 8,0 12,1	30,1 24,9 8,0 10,4	12,7 9,3 4,7 -1,3	13,6 11,6 4,9 -3,6	8,3 5,4 -1,0 -2,7	20,3 21,2 4,8 -10,1	14,6 13,5 -5,8 4,2
4	20,5 16,2 -8,5 -0,0	12,8 6,9 -3,0 2,1	53,0 47,8 3,1 -25,0	24,1 18,8 -7,8 -6,2	28,3 25,9 -1,6 -13,6	12,3 8,3 -4,4 0,5	3,2 3,0 -1,6 -0,0	5,3 6,1 -0,3 3,2
5	46,1 43,6 -0,0 -23,0	56,6 59,5 -31,3 -0,4	33,8 28,7 0,0 -15,1	25,1 23,2 -11,5 -4,1	14,7 10,5 -5,4 1,2	12,4 11,4 3,9 4,6	16,3 13,1 -2,8 6,3	18,3 17,8 9,2 1,8
6	16,6 11,5 6,0 -0,0	11,2 5,8 2,8 -1,3	19,5 15,0 6,9 -3,9	25,3 26,9 13,2 5,1	11,9 13,2 -3,3 -6,1	28,2 38,3 20,1 1,3	15,5 12,6 -0,5 -6,6	17,9 17,4 9,7 -2,8
7	13,1 -0,0 -5,9	15,6 20,2 5,9	23,6 20,2 -10,3	11,5 6,3 -1,5	17,0 14,9 -7,2	15,9 13,0 -3,4	13,3 10,9 2,2	19,9 20,6 -0,6
8	22,9 23,4 -12,3 0,0	17,4 17,1 -5,0 -7,5	16,9 15,2 2,0 7,7	23,1 22,6 -9,8 -6,8	15,2 10,2 3,8 7,1	14,0 2,7 -5,3 -1,2	1,8 2,7 0,2 1,4	3,2 8,8 -0,8 -0,1
9	25,9 30,1 -0,0 15,9	19,7 18,6 -9,5 2,2	18,4 19,0 4,6 8,9	21,3 19,2 -9,9 -2,0	3,7 2,4 -1,0 0,8	11,2 6,3 -3,2 -0,6	1,8 4,6 0,6 -2,3	4,1 2,6 1,4 0,3
10	2,3 2,8 -1,5 -0,0	13,8 12,3 -5,3 -3,7	2,4 3,5 -0,4 -1,7	21,0 22,1 -10,6 -4,8	10,6 11,8 -3,1 -5,4	15,6 15,2 -6,0 -0,5	12,6 10,1 -0,5 -5,3	14,1 12,1 -6,3 -0,6
11	21,2 22,5 0,0 11,9	14,4 17,6 -9,1 1,7	19,2 18,4 1,0 9,6	11,7 10,3 -5,2 1,5	11,7 10,9 2,5 5,1	9,9 5,9 1,9 2,4	1,2 1,7 0,9 0,2	9,1 10,0 5,1 -1,3
12	14,5 12,9 -6,8 -0,0	7,7 11,6 4,9 3,6	6,6 6,1 -2,7 1,6	15,5 17,4 8,6 3,1	13,0 6,1 -1,2 -0,1	13,9 9,5 5,0 -1,2	9,6 4,9 -2,3 -1,2	
13	2,3 7,5 4,8 -3,9	11,6 20,6 5,5 0,8	4,8 4,9 -2,1 -4,4	11,5 10,7 3,6 -4,4	8,7 4,4 -1,8 -4,3	8,7 9,4 -2,1 -4,3	9,8 9,4 -2,1 -4,3	
14	4,8 4,8 -2,5 -0,0	2,5 5,4 0,7 2,8	5,6 5,4 0,6 2,8	1,1 2,1 -1,0 -0,5	8,8 7,5 0,5 3,9	1 = 4		
15	0,9 4,7 0,0 2,5	5,6 8,1 4,2 -0,4						

séries de diagrammes (65% des réflexions observées), la moyenne arithmétique des deux mesures I_l et I_h a été adoptée comme valeur expérimentale dans les calculs. Le rapport

$$2 \sum_{hkl} |V_l - V_h| / \sum_{hkl} (V_l + V_h)$$

est égal à 0,17.

2° Détermination proprement dite

La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd.

Les projections du diagramme de Patterson suivant les axes c (8,2 Å) et a (8,7 Å) n'ont donné d'abord aucun résultat, même en ce qui concerne la position de l'atome de chlore.

Après quelques essais infructueux dans l'espace à deux dimensions, des calculs tridimensionnels ont été effectués en utilisant un photosommateur de von Eller (1955) pour les séries de Fourier, et une machine électronique CAB 500 pour la préparation des coefficients de ces séries (Rérat & Rérat, 1963b).

Les sections du diagramme de Patterson perpendiculaires à l'axe c ont été calculées tous les 0,82 Å. Elles ont permis de déterminer avec certitude la position de l'atome de chlore et la région de l'espace occupée par la molécule organique.

Les sections de densité électronique pratiquées dans les mêmes conditions, tous les 0,41 Å, avec les phases calculées à partir de la position de l'atome de chlore, ont pu alors être interprétées. La molécule organique apparaît nettement à l'exception des deux groupements méthyliques, moins visibles, mais faciles à discerner des maximums de densité parasites.

3° Affinement

Les résultats précédents ont ensuite été affinés par la méthode des moindres carrés, dans l'espace à deux dimensions, sur machine CAB 500, en utilisant successivement les réflexions hko et okl .

Ces calculs ont été arrêtés pour

$$R_{hko} = 0,22 \text{ et } R_{okl} = 0,24$$

Tableau 2 (suite)

k	h	0	1	2	3	4	5	6	7	k	h	0	1	2	3	4	5	6	7
0		11,6	1,7	11,6	27,0	2,0	25,2	16,3	2,5	0		14,4	12,5	2,5	6,6	3,6	3,3	8,0	
		0,2	2,5	11,3	24,8	3,1	28,3	15,2	4,3			14,7	12,1	5,0	4,4	3,5	0,6	10,0	
		4,3	1,3	6,0	-13,1	1,6	-14,9	-8,0	-2,3			0,0	-0,0	-0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
		0,0	0,0	-0,0	-0,0	-0,0	0,0	0,0	-0,0			7,8	-6,4	-2,6	-2,3	-1,9	0,3	-5,3	
1		22,1	19,8	26,4	12,4	27,3	12,3	16,1	11,6	1		18,0	18,6	17,6	13,0	16,7	13,5	5,1	8,0
		24,5	14,3	23,2	11,0	28,1	7,3	13,0	9,7			26,8	19,9	14,0	11,8	14,9	12,2	5,6	9,7
		-0,0	-7,5	-10,8	-5,0	-14,6	0,9	-5,7	3,8			-0,0	9,8	-4,9	1,9	-6,7	3,4	-1,5	2,3
		12,9	0,3	5,6	2,9	2,6	3,7	-3,8	3,4			-14,1	-3,6	-5,5	-5,9	4,1	-5,5	2,5	-4,5
2		3,6	35,0	25,3	15,7	15,3	2,2	2,0	9,9	2		20,1	12,5	26,6	11,0	19,9	5,2	10,4	6,7
		3,1	37,2	22,3	7,8	12,9	5,6	4,5	7,7			31,2	13,6	33,5	9,1	17,0	5,5	11,3	5,8
		-1,6	4,4	-2,5	0,8	1,8	1,3	2,2	-0,4			-16,4	1,5	-14,6	3,2	-4,0	2,2	6,0	0,8
		-0,0	19,1	-11,5	4,0	-6,6	-2,6	-0,8	-4,0			0,0	-7,0	9,9	-3,6	8,0	1,9	0,1	2,9
3		19,3	21,4	15,1	26,8	20,9	18,2	16,6	7,0	3		13,9	6,1	17,0	1,9	19,3	5,6	13,1	7,2
		16,5	19,1	12,9	28,7	20,0	17,0	19,8	9,8			15,0	3,9	16,9	5,6	20,6	8,0	12,8	3,6
		-0,0	0,0	-5,0	4,7	-1,5	1,2	0,0	-3,4			0,0	2,1	6,8	0,6	10,4	0,3	6,5	-2,9
		-8,7	-10,0	-4,6	-14,3	10,4	-8,9	10,4	-3,9			-7,9	0,1	-5,8	-2,9	-3,3	-4,2	-1,8	-0,6
4		14,8	26,5	27,2	5,1	27,0	16,5	15,7	15,2	4		13,9	6,1	17,0	1,9	19,3	5,6	13,1	7,2
		16,5	26,9	27,6	3,9	29,0	8,2	14,5	12,8			15,0	3,9	16,9	5,6	20,6	8,0	12,8	3,6
		-8,7	3,2	-7,2	-0,3	-0,7	0,5	3,7	0,3			0,0	2,1	6,8	0,6	10,4	0,3	6,5	-2,9
		0,0	-13,8	12,7	-2,0	15,3	4,3	6,7	6,7			-7,9	0,1	-5,8	-2,9	-3,3	-4,2	-1,8	-0,6
5		26,2	24,9	12,5	28,0	9,0	15,0	10,2	8,3	5		11,2	9,5	11,0	11,7	7,5	5,6	4,1	7,3
		29,6	26,4	7,9	27,9	7,3	6,6	8,6	6,0			13,0	7,6	12,2	8,1	5,6	6,1	5,3	6,1
		0,0	11,5	-1,3	10,2	3,6	2,8	4,5	-3,0			6,8	3,7	6,4	4,2	2,5	-0,0	-2,3	2,0
		15,6	7,8	3,9	10,6	-1,4	2,1	-0,6	1,0			-0,0	-1,5	-0,8	-0,8	1,5	3,2	-1,5	2,5
6		15,3	6,2	15,5	11,6	13,6	12,0	8,0	4,7	6		1,6	14,0	8,6	23,8	6,4	16,4	9,3	4,5
		20,5	7,6	18,3	10,1	9,3	6,6	5,6	1,4			3,5	15,9	4,4	24,0	9,1	15,0	8,0	6,3
		10,8	0,8	9,3	-3,5	4,6	-1,7	-1,8	0,7			-0,0	-5,0	1,6	-3,7	-4,6	1,8	-1,9	1,2
		-0,0	3,9	-2,7	-4,0	1,5	-3,1	2,3	0,4			1,8	6,8	1,7	12,1	-1,3	7,7	-3,7	3,1
7		7,1	8,4	12,1	18,4	9,3	16,2	5,3	13,1	7		14,6	17,5	16,0	5,3	11,7	13,4	8,2	10,6
		9,7	7,9	7,6	18,4	6,0	17,8	5,2	13,7			17,3	16,8	18,1	3,9	8,3	9,4	2,4	12,2
		-0,0	-2,4	3,5	-0,2	-0,7	5,4	-1,0	6,4			9,1	0,6	3,4	2,1	-0,6	1,1	0,2	-0,4
		5,1	3,4	-1,9	9,7	-3,1	7,7	-2,6	2,9			-0,0	8,8	-8,9	-0,2	-4,3	-4,9	-1,2	-6,4
8		9,6	12,4	11,1	5,0	10,5	15,2	4,6	11,7	8		16,8	11,5	11,1	18,1	12,4	15,5	9,8	
		9,8	9,1	11,2	5,3	12,1	12,3	5,6	11,2			17,0	9,8	10,9	15,2	11,6	9,5	6,9	
		5,1	0,9	-0,8	1,6	-2,7	5,5	1,4	1,5			-0,0	-0,5	-4,1	1,0	-5,9	1,3	-2,5	
		-0,0	4,7	-5,8	2,3	-5,8	-3,4	-2,6	-5,7			-8,9	-5,1	-4,0	-8,0	1,7	-4,8	2,7	
9		13,7	10,1	14,0	16,0	8,3	15,8	9,0	0,8	9		14,2	7,1	11,7	3,1	12,9	1,7	5,4	
		13,8	7,5	15,5	14,3	2,8	15,4	6,3	7,9			22,2	6,9	16,4	2,9	7,3	3,0	3,1	
		-0,0	1,9	-2,4	0,8	-0,9	-0,2	-1,8	-2,1			-11,7	-0,1	-8,4	1,5	-2,0	-1,4	1,6	
		-7,3	-3,4	-7,8	-7,5	-1,2	-8,1	2,8	-3,6			0,0	-3,6	2,0	0,0	3,2	-0,7	0,3	
10		9,3	9,2	12,2	1,7	11,2	1,7	7,6	10		9,4	1,5	11,3	2,7	14,9	1,7			
		11,8	11,4	13,6	4,7	8,5	2,6	3,1			11,0	0,4	13,7	3,1	12,5	4,8			
		-6,2	2,6	-2,7	2,0	-1,4	1,2	-1,5			0,0	-0,2	6,9	0,8	6,1	0,6			
		0,0	-3,4	6,2	-1,5	4,2	-0,5	0,8			5,8	0,1	2,2	-1,4	-2,5	-2,4			
11		11,0	7,6	9,3	1,6	11,3	1,7	11		8,3	8,3	6,2	5,8	9,0	0,9				
		12,6	10,7	11,2	0,6	8,0	2,8			8,0	9,2	7,3	6,8	5,0	8,5				
		0,0	5,6	5,7	-0,1	3,9	-1,2			4,2	-1,6	2,4	-2,8	-2,6	-2,1				
		6,6	0,3	1,4	-0,3	-1,5	-0,9			-0,0	-4,6	-3,0	-2,2	-0,1	4,0				
12		1,2	4,1	1,3	5,2	1,4	12		1,2	0,8	3,7	8,0	0,8						
		2,9	6,6	2,6	8,7	3,1			0,7	1,5	2,1	7,1	6,5						
		1,5	-1,0	-0,1	-4,5	-1,6			-0,0	0,8	-0,8	-1,9	-2,9						
		-0,0	-3,3	-1,4	-1,0	0,3			-0,4	0,2	-0,8	3,2	-1,9						
13		0,9	0,8	0,9	1,1	13		0,9	0,8										
		5,1	1,8	4,1	2,8			3,6	11,1										
		-0,0	0,6	-1,3	-0,3			1,9	-1,6										
		-2,7	-0,8	-1,7	1,4			-0,0	5,6										

k	h	0	1	2	3	4	5	6	7	k	h	0	1	2	3	4	5	k	h	0	1	2	3
0		21,9	4,7	21,8	7,3	2,0	2,3	15,2	1,4	0		1,1	1,3	1,6	7,1	1,7	0		5,1	2,2	6,2	6,5	
		37,0	6,5	28,9	7,6	0,4	0,1	13,6	3,3			9,6	3,8	1,7	5,3	3,0			4,4	3,2	6,0	7,7	
		-19,5	-3,4	-15,2	-4,0	0,2	-0,1	7,2	1,7			-0,0	0,0	-0,0	0,0	0,0			2,3	1,7	3,2	4,1	
		0,0	-0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,0	0,0			-5,0	2,0	0,9	-2,8	1,6			0,0	0,0	0,0	0,0	
1		11,6	10,7	15,5	10,3	19,4	4,0	10,9	5,4	1		1,2	6,1	6,1	11,1	10,2	8,1	1		4,3	5,3	6,1	1,1
		11,1	14,4	13,9	10,0	20,9	6,6	9,5	8,2			4,4	6,8	7,7	9,9	8,5	6,0			6,7	5,9	6,8	3,2
		-0,0	-5,4	6,5	-1,5	10,7	-2,1	4,2	-3,3			0,0	-2,0	2,8	-2,7	4,0	-0,3			-0,0	3,1	-1,7	-1,2
		-5,8	-5,3	-3,4	-5,0	-2,8	-2,8	-2,7	-2,8			-2,3	3,0	-2,9	4,5	-2,0	3,2			-3,5	0,4	-3,2	1,1
2		7,1	4,7	4,1	7,2	2,0	4,0	11,7	7,9	2		10,6	6,0	10,7	10,5	1,4	1,4	2		3,5	6,0	3,4	1,1
		7,9	7,2	6,3	6,6	2,6	3,4	10,7	8,6			10,4	7,9	8,1	7,9	2,1	2,7			3,6	8,5	5,0	3,1
		4,1	2,3	2,9	3,4	1,0	0,4	-4,2	1,7			5,5	2,9	4,2	3,9	-0,5	1,6			-1,9	-2,0	-0,8	-1,6
		0,0	-3,0	1,6	-0,8	-1,0	1,8	-3,7	4,2			0,0	3,0	-0,7	1,4	1,0	0,4			0,0	4,0	2,5	0,3
3		3,8	12,0	1,7	17,7	2,0	13,8	1,3	0,8	3		4,1	4,7	10,4	3,7	13,3	1,7	3		7,3	0,8	7,0	0,6
		4,2	15,0	4,5	18,6	4,0	12,3	1,8	3,8			5,4	6,7	9,9	2,1	12,9	1,6			10,6	4,3	11,5	6,8
		0,0	-6,2	-2,3	-5,8	-1,3	-3,4	0,1	-0,0			0,0	3,4	-5,2	-0,4	-6,5	0,3			-0,0	-0,9	-1,2	-1,5
		2,2	3,0	0,6	7,9	-1,7	5,5	1,0	2,0			-2,9	-1,0	0,1	-1,0	2,0	0,8			5,6	-2,1	5,9	-3,2
4		12,6	12,4	11,4	1,6	2,0	10,3	7,0	4		5,5	4,9	5,6	7,8	9,2	1,7	4		0,9	5,9	0,9		
		16,1	19,8	8,6	1,7	0,6	5,2	4,3			8,7	11,0	6,5	6,8	6,9	1,6			2,4	8,1	4,0		
		8,5	-0,2	3,5	0,8	0,1	0,6	-2,2			-4,6	0,2	-2,9	0,3	2,4	-0,4			1,3	-1,5	1,7		
		-0,0	10,4	-2,9	0,4	-0,3	-2,7	0,4			0,0	5,8	1,7	3,6	2,7	-0,7			-0,0	-0,8	-1,3		
5		1,5																					

La Fig. 1 représente les diagrammes de densité électronique correspondants.

En partant des positions atomiques ainsi obtenues, l'affinement a été repris dans l'espace à trois dimensions (1137 facteurs de structure), sur ordinateur IBM 704, avec le programme de Busing & Lévy (1962). Les facteurs de diffusion atomiques étaient ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

Après 6 cycles d'affinement portant successivement ou simultanément sur les coordonnées, le facteur d'échelle, et les facteurs de température atomiques isotropes ou anisotropes, le facteur résiduel R est passé de 0,259 à 0,200.

Les valeurs des distances interatomiques trouvées dans ces conditions ne sont cependant pas satisfaisantes: en particulier les 7 liaisons covalentes entre atomes de carbone aliphatiques ont des longueurs inhabituelles (valeurs extrêmes:

$$C(2)C(4) = 1,46 \text{ \AA} \text{ et } C(2)C(3) = 1,63 \text{ \AA} .$$

Les calculs ont alors été poursuivis de la même façon (2 cycles), mais en pondérant les différences $\Delta = F_o - |F_c|$ par un coefficient de la forme

$$\sqrt{W} = \frac{1}{\sqrt{(1 + \Delta^2/\Delta^2)}} ,$$

l'affinement ne portant plus que sur les coordonnées atomiques et le facteur d'échelle. La valeur du facteur R s'est abaissée jusqu'à 0,190. Les paramètres atomiques correspondants sont donnés dans le Tableau 1 et les facteurs de structure observés et calculés, dans le Tableau 2.

Après ces 2 cycles, les 7 distances d_{CC} sont mieux groupées; la quantité $\sqrt{(d - \bar{d})^2}$ passe en effet de 0,063 à 0,045 Å. Cependant, on ne peut encore les considérer comme très satisfaisantes ($C(2)C(4) = 1,46 \text{ \AA}$ et $C(2)C(3) = 1,59 \text{ \AA}$). Il est probable qu'une amélioration serait obtenue en tenant compte des 14 atomes d'hydrogène dans les calculs.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

1. Molécule de chlorhydrate de perkinamine

(a) Liaisons covalentes (Fig. 2)

Les distances interatomiques et les angles valentiels de la molécule de perkinamine ont les valeurs données par la Fig. 2.

Hétérocycle pentagonal. Les atomes de ce cycle sont situés approximativement dans un plan d'équation:

$$0,3425x - 0,2535y - 0,1637z = 1 \quad (P_1) ,$$

l'Ångström étant pris pour unité de longueur.

Les distances des atomes à ce plan sont les suivantes:

$$\begin{aligned} O: & -0,010; \quad N: -0,032; \quad C(1): 0,032; \quad C(2): 0,019; \\ C(3): & -0,007 \text{ \AA} . \end{aligned}$$

Les liaisons de l'atome d'oxygène avec les atomes de carbone C(1) et C(3) sont de longueurs inégales: 1,52 et 1,33 Å.

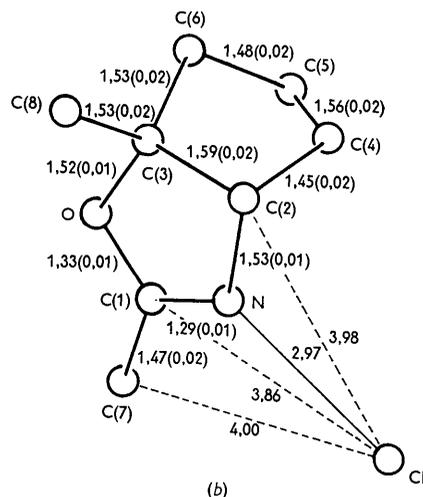
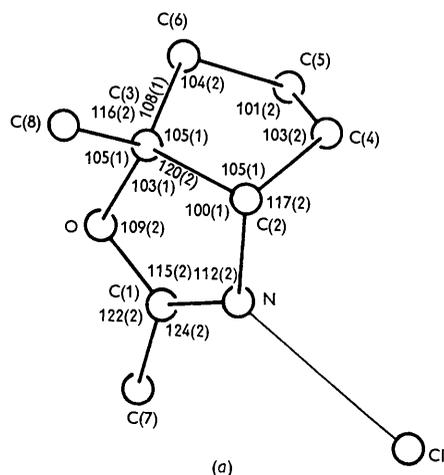


Fig. 2. (a) Angles valentiels ($^{\circ}$) et (b) distances interatomiques (Å) dans la molécule de chlorhydrate de perkinamine. Les erreurs quadratiques moyennes, indiquées entre parenthèses, ont été calculées à partir des données du Tableau 1, c'est-à-dire en supposant nuls les coefficients de corrélation entre les coordonnées.

La longueur de la première permet de conclure qu'il s'agit d'une liaison simple (valeur théorique: 1,42 Å; Pauling, 1960; Schomaker & Stevenson, 1941).

Le raccourcissement de la seconde amène à supposer qu'il y a un transfert du caractère de double liaison de la liaison CN (1,29 Å), les longueurs théoriques des doubles liaisons CO et CN étant respectivement de 1,20 et 1,24 Å.

Les longueurs des liaisons simples $NC(2) = 1,53 \text{ \AA}$ et $C(2)C(3) = 1,59 \text{ \AA}$ s'accordent assez bien avec les valeurs prévues, 1,47 et 1,54 Å, compte tenu de la précision des résultats.

Isocycle pentagonal. Quatre atomes de ce cycle se trouvent approximativement dans un plan d'équation:

$$0,1471x - 0,0068y + 0,0982z = 1 \quad (P_2).$$

Leurs distances à ce plan sont:

$$\begin{aligned} C(2): 0,029; C(3): -0,028; C(4): -0,020; \\ C(6): 0,019 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Le cinquième atome, C(5), est situé très nettement en dehors, à $-0,684 \text{ \AA}$ (Hückel, 1962), et le plan C(4)C(5)C(6) fait un angle de 51° avec le plan P_2 de telle manière que l'atome C(5) se trouve à l'intérieur de l'angle dièdre formé par les plans P_1 et P_2 (distance théorique pour un cycle hexagonal 'en chaise': $0,72 \text{ \AA}$; angle théorique: $54,5^\circ$).

Groupements méthyliques. L'atome de carbone C(7) est peu éloigné du plan P_1 : $-0,08 \text{ \AA}$.

L'atome de carbone C(8) détermine avec les atomes de carbone C(2) et C(3) un plan d'équation:

$$0,4320x + 1,5548y + 1,8542z = 1 \quad (P_3).$$

Les angles que font entre eux les plans P_1 , P_2 , et P_3 , sont les suivants: $P_1P_2: 117^\circ$; $P_2P_3: 123^\circ$; $P_3P_1: 120^\circ$.

Noter enfin la valeur anormalement grande de l'angle C(2)C(3)C(8): 120° .

(b) Liaison NH...Cl

L'atome de chlore est à $-0,39 \text{ \AA}$ du plan de l'hétérocycle et à $3,86$ et $3,98 \text{ \AA}$ des atomes C(1) et C(2) respectivement. Il se trouve donc à peu près sur le prolongement présumé de la liaison NH. La distance NCl étant d'autre part de $2,97 \text{ \AA}$, nettement inférieure à la somme des rayons de van der Waals de l'azote et du chlore ($3,3 \text{ \AA}$), correspond probablement à la présence d'une liaison 'hydrogène' NH...Cl (Donohue, 1952). Ce résultat est très voisin de celui que l'on obtient dans le cas du chlorhydrate de pyridine (Rérat, 1962) où la distance NCl est de $2,95 \text{ \AA}$.

2. Assemblage des molécules dans le cristal

La molécule de chlorhydrate de perkinamine peut être considérée comme un ensemble rigide. Le cristal apparaît alors comme un assemblage en faisceau hexagonal de chaînes de molécules de chlorhydrate parallèles à l'axe a (Kitaigorodskii, 1955).

(a) Chaînes parallèles à l'axe a (Fig. 3)

Deux molécules voisines dans la direction de l'axe a , se déduisent l'une de l'autre par l'opération de l'axe binaire hélicoïdal parallèle à cet axe de telle sorte que l'atome de chlore (-) de l'une vient au contact de l'atome d'azote (+) de l'autre et *vice versa* (NCl= $4,5$ et $4,5 \text{ \AA}$). Il en résulte que chaque atome de chlore se trouve à l'intérieur de l'angle dièdre formé par les deux cycles pentagonaux de la molécule voisine (ClC(5)= $3,9$; ClC(7)= $3,6 \text{ \AA}$). Les plans des noyaux pentagonaux

d'une molécule ayant à peu près la même inclinaison par rapport à l'axe a (49° et 56°), les molécules paraissent s'empiler dans cette direction en formant une chaîne traversée suivant sa longueur par l'axe hélicoïdal.

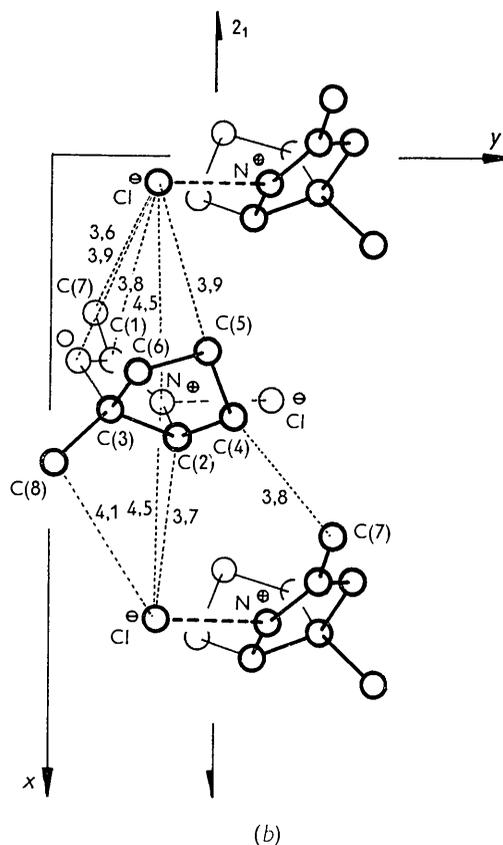
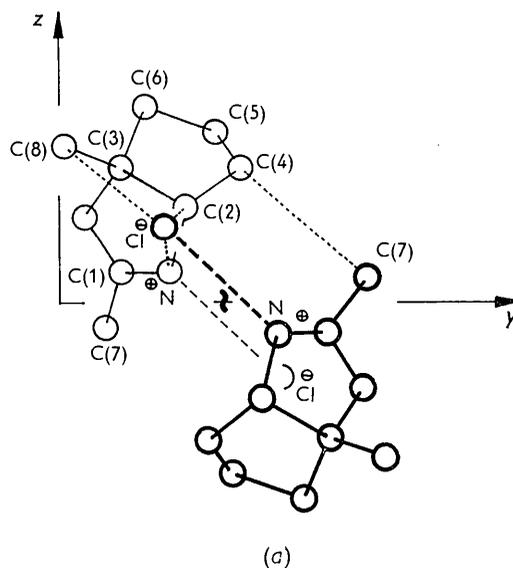


Fig. 3. Eléments d'une chaîne de molécules de chlorhydrate de perkinamine vues suivant (a) l'axe a et (b) l'axe c . L'axe de la chaîne est parallèle à l'axe a .

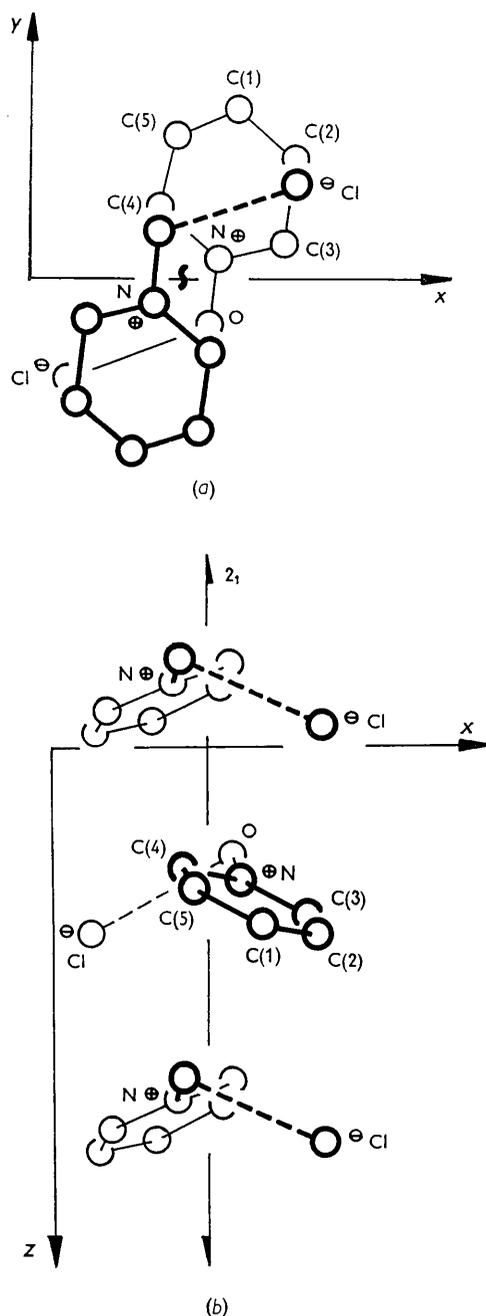


Fig. 4. Eléments d'une chaîne de molécules de chlorhydrate de pyridinoxyde vus suivant (a) l'axe c et (b) l'axe b .

Cette structure est comparable à celle du chlorhydrate de pyridinoxyde (Tsoucaris, 1961) (Fig. 4), où l'empilement s'effectue de la même manière, ce qui peut s'expliquer par l'analogie de forme existant entre les deux composés.

(b) *Assemblage des chaînes en faisceau hexagonal*

Dans le cristal, la chaîne de molécules qui vient

d'être décrite est environnée par six autres chaînes identiques s'en déduisant par l'opération des axes binaires hélicoïdaux (Fig. 5a).

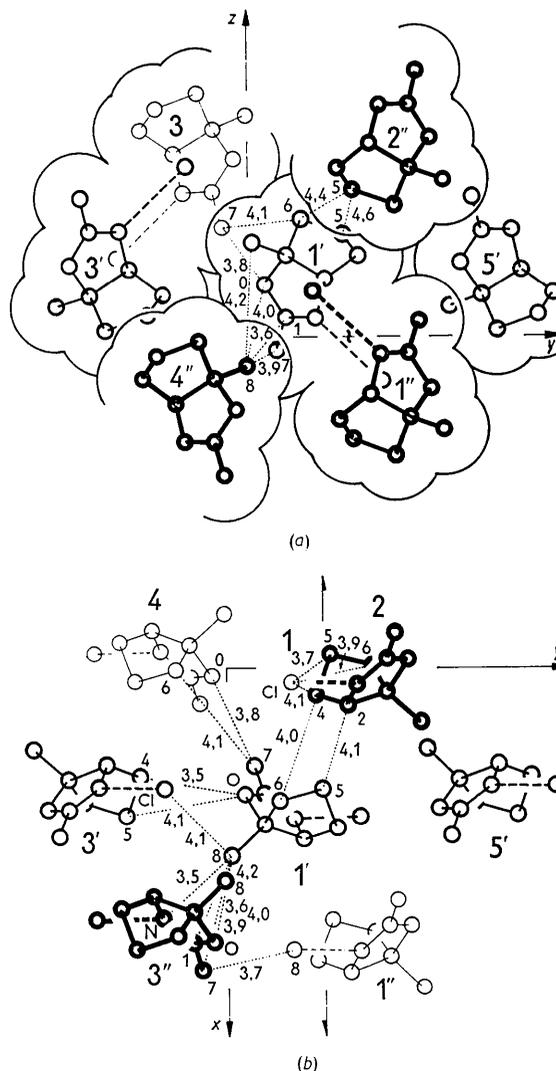


Fig. 5. Assemblage des chaînes de molécules dans le cristal vu suivant (a) l'axe a et (b) l'axe c . Chaîne centrale: molécules 1, 1', 1''.

Le long d'une chaîne, les molécules organiques forment des saillies disposées alternativement de part et d'autre de l'axe de la chaîne. Chaque molécule (Fig. 5 : 1') vient au contact de trois des six chaînes voisines en s'intercalant entre deux saillies consécutives situées d'un même côté de l'axe de ces chaînes (2,2''; 3,3''; 4,4''). On peut ainsi considérer six sortes de contacts indépendants.

Chaque molécule entre aussi en contact avec le fond des échancrures formées par deux saillies consécutives (contacts 1'-3', 1''-3'').

Références

- BUSING, W. R. & LÉVY, H. A. (1962). In I.U.Cr. *World List of Crystallographic Computer Programs*. Groningen.
- COCHRAN, W. (1948). *J. Sci. Instrum.* **25**, 253.
- DONOHUE, J. (1952). *J. Phys. Chem.* **56**, 502.
- ELLER, G. VON (1955). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **78**, 157.
- GAY, R. (1954). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **77**, 1330.
- HÜCKEL, W. (1963). *Bull. Soc. chim. Fr.* **1**, 8.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 202. Birmingham: Kynoch Press.
- KITAIGORODSKII, A. I. (1955). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 228. New York: Cornell Univ. Press.
- RÉRAT, C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 427.
- RÉRAT, B. & RÉRAT, C. (1963a). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **86**, 86.
- RÉRAT, B. & RÉRAT, C. (1963b). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **86**, 194.
- ROLLETT, J. S. & SPARKS, R. A. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 273.
- SCHOMAKER, V. & STEVENSON, D. P. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 37.
- TSOUCARIS, G. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 914.
- WAGNER-JAUREGG, T. & ROTH, M. (1960). *Chem. Ber.* **93**, 3036.

Acta Cryst. (1964). **17**, 1127

The Crystal Structure of Hydrated Potassium Tetraperoxyditungstate(VI), $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_{11} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

BY FREDERICK W. B. EINSTEIN AND BRUCE R. PENFOLD

Chemistry Department, University of Canterbury, Christchurch, New Zealand

(Received 16 September 1963)

A three-dimensional crystal structure analysis of a hydrated potassium peroxytungstate has served to establish the composition of the compound as $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_{11} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, there being two formula units per unit cell in triclinic crystals of space group $P\bar{1}$. There are discrete tetraperoxyditungstate anions $[\text{W}_2\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ in which the two tungsten atoms are linked by a single non-linear oxygen bridge. Each tungsten atom is surrounded by a pentagonal bipyramidal arrangement of oxygen atoms, the equatorial planes of the two bipyramids being approximately at right angles. Each equatorial plane contains two laterally coordinated peroxide groups together with the shared bridge oxygen. Apical positions are occupied by a water molecule and a double-bonded oxygen. The tungsten atoms are displaced by 0.35 Å out of the equatorial plane towards the double-bonded oxygen atoms. Three-dimensional least-squares refinement led to mean interatomic distances $\text{W}-\text{O} = 1.93$, $\text{W}=\text{O} = 1.68$, $\text{W}-\text{H}_2\text{O} = 2.35$ and $\text{O}-\text{O}$ (peroxide) = 1.50 Å.

Introduction

The crystal structures of only four of the many known peroxy compounds of transition metals have so far been reported. These structures are of potassium tetraperoxychromate, containing the $[\text{CrO}_8]^{3-}$ anion (Stomberg & Brosset, 1960; Swalen & Ibers, 1962), triamminechromium diperoxide, $(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$ (McLaren & Helmholz, 1959), chromium oxide diperoxide pyridine, $\text{CrO}_5 \cdot \text{Py}$ (Stomberg, 1962; Pedersen & Pedersen, 1963) and decamine- μ -peroxodicobalt pentanitrate, $[(\text{NH}_3)_{10}\text{Co}_2\text{O}_2](\text{NO}_3)_5$ (Vannerberg & Brosset, 1963).

A relatively stable class of salts, containing two peroxide groups per transition metal atom and for which the anion has been alternatively formulated as $[\text{HMO}_6]^-$ and $[\text{M}_2\text{O}_{11}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ or W), has been the subject of much investigation (*e.g.* Jahr & Lothar, 1938; Jahr & Blanke, 1953; Souchay, 1949; Chauveau, Souchay & Tridot, 1955; Fergusson, Wilkins & Young, 1962). From salts of this class the potassium peroxy-

tungstate was chosen for structure analysis mainly because it was sufficiently stable for X-ray diffraction data to be collected at room temperature. It was realized also that the compound would provide a useful test of the ability of the X-ray diffraction method (with conventional techniques for intensity measurement) to define precisely an unknown oxygen skeleton in the presence of atoms of a third-row transition element. The results of this analysis were reported by us at the Sixth International Congress of the International Union of Crystallography in Rome (Einstein & Penfold, 1963).

Experimental

Following the method described by Fergusson *et al.* (1962) the salt was formed in cold aqueous solution from which colourless blade shaped crystals quickly separated. The crystals were triclinic and elongated along the *c* crystallographic axis.