

Structure Cristalline et Configuration Absolue d'un Nouvel Alcaloïde, l'Alchornéine

PAR MICHÈLE CESARIO ET JEAN GUILHEM

Laboratoire de Cristallogénie, Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91-Gif sur Yvette, France

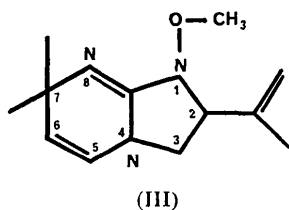
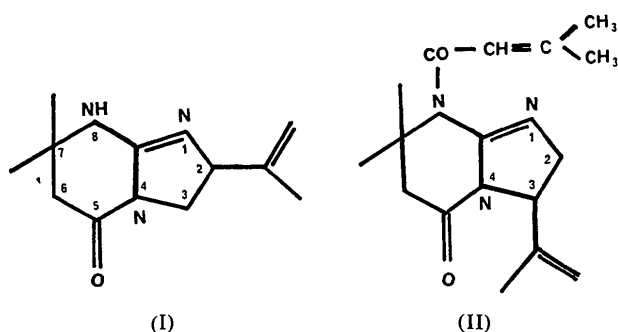
(Reçu le 11 mars 1971)

The tetrahydroimidazo[1,2-*a*]pyrimidine alkaloid alchorneine, isolated from *Alchornea floribunda* Muell. Arg. and *Alchornea hirtella* Benth., forms a bromomethylate $[C_{13}H_{22}ON_3]^+ Br^-$. The crystal structure of the latter product has been determined by X-ray diffraction. The crystals are orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, with cell dimensions $a=6.04$, $b=14.45$, $c=17.87$ Å; $Z=4$. The structure was solved by the heavy-atom technique and refined by the full-matrix least-squares method. The final R index is 0.103.

Introduction

L'alchornéine est un nouvel alcaloïde extrait de deux espèces du genre *Alchornea*, *A. Floribunda* Muell. Arg. et *A. hirtella* Benth. et isolé par Madame F. Khuong-Huu, J. P. Leforestier, G. Maillard et R. Goutarel à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif sur Yvette. La détermination de sa structure par voie chimique et physicochimique se heurtant à certaines difficultés, la recherche de la structure cristalline du mono-bromométhylate nous avait été confiée.

La parution de la structure chimique de deux alcaloïdes extraits de *Alchornea javanensis* (Hart, Johns & Lambertson, 1969): l'alchornine (I) et l'alchornidine (II) appartenant à la nouvelle classe des dérivés de l'imidazo[1,2-*a*]pyrimidine, conduisit Khuong-Huu, Leforestier, Maillard & Goutarel (1970) à publier la structure (III) pour l'alchornéine.



La résolution de la structure cristalline du bromométhylate devait confirmer ces résultats et fournir la configuration absolue du composé.

Partie expérimentale

Le mono-bromométhylate d'alchornéine cristallise sous la forme de fines plaquettes incolores. Voici les principales données cristallographiques:

Formule brute	$[C_{13}H_{22}ON_3]^+ Br^-$
Masse moléculaire	316,07
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe spatial	$P2_12_12_1$
a	6,04 (2) Å
b	14,45 (2)
c	17,87 (1)
V	1549 Å ³
Z	4
$F(000)$	656
Densité calculée	1,35
Densité mesurée (par flottation dans un mélange de chlorobenzène et de bromobenzène)	1,34
Nombre de réflexions indépendantes	1022
Radiation utilisée	Cu $K\alpha$
Coefficient d'absorption linéaire	39 cm ⁻¹

Les clichés de rayons X ont été obtenus au moyen d'un goniomètre de Weissenberg utilisé sous l'angle d'équinclinaison, suivant la technique des films multiples. Les cristaux se décomposant rapidement sous l'action des rayons X, nous avons dû utiliser un cristal différent pour chaque strate.

Les réflexions ont été mesurées à l'aide d'un microdensitomètre et les intensités ont été affectées des corrections de Lorentz, de polarisation et de déformation des taches (Phillips, 1954). Aucune correction d'absorption n'a été appliquée. La série de strates $0kl$ à $5kl$ a été mise à l'échelle de l'équateur perpendiculaire $h0l$, à l'aide des rangées communes.

Détermination de la structure et affinement

Les coordonnées de l'ion brome ont été déterminées à partir de la fonction de Patterson tridimensionnelle.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Dans le cas de l'atome d'azote N⁺, on a tenu compte de la forme de la courbe de diffusion atomique de As⁺ en fonction de sin θ/λ.

Les phases obtenues avec l'atome de brome seul (indice résiduel $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| = 0,31$) ont permis de mettre en évidence sur la première synthèse de Fourier les deux cycles à 6 et 5 atomes, ainsi que le groupement méthoxyle. Deux nouveaux calculs de densité électronique ont été nécessaires pour localiser les 17 atomes de la molécule.

L'affinement des paramètres atomiques a été réalisé par la méthode des moindres carrés (matrice complète). La quantité minimisée est la suivante: $S =$

$\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ où les poids w ont été évalués à partir de l'erreur de mesure. Six cycles d'affinement des coordonnées atomiques et des coefficients de température isotropes des atomes légers, et anisotropes de l'ion brome, ont réduit l'indice R à la valeur 0,12. L'introduction des coefficients d'agitation thermique anisotrope de tous les atomes et de la diffusion anormale du brome, ont amené l'indice résiduel R à 0,103 pour les 842 réflexions observées.

Les facteurs de structure observés et calculés sont donnés dans le Tableau 1, ainsi que la phase exprimée en degrés. Les Tableaux 2 et 3 contiennent les coordonnées atomiques définitives et les coefficients d'agitation thermique anisotrope. Le Tableau 3 montre également les coefficients d'agitation thermique iso-

Tableau 1. Comparaison des facteurs de structure observés et calculés et phase finale en degrés

h	k	l	F _o	F _c	α	h	k	l	F _o	F _c	α	h	k	l	F _o	F _c	α	h	k	l	F _o	F _c	α
0	0	0	100	100	0	0	0	0	100	100	0	0	0	0	100	100	0	0	0	0	100	100	0
0	0	1	100	100	0	0	0	1	100	100	0	0	0	1	100	100	0	0	0	1	100	100	0
0	0	2	100	100	0	0	0	2	100	100	0	0	0	2	100	100	0	0	0	2	100	100	0
0	0	3	100	100	0	0	0	3	100	100	0	0	0	3	100	100	0	0	0	3	100	100	0
0	0	4	100	100	0	0	0	4	100	100	0	0	0	4	100	100	0	0	0	4	100	100	0
0	0	5	100	100	0	0	0	5	100	100	0	0	0	5	100	100	0	0	0	5	100	100	0
0	0	6	100	100	0	0	0	6	100	100	0	0	0	6	100	100	0	0	0	6	100	100	0
0	0	7	100	100	0	0	0	7	100	100	0	0	0	7	100	100	0	0	0	7	100	100	0
0	0	8	100	100	0	0	0	8	100	100	0	0	0	8	100	100	0	0	0	8	100	100	0
0	0	9	100	100	0	0	0	9	100	100	0	0	0	9	100	100	0	0	0	9	100	100	0
0	0	10	100	100	0	0	0	10	100	100	0	0	0	10	100	100	0	0	0	10	100	100	0
0	0	11	100	100	0	0	0	11	100	100	0	0	0	11	100	100	0	0	0	11	100	100	0
0	0	12	100	100	0	0	0	12	100	100	0	0	0	12	100	100	0	0	0	12	100	100	0
0	0	13	100	100	0	0	0	13	100	100	0	0	0	13	100	100	0	0	0	13	100	100	0
0	0	14	100	100	0	0	0	14	100	100	0	0	0	14	100	100	0	0	0	14	100	100	0
0	0	15	100	100	0	0	0	15	100	100	0	0	0	15	100	100	0	0	0	15	100	100	0
0	0	16	100	100	0	0	0	16	100	100	0	0	0	16	100	100	0	0	0	16	100	100	0
0	0	17	100	100	0	0	0	17	100	100	0	0	0	17	100	100	0	0	0	17	100	100	0
0	0	18	100	100	0	0	0	18	100	100	0	0	0	18	100	100	0	0	0	18	100	100	0
0	0	19	100	100	0	0	0	19	100	100	0	0	0	19	100	100	0	0	0	19	100	100	0
0	0	20	100	100	0	0	0	20	100	100	0	0	0	20	100	100	0	0	0	20	100	100	0
0	0	21	100	100	0	0	0	21	100	100	0	0	0	21	100	100	0	0	0	21	100	100	0
0	0	22	100	100	0	0	0	22	100	100	0	0	0	22	100	100	0	0	0	22	100	100	0
0	0	23	100	100	0	0	0	23	100	100	0	0	0	23	100	100	0	0	0	23	100	100	0
0	0	24	100	100	0	0	0	24	100	100	0	0	0	24	100	100	0	0	0	24	100	100	0
0	0	25	100	100	0	0	0	25	100	100	0	0	0	25	100	100	0	0	0	25	100	100	0
0	0	26	100	100	0	0	0	26	100	100	0	0	0	26	100	100	0	0	0	26	100	100	0
0	0	27	100	100	0	0	0	27	100	100	0	0	0	27	100	100	0	0	0	27	100	100	0
0	0	28	100	100	0	0	0	28	100	100	0	0	0	28	100	100	0	0	0	28	100	100	0
0	0	29	100	100	0	0	0	29	100	100	0	0	0	29	100	100	0	0	0	29	100	100	0
0	0	30	100	100	0	0	0	30	100	100	0	0	0	30	100	100	0	0	0	30	100	100	0
0	0	31	100	100	0	0	0	31	100	100	0	0	0	31	100	100	0	0	0	31	100	100	0
0	0	32	100	100	0	0	0	32	100	100	0	0	0	32	100	100	0	0	0	32	100	100	0
0	0	33	100	100	0	0	0	33	100	100	0	0	0	33	100	100	0	0	0	33	100	100	0
0	0	34	100	100	0	0	0	34	100	100	0	0	0	34	100	100	0	0	0	34	100	100	0
0	0	35	100	100	0	0	0	35	100	100	0	0	0	35	100	100	0	0	0	35	100	100	0
0	0	36	100	100	0	0	0	36	100	100	0	0	0	36	100	100	0	0	0	36	100	100	0
0	0	37	100	100	0	0	0	37	100	100	0	0	0	37	100	100	0	0	0	37	100	100	0
0	0	38	100	100	0	0	0	38	100	100	0	0	0	38	100	100	0	0	0	38	100	100	0
0	0	39	100	100	0	0	0	39	100	100	0	0	0	39	100	100	0	0	0	39	100	100	0
0	0	40	100	100	0	0	0	40	100	100	0	0	0	40	100	100	0	0	0	40	100	100	0
0	0	41	100	100	0	0	0	41	100	100	0	0	0	41	100	100	0	0	0	41	100	100	0
0	0	42	100	100	0	0	0	42	100	100	0	0	0	42	100	100	0	0	0	42	100	100	0
0	0	43	100	100	0	0	0	43	100	100	0	0	0	43	100	100	0	0	0	43	100	100	0
0	0	44	100	100	0	0	0	44	100	100	0	0	0	44	100	100	0	0	0	44	100	100	0
0	0	45	100	100	0	0	0	45	100	100	0	0	0	45	100	100	0	0	0	45	100	100	0
0	0	46	100	100	0	0	0	46	100	100	0	0	0	46	100	100	0	0	0	46	100	100	0
0	0	47	100	100	0	0	0	47	100	100	0	0	0	47	100	100	0	0	0	47	100	100	0
0	0	48	100	100	0	0	0	48	100	100	0	0	0	48	100	100	0	0	0	48	100	100	0
0	0	49	100	100	0	0	0	49	100	100	0	0	0	49	100	100	0	0	0	49	100	100	0
0	0	50	100	100	0	0	0	50	100	100	0	0	0	50	100	100	0	0	0	50	100	100	0
0	0	51	100	100	0	0	0	51	100	100	0	0	0	51	100	100	0	0	0	51	100	100	0
0	0	52	100	100	0	0	0	52	100	100	0	0	0	52	100	100	0	0	0	52	100	100	0
0	0	53	100	100	0	0	0	53	100	100	0	0	0	53	100	100	0	0	0	53	100	100	0
0	0	54	100	100	0	0	0	54	100	100	0	0	0	54	100	100	0	0	0	54	100	100	0
0	0	55	100	100	0	0	0	55	100	100	0	0	0	55	100	100	0	0	0	55	100	100	0
0	0	56	100	100	0	0	0	56	100	100	0	0	0	56	100	100	0	0	0	56	100	100	0
0	0	57	100	100	0	0	0	57	100	100	0	0	0	57	100	100	0	0	0	57	100	100	0
0	0	58	100	100	0	0	0	58	100	100	0	0	0	58	100	100	0	0	0	58	100	100	0
0	0	59	100	100	0	0	0	59	100	100	0	0	0	59	100	100	0	0	0	59	100	100	0
0	0	60	100	100	0	0	0	60	100	100	0	0	0	60	100	100	0	0	0	60	100	100	0
0	0	61	100	100	0	0	0	61	100	100	0	0	0	61	100	100	0	0	0	61	100	100	0
0	0	62	100	100	0	0	0	62	100	100	0	0	0	62	100	100	0	0	0	62	100	100	0
0	0	63	100	100	0	0	0	63	100	100	0	0	0	63	100	100	0	0	0	63	100	100	0
0	0	64	100	100	0	0	0	64	100	100	0	0	0	64	100	100	0	0	0	64	100	100	0
0	0	65	100	100	0	0	0	65	100	100	0	0	0	65	100	100	0	0	0	65	100	100	0
0	0	66	100	100	0	0	0	66	100	100	0	0	0	66	100	100	0	0	0	66	100	100	0
0	0	67	100	100	0	0	0	67															

trope équivalents B , calculés d'après la formule de Hamilton (1959). L'ensemble des valeurs de B est élevé; pour les deux cycles, le facteur de température a une valeur moyenne de $5,5 \text{ \AA}^2$. Les groupements méthyle sont particulièrement agités, avec des coefficients de température variant de 7,4 à 10,1.

Le Tableau 4 donne les déplacements quadratiques moyens suivant les axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique et les angles entre ces axes et les axes cristallographiques.

Configuration absolue

La configuration absolue a été déterminée en utilisant la méthode de Bijvoet (1951). Les couples de réflexions

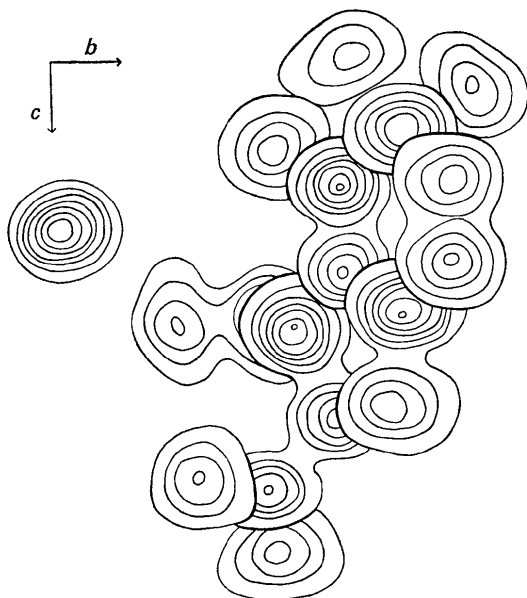


Fig. 1. Densité électronique.

Tableau 2. Coordonnées des atomes ($\times 10^4$)

Les écarts-types σ sont indiqués entre parenthèses.

	x	y	z
C(1)	1553 (55)	4053 (19)	-24 (12)
C(2)	4297 (40)	5339 (16)	244 (13)
C(3)	2737 (34)	4629 (11)	629 (9)
C(4)	959 (43)	5084 (17)	1041 (12)
C(5)	5412 (49)	3310 (15)	781 (11)
C(6)	727 (37)	5102 (15)	1809 (10)
C(7)	3809 (37)	4049 (12)	1829 (10)
C(8)	2334 (47)	4453 (13)	3031 (9)
C(9)	4604 (39)	3932 (12)	3117 (9)
C(10)	7502 (57)	2251 (18)	2240 (13)
C(11)	2727 (58)	2422 (17)	3647 (11)
C(12)	4327 (47)	3176 (16)	3737 (8)
C(13)	5645 (54)	3276 (16)	4297 (11)
N(14)	3955 (29)	3998 (11)	1106 (8)
N(15)	2414 (28)	4654 (12)	2182 (8)
N(16)	4892 (37)	3475 (10)	2362 (8)
O(17)	7070 (26)	3269 (12)	2211 (8)
Br(18)	2129 (4)	1071 (2)	1451 (1)

présentant les écarts les plus significatifs entre les intensités calculées pour hkl et $hk\bar{l}$ sont donnés dans le Tableau 5, avec en regard le rapport entre les intensités observées correspondantes.

La comparaison de ces valeurs montre que la configuration adoptée (Fig. 2) est correcte.

Description de la molécule

La Fig. 1 est une projection composite sur le plan bc de la densité électronique au niveau de chaque atome. L'espacement des courbes est de 1 électron par \AA^3 pour les atomes légers (à partir de 1) et de 5 (à partir de 5) pour l'atome de brome.

La Fig. 2 représente la molécule vue en perspective suivant la même direction. La numérotation qui y figure est celle (arbitraire) qui a été utilisée dans ce travail.

Tableau 3. Coefficients d'agitation thermique

Le facteur de température pour chaque atome est de la forme: $\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)] \times 10^{-3}$. Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses.

	B	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	9,3	56 (10)	15 (2)	6 (0,8)	-2 (5)	-5 (3)	4 (1)
C(2)	7,8	28 (7)	10 (2)	8 (1)	1 (3)	-0,3 (3)	4 (1)
C(3)	4,3	29 (6)	6 (1)	3 (0,5)	1 (3)	-2 (2)	0,2 (1)
C(4)	7,1	26 (8)	11 (2)	7 (1)	1 (3)	-0,3 (3)	0,6 (1)
C(5)	7,4	65 (12)	8 (1)	5 (0,7)	8 (4)	10 (3)	0,2 (1)
C(6)	5,4	24 (7)	10 (1)	4 (0,7)	6 (2)	-0,1 (2)	2 (1)
C(7)	5,2	32 (7)	5 (1)	5 (0,7)	-0,6 (3)	0,4 (2)	0,1 (1)
C(8)	5,9	57 (10)	7 (1)	3 (0,5)	10 (4)	1 (2)	0,0 (1)
C(9)	5,2	49 (8)	5 (1)	3 (0,6)	9 (3)	-1 (2)	0,5 (1)
C(10)	10,1	79 (17)	12 (2)	7 (1)	22 (6)	2 (4)	4 (1)
C(11)	8,5	82 (15)	10 (2)	4 (0,7)	-8 (5)	8 (4)	0,3 (1)
C(12)	6,0	48 (9)	10 (1)	2 (0,5)	3 (3)	-2 (2)	0,1 (1)
C(13)	7,5	65 (11)	10 (1)	4 (0,7)	6 (4)	-5 (3)	2 (1)
N(14)	4,4	28 (6)	7 (1)	3 (0,5)	-5 (3)	2 (2)	1 (1)
N(15)	5,9	21 (6)	11 (1)	4 (0,6)	2 (3)	0,5 (2)	0,6 (1)
N(16)	5,5	41 (6)	6 (0,8)	5 (0,5)	6 (2)	-0,7 (2)	0,4 (1)
O(17)	7,7	25 (4)	13 (1)	7 (0,6)	6 (2)	1 (2)	0,3 (1)
Br(18)	6,5	32 (0,6)	10 (0,1)	5 (0,1)	-1 (0,3)	4 (0,2)	0,2 (0,1)

Tableau 4. Déplacements quadratiques moyens (dqm) et angles entre les axes principaux de vibration et les axes cristallographiques

	Axe i	dqm	$\theta_{i,a}$	$\theta_{i,b}$	$\theta_{i,c}$
C(1)	1	0,2147 Å	65,2°	24,9°	87,1°
	2	0,3362	65,2	104,0	28,9
	3	0,4414	36,3	110,2	118,7
C(2)	1	0,2246	19,4	109,3	89,6
	2	0,2561	105,2	137,3	51,4
	3	0,4195	78,4	53,8	38,6
C(3)	1	0,1998	43,5	72,6	128,4
	2	0,2336	99,7	142,9	125,4
	3	0,2612	48,1	121,6	58,1
C(4)	1	0,2171	6,4	84,4	86,8
	2	0,3240	96,1	49,0	41,6
	3	0,3460	87,9	138,5	48,6
C(5)	1	0,1698	126,7	90,1	36,7
	2	0,2913	65,6	149,1	72,2
	3	0,4112	46,6	59,1	59,1
C(6)	1	0,1688	35,2	60,1	73,1
	2	0,2348	115,7	78,6	28,5
	3	0,3488	67,7	147,6	67,8
C(7)	1	0,2321	55,0	35,2	86,4
	2	0,2478	35,0	124,6	94,4
	3	0,2856	88,5	95,5	5,7
C(8)	1	0,1975	122,9	100,3	34,9
	2	0,2280	43,0	67,7	55,4
	3	0,3656	65,7	155,3	85,7
C(9)	1	0,1552	121,7	83,3	32,5
	2	0,2377	37,2	106,4	57,7
	3	0,3453	107,5	162,2	93,2
C(10)	1	0,1732	125,9	63,6	47,4
	2	0,3282	41,9	92,0	48,1
	3	0,4938	108,7	153,0	71,9
C(11)	1	0,2110	116,1	102,2	29,2
	2	0,3167	108,1	151,2	111,6
	3	0,4221	32,6	115,7	71,3
C(12)	1	0,1853	79,0	33,8	58,5
	2	0,2904	94,2	121,3	31,6
	3	0,3354	11,8	101,6	92,2
C(13)	1	0,2190	75,3	51,6	42,1
	2	0,2888	72,9	141,2	56,5
	3	0,3923	22,9	85,5	112,4
N(14)	1	0,1809	108,7	145,0	118,3
	2	0,1967	75,2	123,9	37,9
	3	0,3080	24,2	97,6	112,9
N(15)	1	0,1884	6,9	92,3	83,5
	2	0,2572	96,1	81,9	10,2
	3	0,3471	93,2	171,6	82,2
N(16)	1	0,1947	125,8	81,3	37,2
	2	0,2721	37,6	96,0	53,0
	3	0,3091	100,0	169,4	86,7
O(17)	1	0,1935	15,9	91,7	74,2
	2	0,3275	105,4	82,6	17,2
	3	0,3866	93,6	172,4	83,4
Br(18)	1	0,2137	150,4	119,4	92,8
	2	0,3117	95,1	86,7	6,1
	3	0,3205	61,0	150,4	84,6

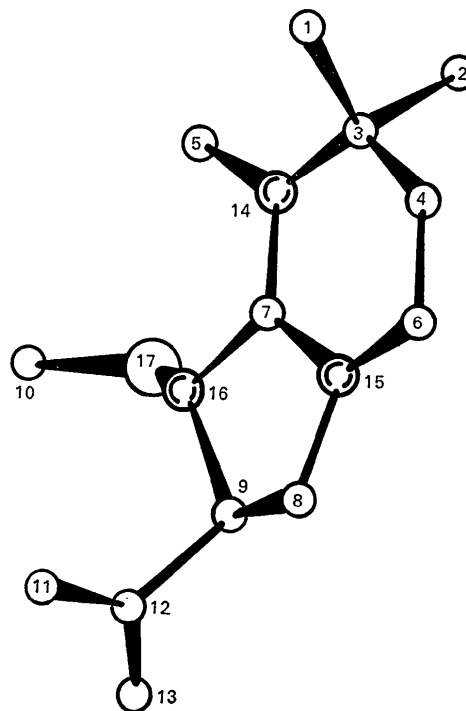


Fig. 2. Vue perspective de la molécule. Grand cercle: atome d'oxygène; double cercle: atome d'azote.

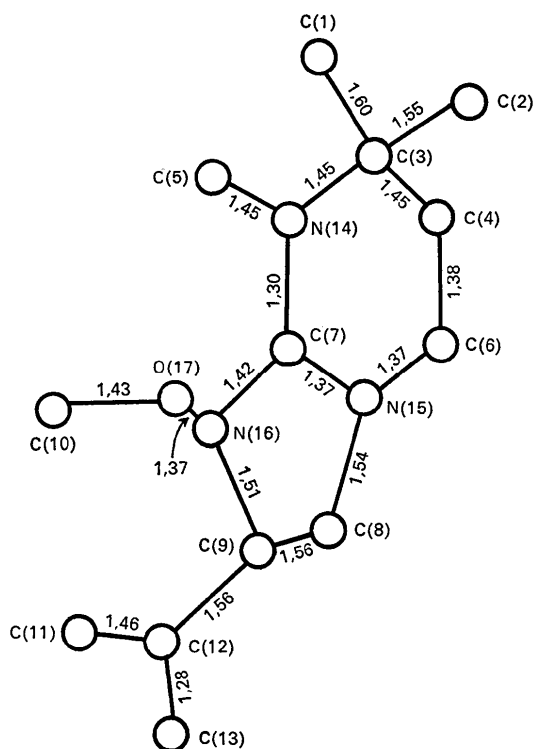


Fig. 3. Longueur des liaisons (Å).

Tableau 5. Comparaison entre les intensités calculées et observées pour les deux orientations du trièdre de référence

h	k	$ I $	$\left(\frac{I^+}{I^-}\right)$ calculé	$\left(\frac{I^+}{I^-}\right)$ observé
1	2	6	1,2	> 1
1	2	8	1,7	> 1
1	3	6	2,2	> 1
1	3	8	1,2	= 1
1	3	9	1,2	> 1
1	6	7	0,8	< 1

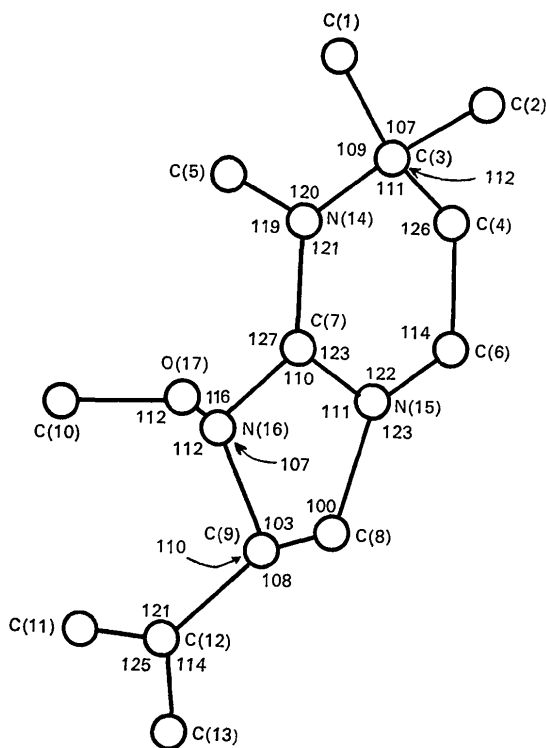


Fig. 4. Angles de valence (°).

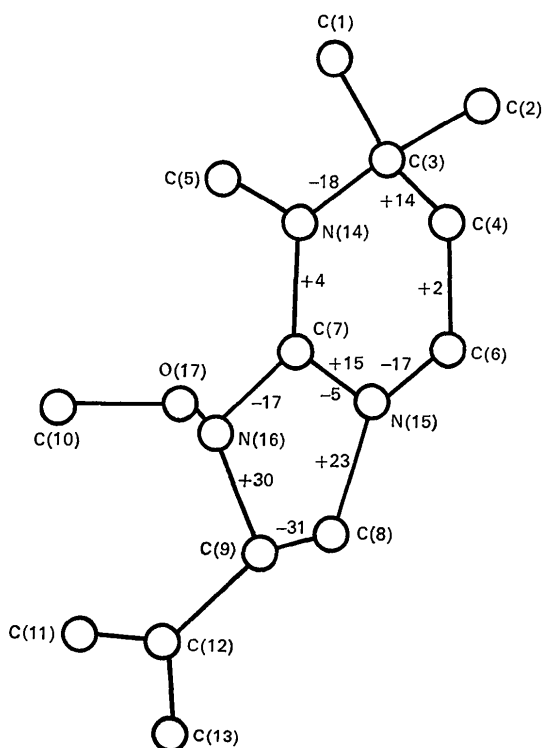


Fig. 5. Angles de torsion interne dans les deux cycles (°).

Les distances interatomiques et les angles de valence sont donnés sur les Figs. 3 et 4. Pour plus de clarté, les angles C(1), C(3), C(4) = 106° et C(2), C(3), N(14) = 112° ont été omis. L'écart-type moyen est de 0,03 Å pour les distances et de 1,7° pour les angles.

Les trois doubles liaisons existant dans la molécule sont localisées suivant C(4)-C(6), C(12)-C(13) et C(7)-N⁺(14).

Les équations des plans moyens, calculées par les moindres carrés (Tableau 6) permettent de préciser la géométrie de la molécule. Le cycle hexagonal est constitué de deux plans P_1 et P_2 , se coupant suivant la ligne C(3)-N(15) et faisant entre eux un angle de 17°. Le plan P_2 contient également les atomes de carbone C(5) et C(10), et l'atome d'azote N(16). C'est en fait le plan de la guanidine, dans lequel se trouvent les atomes de carbone C(3), C(5), et (accidentellement), C(10).

Tableau 6. Les principaux plans moyens

Distances aux principaux plans moyens (10^{-3} Å).
Les écarts-type sont donnés entre parenthèses.

Atomes	Distance aux plans moyens			
	P_1	P_2	P_3	P_4
C(1)				
C(2)				
C(3)	2 (17)	-12 (19)		
C(4)	-9 (25)			
C(5)		21 (26)		
C(6)	6 (22)			
C(7)		-22 (21)	38 (20)	
C(8)			-212 (24)	
C(9)			198 (21)	
C(10)		-10 (31)		2 (20)
C(11)				4 (29)
C(12)				-9 (25)
C(13)				4 (27)
N(14)		6 (17)		
N(15)	-2 (18)	12 (17)	64 (17)	
N(16)		0 (19)	-123 (19)	
O(17)				
Br(18)				

Coefficients des équations de ces plans:

$$lx + my + nz - p = 0.$$

Le système orthonormé des axes de référence est parallèle aux axes cristallographiques.

l	-0,5313	-0,7532	0,6985	0,6948
m	-0,8468	-0,6569	0,7153	-0,5569
n	-0,0275	-0,0353	-0,0230	-0,4551
p	-6,5692	-5,6582	5,6676	-3,7822

Les distances de chacun des atomes d'azote aux plans des atomes auxquels ils sont liés, sont les suivantes:

$$\begin{aligned} &\text{pour N(14), } 0,006 \text{ (0,02) } \text{Å} \\ &\text{pour N(15), } 0,18 \text{ (0,02)} \\ &\text{pour N(16), } 0,24 \text{ (0,02)}. \end{aligned}$$

Les deux dernières distances sont relativement faibles pour des atomes d'azote pyramidaux; la distance correspondante est de l'ordre de 1,1 Å dans la triméthylamine.

Les angles de torsion dans les deux cycles sont donnés sur la Fig. 5, avec la convention de signe définie par Morisaki, Nozoi & Iitaka (1968).

Le plan moyen du pentagone, P_3 , et celui de la chaîne diénique, P_4 , forment entre eux un angle de 87° , de sorte que la liaison C-H en C(9) se trouve pratiquement située dans le plan P_4 .

La conformation des deux chaînes est décrite sur la Fig. 6.

Description de la structure cristalline

Le Tableau 7 contient les distances intermoléculaires inférieures à 4 Å. On n'a représenté sur la Fig. 7 que les distances inférieures à la somme des rayons de van der Waals des atomes correspondants. Ces distances courtes sont peu nombreuses (six). Quatre d'entre elles, dont les trois plus courtes, concernent des ions brome, ce que le caractère ionique de la structure pouvait laisser prévoir.

Les calculs ont été effectués au C.I.R.C.E. à Orsay sur les ordinateurs IBM 360/75 et CDC 3600, en utilisant les principaux programmes suivants:

- pour les calculs préliminaires, *PHOTO* (Riche, 1969),
- pour les calculs de facteurs de structure et d'affinement: une modification de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962),
- pour les calculs de distances, angles, plans moyens, la série de programmes *NRC* de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966),

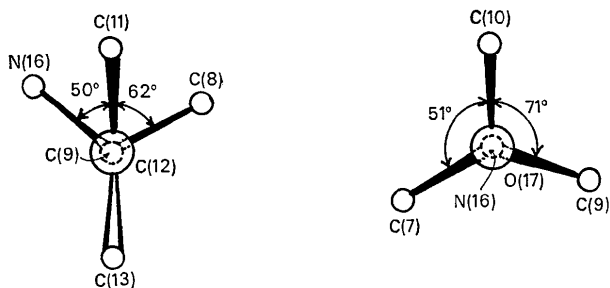


Fig. 6. Conformation des deux chaînes latérales. Les angles indiqués sont les angles diédres.

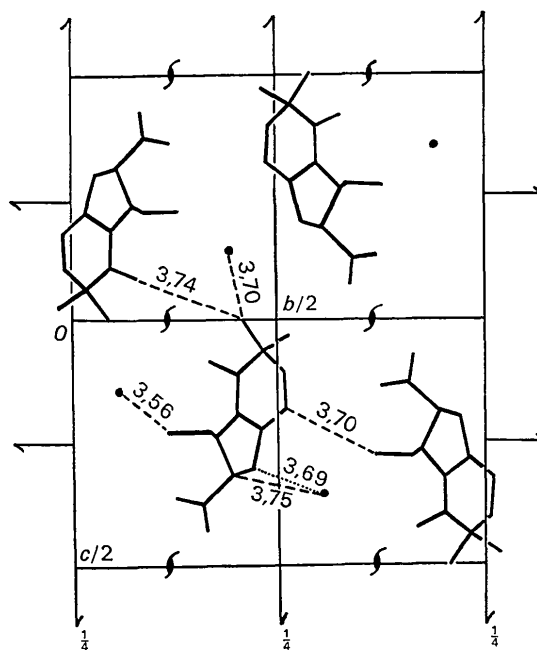


Fig. 7. Disposition des molécules dans la maille: projection parallèle à l'axe a .

- pour le calcul des ellipsoïdes de vibration, le programme *ORFFE* de Busing, Martin & Levy (1964).

Ce travail constitue la première détermination par les rayons X de la structure cristalline d'un des nouveaux alcaloïdes de la série des dérivés de l'imidazo-[1,2-*a*]pyrimidine. Les auteurs remercient Mme F. Khuong-Huu et M. R. Goutarel de leur en avoir fourni le sujet.

References

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *NRC Crystallographic Programs for the IBM 360 System. World List of Crystallographic Computer Programs*, p. 52. Utrecht: Oosthoek.
- BIJVOET, J. M., PEERDEMAN, A. F. & VAN BOMMEL, A. J. (1951). *Nature, Lond.* **168**, 271.

Tableau 7. Distances intermoléculaires inférieures à 4 Å

La somme des rayons de van der Waals est indiquée dans la dernière colonne.

Atome (1)	Atome (2)	d	$R_1 + R_2$
C(6) x, y, z	O(17) $-1+x \quad y \quad z$	3,52 (0,03)	3,40
C(10)	Br(18) $1+x \quad y \quad z$	3,56 (0,03)	3,95
C(8)	Br(18) $-x \quad \frac{1}{2}+y \quad \frac{1}{2}-z$	3,69 (0,02)	3,95
C(1)	Br(18) $-\frac{1}{2}+x \quad \frac{1}{2}-y \quad -z$	3,70 (0,03)	3,95
C(6)	C(19) $-x \quad \frac{1}{2}+y \quad \frac{1}{2}-z$	3,70 (0,03)	4,00
C(1)	C(5) $\frac{1}{2}+x \quad \frac{1}{2}-y \quad -z$	3,74 (0,03)	4,00
C(9)	Br(18) $1-x \quad \frac{1}{2}+y \quad \frac{1}{2}-z$	3,75 (0,02)	3,95
N(15)	O(17) $-1+x \quad y \quad z$	3,80 (0,02)	2,90
C(6)	Br(18) $-x \quad \frac{1}{2}+y \quad \frac{1}{2}-z$	3,82 (0,02)	3,95
C(8)	O(17) $-1+x \quad y \quad z$	3,90 (0,03)	3,40
C(10)	N(15) $1-x \quad -\frac{1}{2}+y \quad \frac{1}{2}-z$	3,90 (0,03)	3,50
C(2)	C(13) $\frac{1}{2}-x \quad 1-y \quad z-\frac{1}{2}$	3,97 (0,04)	4,00

- BUSING, W. R., MARTIN, K. Q. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS: A Fortran Crystallographic Least-Squares Program*. Report ORNL, TM 305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE: A Fortran Crystallographic function and Error Program*. Report ORNL, TM 306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609.
- HART, N. K., JOHNS, S. R. & LAMBERTON, J. A. (1969). *Chem. Commun.* p. 1484.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KHUONG-HUU, F., LEFORESTIER, J. P., MAILLARD, G. & GOUTAREL, R. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **270**, 2070.
- MORISAKI, M., NOZOI, S. & IITAKA, Y. (1968). *Acta Cryst.* **24**, 1293.
- PHILLIPS, D. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 746.
- RICHE, C. (1969). Diplôme d'Etudes Supérieures, Univ. de Paris.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 157

Triäthanolaminkomplexe. I. Die Kristallstruktur von $\text{ZnCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}^*$

VON HEINZ FOLLNER

Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Technischen Universität, 3392 Clausthal-Zellerfeld, Sägemüllerstrasse 4, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 13. Januar 1971)

$\text{ZnCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}$ crystallizes in space group $P\bar{1}$ with $a = 8.09$, $b = 8.39$, $c = 7.53$ Å, $\alpha = 101.8^\circ$, $\beta = 105.6^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$ and $Z = 2$. The refinement was carried out with 438 reflexions to $R_1 = 5.2\%$. The triethanolamine complex contains a *trans*-annular donor-acceptor bond between zinc and nitrogen. A simple procedure has been found to apply Patterson methods using few known atomic positions.

Einleitung

Über das komplexchemische Verhalten der zahlreichen Triäthanolaminverbindungen ist bisher nur wenig bekannt (Follner, 1971). Mit der Strukturbestimmung von $\text{ZnCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}$ soll mit der systematischen Untersuchung dieser Substanzgruppe mit kristallstrukturellen Methoden begonnen werden.

Experimentelles

$\text{ZnCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}$ wird aus alkoholischen Lösungen von ZnCl_2 und Triäthanolamin in Form von nach [100] gestreckten prismatischen Kristallen erhalten (Hieber & Levy, 1934; Garelli & Tettamanzi, 1933). Die Elementarzelle ist triklin. Ihr liegt eine pseudo-monokline Symmetrie zugrunde.

$$\begin{aligned} a &= 8,09 \pm 0,04 \text{ \AA} & \alpha &= 101,8^\circ \pm 0,3^\circ \\ b &= 8,39 \pm 0,03 & \beta &= 105,6^\circ \pm 0,3^\circ \\ c &= 7,53 \pm 0,02 & \gamma &= 90,0^\circ \\ \rho &= 1,74 \text{ g.cm}^{-3} \\ Z &= 2 \end{aligned}$$

Raumgruppe $P\bar{1}$

Nach dem Weissenberg-equi-inclination Verfahren wurden mit kristallmonochromatisierter Ag $K\alpha$ -Strahlung 438 *hkl*-Reflexe vermessen (Tabelle 5).

* Nach einem Vortrag auf der 11. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Saarbrücken, 1970.

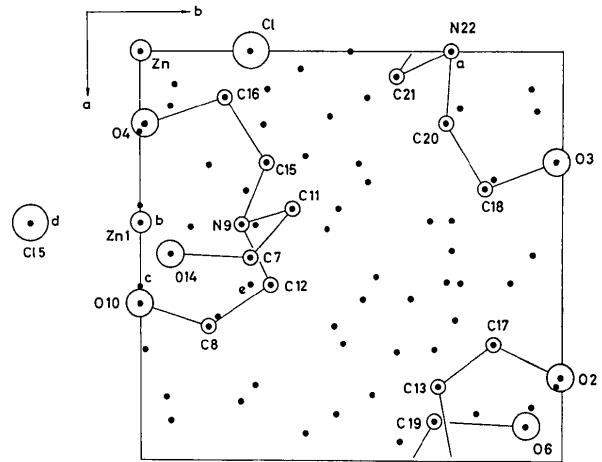


Fig. 1. Pattersonsynthese (79 der stärksten Maxima oberhalb eines willkürlichen Niveaus; die Maxima sind durch Punkte dargestellt).

Strukturbestimmung

Die Struktur von $\text{ZnCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}$ kann mit Hilfe des folgenden einfachen Rechenverfahrens aus einer Pattersonsynthese erhalten werden (Follner, 1970).

Aufgrund charakteristischer Abstände in einer Pattersonsynthese gelingt es meistens, einige Punktlagen zu bestimmen. In der Regel reicht dies zu einer vollständigen Strukturbestimmung noch nicht aus, zumal die absolute Lage dieser Atome zum Symmetrie-