The Cu-O and Cu-N distances quoted in Table 2 and in Fig. 1 agree well with those found in other complexes, the C-N being on the shorter side of the range usually observed for this bond (Biagini Cingi, Guastini, Musatti & Nardelli, 1970; Ghilardi & Lingafelter, 1970; Matthew & Kunchur, 1970; Gurr, 1968).

The ethylene bridge C(6)-C(7) is *trans* with respect to the coordination plane [C(6) and C(7) are out of the coordination plane by -0.19 and +0.38 Å respectively]. This situation, which is usual for bridged compounds of this sort, is not observed in the adduct formed by N,N'-ethylenebis(acetylacetoneiminato)copper(II) with methylammonium perchlorate, in which Baker, Hall & Waters (1970) found a *cis*-ethylene bridge. The C(6)-C(7) distance (1.532 (9) Å) corresponds well to the theoretical value for C(*sp*<sup>3</sup>)-C(*sp*<sup>3</sup>) single bonds.

The acetylacetone moiety of the molecule, in agreement with the  $\pi$ -delocalization indicated by the bond lengths, is planar excepting the C(1) and C(5) methyl groups which are out of the plane, both by 0.07 Å. This plane is not coincident with the coordination plane, but forms with it a dihedral angle of  $6.7^{\circ}$ . The mean plane through O(2)N(3)C(10)C(8)N(2) forms a dihedral angle of  $6.0^{\circ}$  with the coordination plane. The C(10)C(11)C(12)O(3) group is planar (the leastsquares plane is: 0.2597X' - 0.2324Y' - 0.9372Z' =-2.3273) with a double bond localized between C(11)-O(3) = 1.210(9) Å and the plane is rotated around C(10)-C(11) by  $18.5^{\circ}$ , in agreement with the singlebond character of this bond. All the methyl groups are involved in bonds of  $C(sp^3)-C(sp^2)$  type and the distances (quoted in Table 2) are consistent with this situation (expected value for  $C(sp^3)-C(sp^2) = 1.501$  Å; Lide, 1962).

Two complex molecules are related by a centre of symmetry in such a way that the distance between adjacent copper atoms along [010] is 3.377 (5) Å. The angle formed by the Cu–Cu<sup>i</sup> direction and the coordination plane is  $81.8^{\circ}$ , so that the whole structure can be considered as formed by discrete molecules which seem to be joined together in dimers through a very feeble metal–metal interaction.

All the other contacts are consistent with the van der Waals radii requirements as shown in Table 2.

#### References

- ALLMANN, R. A. & ELNER, H. E. (1968). Chem. Ber. 101, 2522.
- BAKER, E. N., HALL, D. & WATERS, T. N. (1970). J. Chem. Soc. (A), p. 396.
- BIAGINI CINGI, M., GUASTINI, C., MUSATTI, A. & NAR-DELLI, M. (1970). *Acta Cryst*. B26, 1836.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). Acta Cryst. A 24, 321.
- CRUICKSHANK, D. W. J., PILLING, D. E., BUJOSA, A., LOVELL, F. M. & TRUTER, M. R. (1961). In Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Crystal Analysis. Edited by R. PEPINSKY, J. M. ROBERTSON & J. C. SPEAKMAN, p. 47.
- DONOHUE, J., LAVINE, L. R. & ROLLETT, J. S. (1956). Acta Cryst. 9, 655.
- GHILARDI, C. A. & LINGAFELTER, E. C. (1970). Acia Cryst. B26, 1807.
- GURR, G. E. (1968). Acta Cryst. B24, 1511.
- IMMIRZI, A. (1967). Ric. Sci. 37, 743.
- LIDE, D. R. (1962). Tetrahedron, 17, 125.
- MASUDA, I., TAMAKI, M. & SHINRA, K. (1969). Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 157.
- MATTHEW, M. & KUNCHUR, N. R. (1970). Acta Cryst. B 26, 2054.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). J. Chem. Phys. 42, 3175.

Acta Cryst. (1972). B28, 1079

# Etude Cristallographique du Tétrachlorobaltate(II) d'Histamine Diprotonée

### PAR J.J. BONNET ET Y. JEANNIN

U.E.R. de Chimie Inorganique et Laboratoire Associé au C.N.R.S. no. 160, Université Paul Sabatier de Toulouse, 38 rue des 36 Ponts, 31-Toulouse, France

## (Reçu le 15 juillet 1971)

The tetrachlorocobaltate(II) of diprotonated histamine crystallizes in space group  $Pna2_1$  of the orthorhombic system. 804 *hkl* reflexions were measured on a single crystal at room temperature. Refinement by full-matrix least-squares methods led to an *R* value of 0.045. The crystal is formed from very distorted tetrahedral (CoCl<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> ions: the largest difference of the Co–Cl bond lengths is 0.062 Å and the largest difference of the Cl–Co–Cl angles, 9.6°; it also contains almost planar (Hist. H<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> cations in which two protons are attached to the histamine molecule through the nitrogen atoms of the cetimine group of the imidazole ring and the primary amine group of the side chain.

#### Introduction

Ce travail se place dans le cadre général de l'étude cristallochimique des composés de coordination de l'histamine avec certains métaux de transition, notamment ceux de la fin de la première série de transition (Bonnet, Jeannin, Jeannin & Rzotkiewicz, 1969; Bonnet & Jeannin, 1970*a*, *b*, *c*, 1971).

Les conditions de formation des différents complexes et, en particulier, la connaissance des domaines de stabilité en pH doivent être établies avant d'isoler ces complexes sous forme cristallisée. L'examen des solutions cobalt(II)-histamine a été rapporté par Morris & Martin (1970), Leberman & Rabin (1959) et Nicolas & Fernelius (1961). Par évaporation d'une solution aqueuse de pH = 5.5, contenant du chlorure de cobalt(II) et de l'histamine en proportion égale, la cristallisation du complexe 1/1 a été tentée. Des monocristaux bleus, de formule chimique globale CoCl<sub>4</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>, ont été obtenus. Une première étude (Bonnet & Jeannin, 1971) fondée essentiellement sur l'interprétation du spectre d'absorption en infrarouge, avait conduit à supposer que le composé solide obtenu était en réalité formé d'ions tétraédriques  $(CoCl_4)^{2-}$  et d'ions (Hist.  $H_2)^{2+}$ dans lesquels la molécule d'histamine a fixé deux protons.



C'est dans le but de vérifier cette hypothèse que la structure a été déterminée.

#### Méthodes expérimentales

La maille orthorhombique est caractérisée à partir de clichés de Laue et de précession en utilisant le rayonnement du molybdène. Ses paramètres sont:  $a = 7,619 \pm 0,005$ ,  $b = 21,401 \pm 0,009$  et  $c = 7,345 \pm 0,005$  Å. Les extinctions systématiques observées, k + l = 2n + 1 pour le plan (0kl), et h = 2n + 1 pour le plan (h0l), conduisent à deux groupes spatiaux: l'un centré *Pnma* et l'autre non centré *Pna2*<sub>1</sub>. Le test de Rogers montre (Fig. 1) que les points expérimentaux, tout au moins ceux pour lesquels z est supérieur à 0,5, se rapprochent de la courbe théorique qui rend compte du cas non centré. On pourrait donc admettre le groupe *Pna2*<sub>1</sub>, ce qui sera vérifié par la suite.

La densité des cristaux est mesurée par flottation dans un mélange de tétrachlorure de carbone et de 1,2dibromoéthane. La valeur trouvée,  $1,741 \pm 0,004$ g.cm<sup>-3</sup>, montre que la maille élémentaire contient quatre molécules (CoCl<sub>4</sub>C<sub>5</sub>N<sub>3</sub>H<sub>11</sub>) puisque la valeur calculée sur cette base est égale à 1,742 g.cm<sup>-3</sup>.

Le cristal utilisé pour les mesures d'intensité, de forme parallélépipédique (L=0,87, l=0,18, h=0,09mm), est placé sur un cercle d'Euler Stoc de diamètre 300 mm. L'intensité du rayonnement diffracté, filtré par du zirconium, est mesurée à l'aide d'un compteur à scintillation suivi d'un discriminateur d'impulsion centré sur l'énergie  $K\alpha$  et admettant 90% de l'intensité. Après un réglage du cristal suivant les trois plans (400), (006) et (0, 18, 0), 804 réflexions correspondant à toutes les taches d'un octant dont l'angle de Bragg est inférieur ou égal à 23°, sont enregistrées à la température ambiante. Le positionnement du cristal nécessaire à la mesure de l'intensité diffractée par chaque plan (*hk1*) est fait manuellement pour chacun des quatre angles  $\theta$ ,  $2\theta$ ,  $\varphi$  et  $\chi$ . L'intensité intégrée est enregistrée suivant un balayage de 300 sec  $\theta$ -2 $\theta$  tel que  $\Delta\theta$  est égal à 1,25°. Le fond continu est déduit de deux mesures effectuées pendant 30 sec, en position  $\theta$ -2 $\theta$  fixes, l'une 0,60° en  $\theta$  avant le balayage, l'autre 0,65° après. Trois taches sont périodiquement enregistrées de manière à s'assurer de la stabilité du cristal et de celle du générateur.

Les corrections d'absorption calculées (Wehe, Busing & Levy, 1962) sont faibles puisque le coefficient d'absorption pour la radiation  $K\alpha$  du molybdène est égale à 23,3 cm<sup>-1</sup>. La valeur du coefficient *A* de transmission est ainsi comprise entre 0,67 et 0,81 suivant les taches. Des corrections de perte de comptage sont calculées comme cela a été explicité lors de l'étude structurale du perchlorate d'aquo-*cis*-bis(histamino)perchloratonickel(II) (Bonnet & Jeanin, 1970*c*); celles-ci sont supérieures à l'erreur statistique de comptage dès



Fig. 1.Distribution statistique de la fraction N(z) en fonction de z.



Fig. 2. Dispositions géométriques possibles du cycle imidazole par rotation de 180° autour de l'axe C(3)-C(4).

## Tableau 1. Facteurs de structure observés et calculés

La première colonne correspond à l'indice courant k, les deuxième et troisième colonnes correspondent respectivement aux facteurs de structure calculés et observés.

				, 14 12	7 42 58	11 44 43		7 m m
		12 10 11		6 26 24	• a a	12 46 44	10 25 20	
10 110 111 10 22 23		14 10 /1		1 11 11			2 42 47	
12 40 31 11 89 87	17 35 57	15 17 19		1 144 144	11 15 16	18 18 17	0 4 4	11 14 15
14 10 52 17 7 1		14 22 24	**3 (**2	1 110 103	12 51 50	16 17 14	24 28 29	12 30 31
16 27 27 13 4 1	19 44 47	17 13 18	1 2 2	3 50 44	0 4 0		15 <b>4 4</b>	
1 7 7 14 14 14		••• •••	3 110 109	7 155 180	14 13 13	11 54 55	16 12 15	8+2 1-4
			1 14 14	• 37 33	15 12 11			0 41 41
				11 101 104			1 51 51	2 10 10
1 32 30 38 19 18	0 253 254	1 13 14	4 124 130		*** 1-3		2 22 19	3 28 20
2 201 121 19 14 13	1 186 194	4 49 50	1 13 10		1 4 14	4 15 13	3 30 34	4 25 24
3 19 21 4-5 6-0	2 142 149	5 49 50	8 10 15	19 47 24	2 14 35	5 24 24	,	5 7 14
	3 117 224	4 20 20			3 14 16	• • •	3 53 50	4 15 11
4 107 104 3 8 1	5 162 164	4 14 14	11 11 10	1 144 144				
7 75 11 4 45 44	4 45 42	* Z1 14	12 41 42	1 6 6		19 19 17		1 11 11
4 259 251 5 19 12	2 108 112	30 LJ B	13 24 20			11 50 57	4 41 51	10 22 24
1 22 62 6 63 64	4 25 24	31 85 33	14 41 19	5 87 69	4 14 21	12 61 62	10 10 10	11 24 24
10 99 101 7 25 25		12 14 22		• • • •	4 21 24	11 10 27		12 18 17
12 11 11 1 14 14	11 141 140			7 56 60				
13 4 4 10 14 17	12 54 56	#47 A-4		1 122 124		16 20 22	14 70 10	1 1 1
14 3 6 11 35 34	13 29 32	1 22 25	14 14 14	13 70 77	14 14 14	17 24 25	11 11 11	2 12 14
19 43 46 12 77 72	14 22 24	1 11 11	12 74 74	0 19 22	15 4 4	P-4 (-4	16 20 24	1 11 14
14 42 42 13 44 44	15 45 42	1 11 17		12 54 54	H-6 1-3	5 44 45	••• •••	
				0 1 1		1 10 14		
	14 12 12			14 10 50				• • •
12 49 49 17 42 44	19 10 47	1 23 25	1 54 54				1 10 11	
21 28 24 8-6 1-0	20 15 15			10 10 10		5 m m	7 44 46	1 52 52
22 14 4 0 12 8		1 11 12	\$ 41 40	14 17 37	- x - n - n	6 52 52	• 11 14	10 28 25
**2 1.40 1 13 8	H+3 L+1	14 / 1	6 76 74	11 12 12	<ul> <li>12</li> <li>14</li> </ul>	1 11 15	• 25 24	11 24 24
		••• •••	1 40 54	20 1 1	7 14 14	• 1 13	10 10 Je	
	1 1 10	7 200 255				10 10 10	12 14 15	1 12 11
	4 53 53	1 16 15	10 4 4	1 141 142		11 32 30	12 44 45	2 44 42
4 111 114 7 17 18	5 114 116	6 257 180	11 22 22	7 17 54		11 11 14	14 1.0 20	3 36 37
5 5 7 8 65 65	4 /0 48	1 120 114	12 13 13	1 201 203	··/ (·)	0.0.4		4 45 44
4 24 37 9 54 54	, , ,, ,,	10 42 64		4 76 74	1 12 10	14 47 44	***	
1 32 33 10 24 21					4 12 14	15 33 31		
1 24 25 15 17 19	10 41 41	14 .01 .00		7 141 151				
10 03 04 19 24 25		10 41 45	12 14 14	1 10 10	1 10 12	1 1 1	1 12 12	N-1 1-1
10 83 84 14 24 25	11 57 52	10 41 45	17 19 19	1 1 1	1 1 1	1 1 1 1	122	1. 25 24
10 03 14 14 24 25 11 00 15 15 15 54 37 12 74 73 467 54	11 57 52 12 44 44 13 44 11	70 40 45 401 507 5 40 40	17 19 19 18 11 10	1 11 23 1 12 14 10 14 12	1 40 12 1 12 12 1 12 12	1 0 0 1 0 0 1 1 1 1 1 1 1 1		N-5 1-6 1 25 24 2 28 25
10 83 84 14 26 25 11 88 85 15 56 37 12 74 73 467 15 16 17 13 85 88 7 9 11	11 57 52 17 44 44 15 44 11	70 41 45 4-1 5-7 5 45 40 7 347 557	17 14 14 14 11 10 1 1 1 10 1 1 11	1 11 23 1 24 24 20 61 22 11 31 34	5 40 ju 6 22 26 6 14 110	7 17 17 7 17 17 7 11 15 4 40 34 5 17 31		H-5 1-6 1 25 24 2 28 55 H-3 1-7
10         83         84         14         24         25           11         88         85         85         56         57           12         88         85         15         54         57           13         85         68         17         10         10           13         85         68         2         10         11           14         47         47         3         2         11	11 52 52 12 44 44 13 44 11 14 49 45 15 15 4	70 4: 45 1-1 5-7 3 45 10 7 347 152 1 71 10	17 14 14 18 11 10 17 17 1 24 14 2 44 47	1 14 23 4 24 24 30 44 22 11 51 54 12 54 53	5 40 p2 6 27 26 9-3 1-4 6 146 138 7 65 63			H-5 1-6 1 35 34 2 38 35 H-2 1,-7 1 37 76
10         83         84         14         24         25           13         88         85         15         54         57           12         88         85         16         54         57           13         88         85         16         54         54         57           12         45         54         2         1         1         14         17         57         3         28         31           15         4         4         6         19         24         31         35         28         31         35         34         4         35         32         31         35         34         34         35         31         35         34         4         34         35         32         31         35         34         4         4         35         32         35         34         35         34         35         35         34         35         35         34         35         36         35         36         35         36         35         36         35         35         36         35         35         36         36         35 <td< td=""><td>11. 52 52 12. 64 64 13. 65 13 14. 67 65 15. 15. 6 16. 8 6</td><td>70 4: 45 4-1 4-7 5 45 40 7 147 152 1 75 105 4 40 41 5 45 41</td><td>17 14 14 18 11 10 1 34 17 14 1 34 14 2 44 47 3 77 24</td><td>8         14         23           9         74         74         74           30         64         72         74         74           10         51         54         72         74         74         74           10         51         54         53         12         53         12         13         32         14         21         10</td><td>5 40 p7 8 27 28 0-5 1-4 2 148 138 2 45 83 4 142 140 8 87 87</td><td>7 17 17 7 17 17 3 11 15 4 40 30 5 17 31 4 44 40 7 17 4 44 44 7 17 17 17</td><td>1 57 57 1 45 47 5 48 47 1 48 48 1 48 48 1 58 59 8 79 78</td><td>H-5 1-6 1 25 24 2 28 35 H-2 1,67 1 77 76 3 21 74 5 18 16</td></td<>	11. 52 52 12. 64 64 13. 65 13 14. 67 65 15. 15. 6 16. 8 6	70 4: 45 4-1 4-7 5 45 40 7 147 152 1 75 105 4 40 41 5 45 41	17 14 14 18 11 10 1 34 17 14 1 34 14 2 44 47 3 77 24	8         14         23           9         74         74         74           30         64         72         74         74           10         51         54         72         74         74         74           10         51         54         53         12         53         12         13         32         14         21         10	5 40 p7 8 27 28 0-5 1-4 2 148 138 2 45 83 4 142 140 8 87 87	7 17 17 7 17 17 3 11 15 4 40 30 5 17 31 4 44 40 7 17 4 44 44 7 17 17 17	1 57 57 1 45 47 5 48 47 1 48 48 1 48 48 1 58 59 8 79 78	H-5 1-6 1 25 24 2 28 35 H-2 1,67 1 77 76 3 21 74 5 18 16
10         83         84         14         26         25           11         88         85         15         56         37           12         74         15         15         56         37           13         84         15         16         7         10           13         45         88         2         9         11           14         47         47         3         24         31           15         4         4         19         27         19         21           16         4         8         5         37         38         24         10         24           15         -6         -8         5         37         38         27         32         34           16         -6         -8         5         37         38         36         37         38         37         38         36         37         38         37         38         37         38         37         38         36         37         38         37         38         37         38         37         38         37         38         37         38<	11. 57 52 17. 44 44 13. 44 14 16. 45 25 15. 15. 8 16. 8 8 17. 51 51 18. 31 51	70 4: 45 4-1 (-7 3 45 40 7 (42 152 1 75 105 4 60 41 5 14 51	17 14 14 18 11 10 1 14 14 1 14	8         14         23           9         19         24           10         64         37           11         51         54           17         54         53           19         33         30           14         21         10           35         67         64	5 40 pr 6 27 26 6 19 104 6 196 138 7 65 63 4 192 190 8 97 87 10 333 136	7 17 17 7 17 17 3 11 15 4 40 31 5 17 31 6 44 44 7 45 44 4 7 17 9 34 57	1 52 57 1 45 42 3 44 44 4 45 44 7 54 54 4 29 74 15 41 41	H-5 1-k 1 25 24 2 38 35 H-3 1-7 1 72 76 3 21 74 5 14 14 7 39 40
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11. 57 52 17. 44. 44 13. 44 17. 18. 45 17. 15. 15. 18. 19. 15. 19. 19. 15. 19. 19. 11. 19. 19. 15. 17.	70 4: 45 4: 45 3 45 40 7 542 152 1 75 105 4 60 41 5 54 54 4 6 53 7 36 54	17 14 19 18 11 20 1 2 37 2 44 47 2 44 47 2 77 28 4 17 49 4 17 4 17 49 4 17 49 4 17 49 4 17 49 4 17 49 4 17 49 4 17 4	8         14         23           4         74         74           30         64         27           11         51         54           12         54         53           13         32         32           14         21         10           15         64         64         53           10         33         32           14         21         10           15         64         64           13         35         31	5 40 p 6 27 26 6 27 26 6 194 138 2 45 63 4 142 149 4 97 47 10 333 136 17 83 83	7 17 27 7 17 27 1 11 25 4 40 38 5 17 31 4 44 44 4 47 17 9 54 57 11 17 17	1 52 57 1 52 57 3 44 44 4 65 44 7 56 54 4 79 74 1 72 74 15 41 41 11 38 39	H-5 1-k 1 25 24 2 38 35 H-3 L-7 1 72 76 3 21 76 5 L4 L4 7 39 40 9 34 35
10         83         64         14         74         74         75           13         83         65         15         56         54         37           12         74         17         17         17         18         13           14         45         64         17         1         26         11           15         4         4         4         19         24         13           15         4         4         4         19         24         17           16         4         4         19         24         14         14         14           17         3         29         40         4         14         14         14           12         3         4         7         9         44         14         14         14           12         3         4         7         9         40         4         14         14           12         3         4         7         9         5         7         9           12         3         4         5         7         9         5         7         9	11         52         52           12         44         44           13         44         44           14         45         21           15         15         15         16           16         4         4         10           15         15         15         16           16         4         32         17           18         18         12         51           19         35         27         20           20         37         37         37	20 4: 45 4-1 5-2 3 85 80 2 942 532 1 947 632 4 60 81 5 64 58 4 80 81 5 64 58 4 80 63 3 85 68 4 75 86	17 14 14 18 11 20 1 2 14 17 2 14 17 2 14 17 2 14 17 3 17 28 4 17 49 5 42 41 5 42 41 7 24 28	III         III         III           III         III         III         III           III         III         III         III         III           III         III         III         III         III         III           III         III         III         III         IIII         IIII         IIII           III         III         III         IIII         IIII         IIII         IIII         IIIII         IIIII         IIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIII	5 40 p2 8 27 28 4 19 1.4 6 144 138 2 45 53 4 142 140 8 97 82 10 333 134 17 83 83 14 22 48	1         12         13         14           7         10         11         15         4         60         18           4         40         18         14	1         57           1         45         47           5         45         42           4         45         44           4         29         24           5         27         24           6         29         24           15         41         41           11         38         39           17         23         22	H-5         1-16           I         25         24           2         28         35           H-2         28         35           H-2         28         35           J         27         76           J         21         74           S         14         14           F         39         40           F         36         36           H-1         1.47
10         83         64         14         64         75           13         88         15         16         16         17           13         88         15         16         16         17           14         91         91         91         91         91           13         64         16         17         91         91           14         64         17         17         91         91           15         6         6         5         37         28           17         39         40         6         10         74           18         23         8         7         97         10           19         30         6         6         10         74           19         30         6         6         10         74           19         31         35         8         7         97           20         40         31         35         8         6	11. 52 52 12. 44 44 13. 44 21 14. 45 25 15. 15 4 14. 45 25 15. 15 4 14. 31 31 14. 31 31 14. 31 31 14. 31 31 14. 31 31 14. 31 31 14. 31 14. 31 14. 31 15. 15 14. 31 15. 15 15. 15 16. 45 17. 45 1	70 42 45 	17 14 19 18 11 20 1 14 19 2 14 19 2 14 19 2 14 19 3 17 20 4 17 49 5 18 40 7 19 5 19 5 19 7 19 5 19 7 19 5 19 7 19 5 19 5 19 7 19 7 19 5 19 7 19	III         III         III           III         III         III         III           III         III         III         III         III           III         III         III         III         III           III         III         III         III         III           III         III         III         III         III           III         III         III         III         III           III         III         III         III         III           III         III         III         III         III           III         III         III         IIII         IIII           III         III         IIII         IIII         IIII           IIII         IIII         IIII         IIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIII	5 46 p2 8 27 28 4 19 1.4 6 144 1.9 2 45 63 4 142 140 8 87 82 10 333 136 17 83 83 14 22 48 14 51 53	1         27         10         29           3         51         25         4         60         39           4         40         39         31         4 <td< td=""><td>1         52         57           1         45         42           5         44         42           4         45         44           4         29         24           4         29         24           5         41         41           11         18         19           17         21         22           10         12         12</td><td>H-5 114 1 35 34 2 38 35 1 72 76 3 21 74 5 16 14 7 39 40 9 38 35 1 55 51 1 55 51</td></td<>	1         52         57           1         45         42           5         44         42           4         45         44           4         29         24           4         29         24           5         41         41           11         18         19           17         21         22           10         12         12	H-5 114 1 35 34 2 38 35 1 72 76 3 21 74 5 16 14 7 39 40 9 38 35 1 55 51 1 55 51
10         01         14         14         14         14         15         16         17         100         17         100         17         100         17         100         13         15         4         4         10         13         16         16         16         16         16         1         2         10         13         15         4         4         4         10         20         10         11         13         14         14         4         10         21         13         14         14         4         10         21         21         21         24         24         14         11         13         24         3         11         23         24         3         11         23         24         3         14         34         34         34         34         34         34         34         34         34         34         34         34	11. 57 52 12. 44 44 13. 44 44 13. 44 45 14. 45 25 15. 15 4 14. 38 4 14. 38 31 14. 38 31 14. 38 31 14. 38 31 14. 38 35 14. 14. 14 14. 14. 14. 14 14. 14. 14. 14 14. 14. 14. 14 15. 15. 15 15. 15. 15 15. 15. 15 15. 15. 15 15. 15. 15 15. 15. 15 15. 15	70         42         45           1         85         100           2         347         102           3         79         100           4         860         81           5         46         81           4         84         51           7         36         54           4         109         123           10         174         123           10         174         123	12 14 19 14 11 19 1 4 11 19 1 5 17 19 2 14 17 2 14 17 3 17 24 4 17 49 5 17 24 5 17 49 5 19 5 1	8         14         23           4         74         76           30         64         27           31         55         54           12         54         53           13         52         10           14         21         10           15         54         10           16         51         10           17         13         32           18         67         64           19         54         42           19         76         76           19         76         76	5 40 p2 6 27 28 0.5 (40 18) 2 45 52 4 142 140 4 142 140 4 142 140 10 353 134 17 63 63 14 51 53 16 51 53 10 32 34	1 77 77 77 77 77 77 77 77 77 77 77 77 77	1 57 57 1 45 47 3 46 48 4 45 48 7 56 54 4 79 28 1 28 79 1 38 39 1 39 39 1 30 30 1 3	H-5         1-14           1         35         34           2         38         35           H-3         3.2         74           3         21         74           5         14         14           7         39         40           9         34         36           H-1         1.27         1           2         35         31           2         32         31           3         32         31
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11. 52 52 12. 44 44 13. 44 21 14. 49 25 15. 15. 8 14. 31 51 14. 31 51	1/2         4/2         4/2           1/2         4/2         4/2           1/2         4/2         5/2           1/2         4/2         5/2           1/2         4/2         5/2           1/2         4/2         5/2           1/2         4/2         5/2           1/2         4/2         5/2           1/2         4/2         5/2           1/2         4/2         5/2           1/2         1/2         1/2           1/2         1/2         1/2           1/2         1/2         1/2	12         14         15           14         15         10           2         14         17           2         14         17           2         14         17           3         14         17           4         17         28           4         17         49           4         16         44           7         44         14           4         41         44           4         44         44           3         44         44           4         44         44           10         163         34	8         14         23           4         24         24           10         44         27           10         51         34           17         33         32           14         21         10           13         32         14           14         21         10           25         87         64           13         35         31           14         24         42           15         26         42           16         26         22           17         13         32           18         42         42           19         26         42           10         35         11	5 40 12 5 40 12 6 27 25 4 12 2 45 53 4 122 12 10 333 136 11 42 142 10 333 136 14 52 48 14 52 44 14 42 44	1 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	1         5.7           1         4.5           5         6.4           4         5.5           4         5.5           4         5.5           4         5.5           4         5.5           4         7.7           7.7         7.6           15         4.1           17         3.6           19.7         3.1           19.7         3.3           19.7         3.3           19.7         3.3           19.7         3.3           19.7         3.4           19.7         3.4	H-5         1.16           1         35         34           2         38         35           H-2         10         15           H-2         10         15           H-2         10         16           J         21         74           S         16         14           J         39         40           P         34         35           H-5         55         51           Z         22         31           3         32         19
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11         52         52           12         44         46           13         44         47           14         49         47           14         49         47           15         15         48           14         51         57           18         3         4           19         35         57           20         37         37           14         51         57           20         37         37           14         58         157           21         35         57           22         37         30           3         427         144	10         100           72         42           9-1         5,2           9         45           9         19           1         191           1         191           4         46           4         46           1         191           5         54           4         49           4         192           10         194           10         194           11         191           12         194           14         195           15         146           10         194           10         194           10         194           10         194           10         194           10         194           10         29           10         29           10         29	12         14         19           14         13         10           3         Ja         18           2         44         17           3         74         18           7         45         17           3         74         18           7         24         14           7         24         24           8         44         16           7         24         24           10         10         16           10         10         14           10         14         14	4         (1)         71           4         74         74           10         64         74           11         51         34           12         35         34           12         35         31           13         51         34           14         25         10           35         87         84           14         25         10           35         35         31           12         13         32           16         64         64           10         15         16           16         64         64           16         164         164	5 46 12 5 46 12 4 12 12 5 44 138 7 45 51 4 142 45 51 4 142 45 85 14 25 16 14 25 16 14 25 16 14 25 15 14 25 16 14 25 16 16 2	1 7 77 77 7 17 27 3 11 87 4 40 38 5 27 31 4 44 44 4 7 17 5 36 47 1 17 17 5 36 47 1 17 17 5 44 44 4 7 17 7 45 47 1 14 0 49 49 1 14 7 17 1 14 1 1	1         52         57           1         45         47           5         64         44           4         53         44           7         54         54           4         53         42           4         54         54           10         27         24           11         28         12           10         23         22           11         23         12           11         23         12           11         24         13           27         24         13           27         24         23           1         33         12           1         34         12           1         33         12           1         34         12	Hospital         Line           1         35         34           2         38         34           4         38         35           4         3         31         34           3         21         74         3           3         21         74         3           7         38         34         36           9         34         36         36           9         34         36         36           9         34         36         36           9         34         36         31           3         37         19         4           4         21         22         31           3         45         43
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11         57         52           12         44         44           13         44         42           14         42         12           15         15         16           14         48         14           14         51         52           14         51         52           14         53         52           16         157         14           16         154         157           16         158         157           1         158         157           1         158         157           1         158         157           1         158         52           2         27         10           3         152         142	10         100           72         4.1         4.5           4.2         4.5         4.6           7         1.47         1.52           3         4.5         4.0           4         4.6         4.1           5         4.5         4.0           5         4.6         4.1           5         4.6         4.1           5         4.6         4.1           6         4.1         1.2           1         1.48         1.2           1         1.14         1.2           1         1.14         1.2           1         1.14         1.2           1         1.14         1.2           1         1.14         1.2           1         1.14         1.2           1         1.2         1.2           10         1.2         1.2           11         1.2         1.2	12         14         15         10           14         15         10         12         14           2         2         2         2         14         12           2         2         7         24         14         12           2         2         7         24         14         12         24         14           3         4         17         49         4         14         4         4         4         14         14         4         14         14         4         4         14	4         14         23           4         74         24           10         64         27           11         51         54           12         53         32           14         24         53           17         51         54           17         53         32           18         27         10           19         25         47           14         26         47           72         18         27           10         12         10           12         10         12           14         104         121           14         104         121	5 40 12 5 40 12 4 102 14 6 104 19 7 45 103 4 102 103 4 102 103 10 313 114 10 313 114 10 313 114 10 313 114 11 43 43 11 43 2 104 159 3 40 40	1 23 273 7 12 32 3 14 25 4 40 37 31 4 5 27 31 4 6 44 54 4 7 45 44 4 7 12 12 47 41 12 47 41 12 48 49 14 49 49 1 14 31 2 14 31	1         52         57           1         45         42           1         45         42           4         45         42           4         56         54           7         56         54           8         29         28           9         22         24           10         38         39           17         38         32           10         32         33           10         32         33           12         24         32           13         32         33           14         15         16	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11         57         52           12         44         46         46           13         44         46         47           14         47         47         47           15         15         15         15         16           14         16         17         51         43           18         18         18         17         51         43           18         18         18         19         14         15         17           10         15         15         15         16         16         17         17         16         18         19         14         15         17         16         15         17         14         15         17         14         15         17         1         16         15         17         1         16         15         16         15         16         15         16         15         16	Image         Image         Image         Image           1         40         40         40           1         40         40         41           1         40         40         41           5         40         41         51           4         40         41         51           4         40         41         51           4         41         51         44           1         19         125         44           1         19         125         14           10         176         17         10           12         21         21         12           13         13         14         14           14         15         12         14           10         12         14         14           10         12         14         14           10         12         14         14           13         39         16         15	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4         14         23           4         14         24           10         44         24           10         53         32           11         35         34           12         35         32           14         24         16           25         47         48           26         25         35           16         42         42           17         25         47           18         42         42           19         26         47           46         42         42           18         42         42           19         26         10           27         10         31           10         10         10           11         10         10           12         13         10           14         14         14           13         34         10           14         10         10           15         34         10           15         34         10	5 46 12 5 46 12 4 12 2 6 144 138 2 45 45 4 142 14 4 142 41 4 142 14 17 80 85 14 22 18 14 22 18 14 51 53 28 37 35 28 37 35 28 4 5 2 154 154 2 154 154 4 34 35 2 154 154 4 34 35 2 154 154 3 154 154 4 34 35 3 154 154 4 34 35 5 155 155 5 155 1	1 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	1         52         57           1         45         47           5         46         47           4         46         48           4         54         48           4         54         48           7         54         54           8         79         24           15         61         61           17         31         32           10         32         34           45         1.5         1.5           1         31         32           1.5         1.5         1.5           1.5         1.5         1.5           1.5         1.5         1.5           1.5         1.5         1.5           1.5         1.5         1.4           3.7         37         51         1.4	I         I         I         I           I         25         34         34           I         25         34         35         34           I         27         34         35         34           I         27         34         35         34           J         27         32         31         34           J         28         32         31         32         34           J         32         32         31         32         32           J         35         31         32         32         34           J         32         32         32         32         32           J         45         33         32         32         32           J         32         32         33         32         32           J         32         32         33         32         32           J         32 <td< td=""></td<>
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11         57         52           12         44         44           13         44         44           14         47         15           15         15         16         47           15         15         16         48           14         38         37         37           30         37         38         37           30         37         38         37           30         47         38         137           30         38         188         137           30         42         34         45           4         43         65         45           3         42         142         144           4         54         52         47           3         42         144         54         52           4         54         52         42         14           4         54         52         42         43	Image         Image         Image         Image           1         100         100         100           1         100         100         100           1         100         100         100           1         100         100         100           1         100         100         100           4         40         40         40           4         100         100         100           1         100         100         100           1         100         100         100           1         100         100         100           100         100         100         100           100         100         100         100           100         100         100         100           100         100         100         100           100         100         100         100           100         100         100         100           100         100         100         100           100         100         100         100           100         100         100         100	12         14         19           14         18         10           15         14         11           2         14         14           3         17         28           4         17         29           5         14         17           7         14         14           10         17         24           14         16         16           15         16         16           16         16         16           17         24         14           18         10         14           19         16         14           10         16         14           12         14         41           13         16         13           14         12         14         41           15         31         48           14         13         14         14	4         14         21           4         14         24           30         44         24           11         35         34           12         35         34           13         32         14           14         24         34           17         35         32           18         27         16           24         35         31           16         42         25           17         16         42           18         42         42           19         16         161           2         34         44           2         34         42           2         44         42           2         34         37           2         44         42           2         34         37           2         34         37           3         34         37           4         34         32	5 40 p2 5 40 p2 5 40 p2 6 104 109 4 102 104 10 310 10000000000000000000000000000000	1 7 77 77 7 17 27 1 11 25 4 40 17 7 17 27 1 12 27 4 40 17 1 12 17 4 40 17 1 12 17 1	1         52         57           1         45         47           4         46         42           4         65         44           7         54         54           4         79         24           15         41         41           10         38         39           17         33         33           2         54         33           1         33         33           2         15         13           4         15         145           4         15         14           10         32         33           2         16         33           3         15         15           4         15         145           4         15         145           4         12         23	Image         Table           1         35         34           1         35         34           1         25         34         14           1         27         34         14           1         27         34         34           3         21         34         34           9         38         35         34           9         38         35         34           9         38         35         31           2         32         31         34           3         32         31         34           4         23         32         31           4         23         32         31           4         23         32         31           4         23         32         31           4         23         32         31           4         23         32         31           4         23         32         31           4         34         34         34           4         34         34         34
10         00         44         16         16         16         16         16         16         16         16         16         17         16         18         16         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         18         16<	11         57         52           12         44         44           13         44         54           14         45         12           14         47         12           15         15         15           14         47         12           14         14         14           15         15         15           14         18         12           14         18         12           14         18         12           14         18         13           15         15         15           16         16         17           16         16         17           16         18         187           16         14         18           17         16         15           16         142         142           16         15         15           16         142         14           16         142         14           17         16         15           18         187         18           19         18         18	10         100           42         45           43         45           43         45           44         46           4         46           4         46           4         100           10         110           110         110           12         110           13         110           14         110           15         110           16         114           110         114           12         110           13         110           14         110           15         110           16         114           17         110           18         110           19         12           110         12           111         111           112         111           113         111           114         111	12         14         15           14         15         10           2         24         17           2         27         28           4         17         29           5         44         47           7         48         48           8         43         41           7         44         17           8         43         41           7         44         41           7         44         41           7         44         41           8         43         41           9         45         42           10         10         24           11         24         24           12         24         44           13         25         28           14         22         31           15         31         42           16         27         28	4         14         23           4         23         3         24           30         44         24         24           11         31         34         27           12         34         32         24           14         24         33         32           14         24         33         32           14         25         87         34           15         35         31         32           14         25         87         34           15         16         27         84           16         26         17         16           16         17         16         12           17         16         17         16           10         17         16         12           11         176         123         1           12         16         16         14           13         34         37         1           14         16         17         16           15         170         126         120           16         170         128 <td><ul> <li>3 46 p)</li> <li>4 47 p)</li> <li>4 27 24</li> <li>4 142 149</li> <li>4 45 45</li> <li>4 142 149</li> <li>4 142 149</li> <li>10 313 143</li> <li>14 32 149</li> <li>14 32 143</li> <li>14 32 143</li> <li>14 32 143</li> <li>14 42 143</li> <li>14 43 43</li> <li>14 44</li> <li>34 34 34</li> <li>5 44 43</li> <li>4 42 142</li> <li>3 14 34</li> <li>4 12 144</li> <li>4 34 34</li> <li>4 12 144</li> <li>3 14 142</li> </ul></td> <td>1 0 07 1 0 07 1 0 0 1 10 07 4 40 07 4 40 07 1 10 07 1 4 40 47 4 40 47 1 10 17 1 10 10 1 10 10 1 10 10 1 10 10 1 10</td> <td>3         32         52           1         45         42           3         44         44           4         42         54           4         45         42           4         45         42           4         45         42           4         54         44           4         29         24           10         28         19           17         23         22           1         33         23           10         32         24           15         23         23           13         12         24           15         13         12           1         13         12           1         13         14           5         57         51           17         23         32           13         12         14           5         57         51           14         15         12           15         32         440           13         12         23</td> <td>no.         no.         no.           10.         3.5         34.           11.         3.5         34.           12.         3.6         34.           13.         2.17         34.           14.         2.77         34.           15.         14.         14.           16.         2.17         34.           17.         3.9         40.           18.         4.4         3.3           14.         5.5         3.1           15.         3.27         31.           16.         2.1         2.27           18.         4.21         2.27           19.         5.45         43.           19.         2.27         2.21           19.         5.45         43.           19.         5.45         43.           19.         5.45         53.           19.         5.45         53.</td>	<ul> <li>3 46 p)</li> <li>4 47 p)</li> <li>4 27 24</li> <li>4 142 149</li> <li>4 45 45</li> <li>4 142 149</li> <li>4 142 149</li> <li>10 313 143</li> <li>14 32 149</li> <li>14 32 143</li> <li>14 32 143</li> <li>14 32 143</li> <li>14 42 143</li> <li>14 43 43</li> <li>14 44</li> <li>34 34 34</li> <li>5 44 43</li> <li>4 42 142</li> <li>3 14 34</li> <li>4 12 144</li> <li>4 34 34</li> <li>4 12 144</li> <li>3 14 142</li> </ul>	1 0 07 1 0 07 1 0 0 1 10 07 4 40 07 4 40 07 1 10 07 1 4 40 47 4 40 47 1 10 17 1 10 10 1 10 10 1 10 10 1 10 10 1 10	3         32         52           1         45         42           3         44         44           4         42         54           4         45         42           4         45         42           4         45         42           4         54         44           4         29         24           10         28         19           17         23         22           1         33         23           10         32         24           15         23         23           13         12         24           15         13         12           1         13         12           1         13         14           5         57         51           17         23         32           13         12         14           5         57         51           14         15         12           15         32         440           13         12         23	no.         no.         no.           10.         3.5         34.           11.         3.5         34.           12.         3.6         34.           13.         2.17         34.           14.         2.77         34.           15.         14.         14.           16.         2.17         34.           17.         3.9         40.           18.         4.4         3.3           14.         5.5         3.1           15.         3.27         31.           16.         2.1         2.27           18.         4.21         2.27           19.         5.45         43.           19.         2.27         2.21           19.         5.45         43.           19.         5.45         43.           19.         5.45         53.           19.         5.45         53.
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11         57         52           12         44         44           13         45         51           14         46         51           15         15         8           14         46         52           15         15         8           14         36         82           14         36         82           14         36         92           14         36         92           15         15         15           16         36         52           16         36         52           16         36         52           16         36         52           16         36         52           16         36         54           16         36         52           16         36         52           16         37         38           17         38         38           18         38         38           17         38         38           18         38         38           18         38         38	10         10<	12         14         19           14         15         10           14         16         10           2         14         14           2         14         14           3         17         24           4         17         24           5         147         24           4         16         10           12         24         24           4         16         10           12         24         24           4         16         10           12         24         24           13         25         28           14         25         31           15         31         42           16         22         31           14         22         31           15         31         44           0         44         44	4         14         21           4         14         24           30         44         27           11         55         34           12         54         51           12         54         51           12         16         25           14         21         16           15         35         11           16         27         16           17         18         27           18         27         10           1         164         101           1         164         101           2         38         37           4         302         29           4         37         312	5         46         p)           k         27         24           construct         6         164         184           d         167         133         134           10         133         134         137         136           10         133         134         137         136           14         27         24         5         146           16         333         136         137         136           16         25         146         137         146         147           2         154         147         146         49         2         154         149           3         154         436         33         5         44         24         13         5         44         2         144         147         33         5         44         2         142         142         142         142         142         142         143         14         14         14         14         14         14         14         14         14         14         14         14         14         14         14         14         14         14         1	1         7         77         77         77           1         11         25         4         40         75           4         40         75         12         14         4         4         4         4         4         15         14         4         17         16         16         17	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Image         Image         Image           1         35         34           2         38         34           3         31         34           3         31         34           3         31         34           7         39         60           9         46         34           9         34         35           1         1.7         1           2         32         31           9         34         35           1         1.7         1           2         32         31           1         1.7         1           2         32         31           3         32         35           3         32         31           3         32         31           3         32         32           3         32         32           3         32         32           3         32         32           3         32         32           4         32         32           5         32         32 <t< td=""></t<>
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11         57         52           12         44         444         47           13         44         48         21           14         47         15         15           15         15         15         15           14         38         17         31           14         38         18         17           16         35         37         30           16         36         37         30           16         158         187         10           3         147         36         57           3         42         37         30           3         42         38         57           4         36         57         30           3         42         38         54           4         38         38         38           9         32         32         32           9         33         38         38           9         73         24         39	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1         1           12         1           13         13           1         14           1         14           2         14           1         14           2         17           2         17           3         12           4         17           5         14           4         17           4         17           5         14           4         14           5         14           12         14           14         12           15         21           16         12           16         12           14         22           14         12           14         12           14         12           14         14           14         14           14         14           14         14	4         11         21           4         14         36           10         41         24           11         51         34           12         51         31           13         32         14           14         24         34           15         34         31           16         21         31           17         13         32           18         24         44           19         34         44           10         141         14           14         24         44           14         24         44           14         24         44           14         14         14           15         14         14           14         15         14           15         14         15           14         23         32           14         23         24	3         40         µ           k         27         28           k         28         88           10         333         18           14         22         88           16         31         31           16         31         13           14         23         164           3         34         41           3         44         49           3         44         47           4         32         133           4         34         47           4         34         47           5         48         47           4         133         34           7         31         34           8         49         53	1         17         17         17         17           1         11         14         46         14           4         40         12         14           4         47         12         14           4         47         12         14           4         47         12         14           11         17         17         17           12         14         14         14           1         14         46         41           1         14         46         41           1         14         47         41           1         14         31         31           4         43         33         31           5         12         12         32           4         11         48         32           1         17         42         43           3         17         42         43           4         11         48         32           4         11         43         44           5         12         14	3         32         52           1         45         47           5         46         474           4         45         47           4         45         48           4         45         48           4         45         48           4         46         44           4         46         48           10         12         27           10         13         12           10         13         13           11         16         13           10         13         13           11         13         12           11         13         13           12         13         13           13         14         12           4         13         14           5         17         13           4         12         14           5         14         14           5         14         14           4         12         14           5         14         15           6         17         13 <t< td=""><td><math display="block">\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc</math></td></t<>	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11         5.7         5.8           12         6.4         5.6           13         6.4         5.1           14         6.4         5.1           15         1.5         9           14         5.1         5           15         1.5         9           14         5.1         5.1           14         5.1         5.1           16         1.6         1.7           16         1.6         1.7           16         1.6         1.7           16         1.6         1.7           17         1.6         1.6           1         1.7         1.4           1         1.6         1.6           1         1.6         1.6           1         1.6         1.6           1         1.8         1.7           1         1.9         1.0	1         1         1         1           1         4         1         1         1           1         1         1         1         1         1           1         1         1         1         1         1         1           1	12         1.4         10           12         1.4         10           12         1.4         10           -         -         1.4         10           -         -         1.4         10           -         -         1.4         10           -         -         1.4         10           -         -         1.4         10           -         -         1.4         10           -         -         1.4         10           -         -         1.4         11           12         12         12         14           13         2.5         12           144         12         14           153         13.4         44           14         14         12           144         44         12           153         14         44           1         145         14           1         14         14           1         14         14		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1 D D D 1 D D D 1 D D 1 H D 4 dd DS 4 dd S 4 dd S 5 dd		
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11.         5.7         5.8           12.         4.4         4.4           13.         4.4         7.1           14.         4.4         4.4           13.         4.4         7.1           14.         4.4         4.4           13.         4.4         7.1           14.         4.8         1.4           14.         1.8         8.8           14.         1.8         1.4           14.         1.8         1.4           14.         1.8         1.5           14.         1.8         1.5           14.         1.8         1.5           14.         1.8         1.5           14.         1.8         1.5           14.         1.8         1.5           14.         1.8         1.5           14.         1.8         1.5           15.         1.6         1.6           14.         1.8         1.6           15.         1.6         1.6           16.         1.8         1.6           17.         1.8         1.8           18.         1.8         1.8	1         1         1         1           7         4         4         4           1         1         1         1           1         1         1         1         1           1         1         1         1         1         1           1         1         1         1         1         1         1           1	1         1         1         1         1           1         1         1         1         1         1         1           1         1         1         1         1         1         1         1           1	4         14         73           6         14         73           16         14         74           17         15         15           18         15         16           17         15         17           18         16         14           17         15         12           18         17         13           16         24         27           16         24         27           16         24         27           16         24         27           16         24         27           17         16         14           18         17         13           16         24         27           16         14         24           17         15         13           16         16         10           17         18         19           18         19         13           19         13         14           10         15         14           10         14         14	1         40         p           5         27         24           40         144         24           4         142         140           1         4         142           10         141         11           11         14         12           10         131         144           11         14         12           12         45         49           13         144         49           14         12         44           13         144         49           14         12         44           13         144         49           14         14         13           14         14         14           14         14         14           14         14         14           15         44         47           14         14         14           15         14         14           16         14         14           16         14         14           16         14         14           16         14         14 </td <td>1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0</td> <td>- + + + + + + + + + + + + + + + + + + +</td> <td><math display="block">\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc</math></td>	1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	- + + + + + + + + + + + + + + + + + + +	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
	11.         5/2         5/2           12.         6/4         6/4           12.         6/4         6/4           12.         6/4         6/4           12.         6/4         6/4           13.         6/4         6/4           14.         6/4         7/4           14.         5/1         1/4           14.         5/1         1/4           14.         5/1         7/1           14.         5/1         7/1           14.         1/4         1/4           1         1/4         1/4           1         1/4         1/4           1         1/4         1/4           1         1/4         1/4           1         1/4         1/4           1         1/4         1/4           1         1/4         1/4           1         1/4         1/4           1         1/4         1/4           1         1/4         1/4           1         1/4         1/4           1         1/4         1/4           1         1/4         1/4 <td< td=""><td></td><td>1         1         1         1         1           2         1         1         10         1         10           3         3         3         3         10         1         10           3         3         3         10         10         10         10         10           3         3         10</td></td<> <td>1         11         21           3         11         12         14           3         11         12         14           3         11         12         14           3         12         14         12           3         12         16         12           3         13         12         16           3         14         12         16           3         15         17         16           4         10         12         1           4         10         12         1           1         14         12         1           1         14         12         1           1         14         12         1           1         14         12         1           1         14         12         1           1         14         12         1           1         14         12         1           1         14         12         1           1         12         1         12           1         12         1         1           <t< td=""><td><ul> <li>4 40 (1)</li> <li>4 41 (1)</li> <li>4 41 (1)</li> <li>4 42 (1)</li> <li>4 41 (1)&lt;</li></ul></td><td>1 20 20 20 1 20 20 1 21 20 20 2 11 21 24 4 40 20 4 40 40 4 40 40 4 40 10 4 40 10 1 21 20 1 2</td><td>- + + + + + + + + + + + + + + + + + + +</td><td><math display="block">\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc</math></td></t<></td>		1         1         1         1         1           2         1         1         10         1         10           3         3         3         3         10         1         10           3         3         3         10         10         10         10         10           3         3         10	1         11         21           3         11         12         14           3         11         12         14           3         11         12         14           3         12         14         12           3         12         16         12           3         13         12         16           3         14         12         16           3         15         17         16           4         10         12         1           4         10         12         1           1         14         12         1           1         14         12         1           1         14         12         1           1         14         12         1           1         14         12         1           1         14         12         1           1         14         12         1           1         14         12         1           1         12         1         12           1         12         1         1 <t< td=""><td><ul> <li>4 40 (1)</li> <li>4 41 (1)</li> <li>4 41 (1)</li> <li>4 42 (1)</li> <li>4 41 (1)&lt;</li></ul></td><td>1 20 20 20 1 20 20 1 21 20 20 2 11 21 24 4 40 20 4 40 40 4 40 40 4 40 10 4 40 10 1 21 20 1 2</td><td>- + + + + + + + + + + + + + + + + + + +</td><td><math display="block">\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc</math></td></t<>	<ul> <li>4 40 (1)</li> <li>4 41 (1)</li> <li>4 41 (1)</li> <li>4 42 (1)</li> <li>4 41 (1)&lt;</li></ul>	1 20 20 20 1 20 20 1 21 20 20 2 11 21 24 4 40 20 4 40 40 4 40 40 4 40 10 4 40 10 1 21 20 1 2	- + + + + + + + + + + + + + + + + + + +	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1         1			1         4         1         1           1         1         1         1         1           1         2         4         1         1         1           2         4         5         1         1         1           4         17         45         10         1         1           17         16         15         1         1         1         1           18         11         15         1	1         10         20         21           1         10         20         21         21           3         11         20         20         21           4         4         4         4         4         4           4         4         4         4         4         4           4         4         4         4         10         10           10         10         10         10         10         10           10	1         17         19           1         16         16           2         16         16           1         16         16           1         16         16           1         16         16           1         16         16           1         17         16           17         16         16           18         16         16           19         12         13           10         12         16           11         16         16           12         13         12           13         13         12           14         16         16           15         19         16           16         16         16           17         13         16           18         19         16           19         16         16           10         14         16           10         16         16           10         16         16           10         16         16           10         16         16 <td><math display="block">\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc</math></td>	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		1         1         1         1         1           1         1         1         1         1         1           1         1         1         1         1         1         1           1		3         4	1         1         1         1         1           1	+ + + + + + + + + + + + + + + + + +	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
	11.         30.         32.           12.         44.         51.           13.         44.         51.           14.         44.         51.           15.         16.         4.           16.         44.         51.           17.         48.         51.           18.         18.         14.           19.         19.         19.           10.         19.         19.           10.         19.         19.           10.         19.         19.           10.         19.         19.           11.         19.         19.           11.         19.         19.           12.         19.         19.           13.         19.         19.           14.         19.         19.           15.         19.         19.           16.         19.         19.           17.         19.         19.           18.         19.         19.           19.         19.         19.           10.         19.         19.           10.         19.         19.     <	$\begin{array}{c} -r_{1} & r_{1} & r_{1} \\ r_{1} & r_{2} & r_{3} \\ r_{1} & r_{1} \\ r_{2} & r_{1} \\ r_{1} & & r_{1} $	1         1         1         1         1           1         1         1         1         1         1           2         1         2         1         2         1         2           2         1         2		1         4         6         7         1         7         1         7         1			$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
	11.         04.         05.           10.         44.         10.           10.         44.         10.           10.         44.         10.           10.         44.         10.           10.         44.         10.           10.         10.         10.           10.         10.         10.           10.         10.         10.           10.         10.         10.           10.         10.         10.           10.         10.         10.           10.         10.         10.           10.         10.         10.           10.         10.         10.           10.         10.         10.           10.         10.         10.           10.         10.         10.           10.         10.         10.           10.         10.         10.           10.         10.         10.           10.         10.         10.           10.         10.         10.           10.         10.         10.           10.         10.         10.	$\begin{array}{c} -\alpha & -1 \\ -\alpha & -1 \\ +\alpha & -1 \\$	$\begin{array}{c} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 $		1         4			$\begin{array}{c} \mathbf{v} = \mathbf{v} \\ \mathbf{v} \\ \mathbf{v} = \mathbf{v} \\ \mathbf{v} = \mathbf{v} \\ \mathbf{v} \\ \mathbf{v} = \mathbf{v} \\ \mathbf{v} \\ \mathbf{v} = \mathbf{v} \\ \mathbf{v} \\ \mathbf{v} \\ \mathbf{v} = \mathbf{v} \\ $
	11.         30.         32.           12.         44.         31.           13.         44.         31.           14.         44.         31.           15.         16.         4.           16.         44.         31.           17.         44.         31.           18.         14.         31.           19.         14.         31.           19.         14.         31.           19.         14.         31.           19.         14.         31.           10.         14.         31.           11.         14.         31.           11.         14.         31.           12.         14.         31.           13.         14.         31.           14.         14.         31.           15.         14.         31.           16.         15.         31.           17.         34.         34.           18.         34.         31.           19.         34.         34.           10.         34.         34.           11.         34.         34.     <	$\begin{array}{c} (-1,-1) \\$			1         1	1         0         0         0           2         0         0         0         0           3         0         0         0         0         0           4         0         0         0         0         0         0           4         0		$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
					1         1			
								$\begin{array}{c} \mathbf{u}_{1} \\ \mathbf{u}_{2} \\ \mathbf{u}_{3} \\ \mathbf{v}_{3} \\ \mathbf{v}$
				1         1         1         1           1         1         1         1         1           10         1         1         1         1         1           10         1         1         1         1         1         1           10         1				
				$\begin{array}{c} 1 & 1 & 1 & 3 \\ 1 & 1 & 3 & 3 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 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 & 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 \\ $				

que le taux maximum dépasse 6000 coups par sec. Les intensités, corrigées du fond continu, de l'absorption, des pertes de comptage, du facteur de polarisation et du facteur de Lorentz permettent de calculer les facteurs de structure. Un écart standard pour chaque facteur de structure est évalué (Bonnet & Jeannin, 1970b). L'inverse de cet écart standard est utilisé pour pondérer les facteurs de structure lors de l'affinement par moindres carrés.

## Détermination de la structure

A partir d'une série tridimensionnelle de Patterson, il est possible de localiser immédiatement l'atome de cobalt ainsi que les quatre atomes de chlore qui lui sont liés. Si le groupe spatial est centré, l'atome de cobalt est dans le plan de symétrie  $z=\frac{1}{4}$ ; la série de Patterson montre qu'un atome de chlore y est également, mais que les trois autres n'y sont pas; ceci amène à considérer une statistique de distribution des trois atomes de chlore de part et d'autre de ce plan de symétrie. Quelques cycles d'affinement par moindres carrés, en introduisant ces cinq atomes ainsi repérés et en utilisant des facteurs isotropes de température, conduisent à R=0,33. Si, par contre, on considère le groupe non centré, la distribution statistique n'a plus sa raison d'être. Le groupe  $Pna2_1$  étant polaire en z, cette coordonnée peut être choisie arbitrairement pour un atome: elle a été prise égale à  $\frac{1}{4}$  pour le cobalt. Quelques cycles d'affinement par moindres carrés, basés sur le même tétraèdre CoCl<sub>4</sub> conduisent à R = 0,22. Le groupe non centré  $Pna2_1$  est donc retenu pour la suite de l'étude structurale. Ce résultat corrobore la prévision établie à partir du test de Rogers. Notons que le rapport R est défini par  $R = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$ . L'affinement par moindres carrés est toujours conduit en inversant la totalité de la matrice des équations normales (Busing & Levy, 1962).

A partir des facteurs de structure observés auxquels sont affectés les phases déduites de l'affinement précédent, une série tridimensionelle de Fourier est calculée. Les positions de tous les atomes, à l'exception de ceux d'hydrogène, ressortent alors clairement. Il subsiste cependant une incertitude quant à l'assignation des espèces atomiques dans le cycle imidazole. En effet, si on lui fait subir une rotation de 180° autour de l'axe joignant les atomes C(3) et C(4) (Fig. 2), on s'aperçoit que les atomes N(1) et C(1) se superposent respectivement aux atomes C(2) et N(2). Ceci est dû à la résonance du cycle qui sera discutée plus tard. Les deux possibilités sont affinées par moindres carrés en laissant varier également les facteurs isotropes de température. En effet, ces facteurs peuvent constituer un test sensible pour lever une telle ambiguité. Une plus grande homogénéité des valeurs des facteurs isotropes de température (Tableau 1) nous fait préférer l'orientation 2 (Fig. 2). Quelques cycles d'affinement par moindres carrés, à partir des coordonnées ainsi repérées, font baisser le rapport R à 0,084. Les facteurs anisotropes de température sont alors introduits. Les valeurs utilisées pour les facteurs de diffusion sont celles données par Cromer & Waber (1964). L'influence de la diffusion anomale sur les facteurs de diffusion atomique est prise en compte pour les atomes de cobalt et de chlore (Cruickshank & Donald, 1967). Après quelques cycles d'affinement, dont le dernier modifie les paramètres d'une valeur inférieure au centième de l'écart standard correspondant, le rapport R se stabilise à 0,045 si l'on tient compte de toutes les taches (hkl), à 0,040 si l'on exclut les taches (*hkl*) dont le facteur de structure est inférieur ou égal à l'écart standard calculé. Pour confirmer le choix de l'orientation 2 du cation (Hist. $H_2$ )<sup>2+</sup>, un affinement a été réalisé dans les conditions identiques à celles décrites ci-dessus: l'orientation 1 conduit à R (zéro inclus) = 0.050 et R (zéro exclus) = 0.045. Ceci correspond à 786 réflexions (hkl) pour 117 paramètres à déterminer, 18 réflexions avant été éliminées car entachées d'une erreur pondérée trop grande.

Une carte tridimensionelle de Fourier, construite à partir des facteurs de structure observés affectés des phases déduites du dernier cycle d'affinement, ne permet pas de localiser les atomes d'hydrogène. Leurs positions peuvent être calculées *a priori*, mais un nouvel affinement, après avoir introduit ces données, ne

provoque aucun abaissement significatif du rapport R.

Le Tableau 2 rassemble les facteurs de structure observés et calculés pour chaque réflexion hkl. Dans le Tableau 3 sont précisées les valeurs finales des paramètres atomiques, et des coefficients de température anisotropes ainsi que les écarts standards correspondants. Les principales distances interatomiques ainsi que les angles de liaison sont rassemblés dans le Tableau 4.

Tableau 2. Facteurs de température isotropes obtenussuivant les deux orientations possibles de la moléculed'histamine

	Orientation 1	Orientation 2
N(1)	6,35	3,05
C(1)	4,16	3,78
N(2)	5,51	5,99
C(2)	1,70	4,99

#### Description de la structure et discussion des résultats

La Fig. 3 montre que le composé étudié est constitué par l'assemblage d'ions  $(CoCl_4)^{2-}$  et d'ions  $(Hist . H_2)^{2+}$  dans lesquels l'histamine a fixé deux protons. Ce résultat est en accord avec les prévisions établies à partir de l'étude par absorption infrarouge de ce même composé solide (Bonnet & Jeannin, 1971). Aucune liaison hydrogène ne peut être mise en évidence entre les ions antagonistes.

Plusieurs aspects géométriques du cation histamine diprotonée méritent d'être discutés.

Les études structurales antérieures des complexes de l'histamine avec le cuivre(II) et le nickel(II) (Bonnet & Jeannin, 1970*a*, 1970*b*, 1970*c*) ont montré que l'histamine agit comme un ligand bidendate par l'intermédiaire de l'atome d'azote amine primaire de la chaîne latérale et par l'atome d'azote cétimine du cycle imidazole. Dans le composé présent, il est donc légitime de penser que les protons, qui assurent l'électroneutralité de la combinaison chimique, se sont fixés sur les mêmes atomes d'azote N(3) et N(1). Le cas où l'atome d'azote amine secondaire -N(2)H- aurait fixé un proton semble peu probable, car le caractère résonnant du cycle, qui est discuté plus loin, n'aurait alors plus de raison de se manifester. En effet, la délocalisation des électrons sur l'ensemble du cycle imidazole se conçoit mal avec un atome d'azote engageant quatre liaisons.

Par ailleurs, dans les complexes de l'histamine avec le cuivre(II) et le nickel(II), le cycle imidazole est toujours résonnant; cette affirmation est fondée sur le fait que ce cycle est trouvé plan et que les distances carboneazote sont intermédiaires entre celles correspondant à une double liaison C=N et celle habituellement ren-



Fig. 3. Projection de la maille sur le plan xy0.



Fig. 4. Configuration du cation histamine diprotonée

# Tableau 3. Valeurs des coordonnées atomiques et des composantes du facteur de température

Toutes les valeurs sont multipliées par 104. Les écarts standards correspondants, mentionnés entre parenthèses, affectent les derniers chiffres des valeurs indiquées. Le facteur de température anisotrope a la forme

 $\exp[-2\pi^{2}(h^{2}a^{*2}U_{11}+k^{2}b^{*2}U_{22}+l^{2}c^{*2}U_{33}+2hka^{*}b^{*}U_{12}+2hla^{*}c^{*}U_{13}+2klb^{*}c^{*}U_{23})].$ 

x	у	Ζ	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
2277 (1)	1130 (1)	2500 (1)	394 (8)	389 (8)	390 (8)	8 (6)	53 (9)	9 (8)
1410 (3)	2152(1)	2532 (4)	613 (15)	414 (13)	393 (14)	33 (11)	135 (16)	33 (15)
4716 (3)	976 (1)	4272 (4)	495 (15)	565 (15)	465 (17)	331 (13)	-3(14)	- 50 (13)
95 (3)	578 (1)	3863 (5)	456 (14)	436 (14)	606 (18)	-24(12)	78 (14)	66 (14)
2872 (4)	854 (1)	-365(5)	635 (18)	665 (19)	448 (17)	-85(15)	69 (16)	-139(15)
3028 (14)	2498 (5)	8745 (14)	637 (59)	509 (56)	405 (55)	48 (51)	97 (52)	-53(52)
4001 (15)	2646 (6)	6037 (16)	550 (67)	996 (95)	548 (68)	-148(63)	47 (57)	43 (69)
2037 (12)	4642 (4)	950 (15)	503 (52)	394 (47)	643 (64)	7 (41)	101 (55)	-4 (51)
3574 (15)	2223 (5)	7250 (21)	498 (65)	565 (67)	700 (98)	-43 (55)	119 (71)	-62 (77)
3721 (17)	3242 (7)	6799 (24)	551 (78)	741 (92)	821 (99)	-214 (76)	- 54 (77)	248 (84)
3095 (14)	3128 (6)	8513 (17)	380 (59)	600 (76)	490 (77)	- 14 (55)	62 (58)	50 (62)
2523 (14)	3574 (7)	53 (19)	440 (62)	775 (81)	502 (78)	- 72 (55)	-41 (56)	159 (70)
2570 (16)	4216 (6)	-609 (23)	749 (83)	469 (67)	751 (99)	-153 (58)	7 (73)	183 (74)
	x 2277 (1) 1410 (3) 4716 (3) 95 (3) 2872 (4) 3028 (14) 4001 (15) 2037 (12) 3574 (15) 3721 (17) 3095 (14) 2523 (14) 2570 (16)	x $y$ 2277 (1)1130 (1)1410 (3)2152 (1)4716 (3)976 (1)95 (3)578 (1)2872 (4)854 (1)3028 (14)2498 (5)4001 (15)2646 (6)2037 (12)4642 (4)3574 (15)2223 (5)3721 (17)3242 (7)3095 (14)3128 (6)2523 (14)3574 (7)2570 (16)4216 (6)	xyz $2277$ (1)1130 (1) $2500$ (1) $1410$ (3) $2152$ (1) $2532$ (4) $4716$ (3) $976$ (1) $4272$ (4) $95$ (3) $578$ (1) $3863$ (5) $2872$ (4) $854$ (1) $-365$ (5) $3028$ (14) $2498$ (5) $8745$ (14) $4001$ (15) $2646$ (6) $6037$ (16) $2037$ (12) $4642$ (4) $950$ (15) $3574$ (15) $2223$ (5) $7250$ (21) $3721$ (17) $3242$ (7) $6799$ (24) $3095$ (14) $3128$ (6) $8513$ (17) $2523$ (14) $3574$ (7) $53$ (19) $2570$ (16) $4216$ (6) $-609$ (23)	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				

1082

Les écarts standards, mentionnés entre parenthèses, affectent les derniers chiffres des valeurs indiquées.

CoCl(1)	2,286 (3) Å	Cl(1)-Co-Cl(2)
CoCl(2)	2,295 (3)	Cl(1)-CoCl(3)
CoCl(3)	2,277 (3)	Cl(1)-Co-Cl(4)
CoCl(4)	2,233 (4)	Cl(2)-Co-Cl(3)
$C_0 - Cl(1)$	2,291 (3)*	Cl(2)-CoCl(4)
CoCl(2)	2,301 (3)*	Cl(3)-CoCl(4)
CoCl(3)	2,283 (3)*	N(1)-C(1)-N(2)
CoCl(4)	2,245 (3)*	C(1) - N(2) - C(2)
Cl(1)-Cl(2)	3,785 (4)	C(2) - C(3) - N(1)
Cl(1)-Cl(3)	3,649 (4)	C(4) - C(3) - N(1)
Cl(1)-Cl(4)	3,673 (4)	C(3) - N(1) - C(1)
Cl(2)-Cl(3)	3,644 (4)	C(3) - C(4) - C(5)
Cl(2)-Cl(4)	3,696 (4)	N(2)-C(2)-C(3)
Cl(3)-Cl(4)	3,804 (4)	C(4) - C(5) - N(3)
N(1) - C(1)	1,314 (17)	
C(1) - N(2)	1,311 (20)	
N(2) - C(2)	1,408 (21)	
C(2) - C(3)	1,368 (20)	
N(1) - C(3)	1,359 (16)	
C(3) - C(4)	1,543 (19)	
C(4) - C(5)	1,459 (20)	
C(5) - N(3)	1,519 (21)	

\* Distances corrigées de la vibration thermique suivant le schéma de Busing & Levy (1959), et en supposant que dans les distances Co-Cl, le cobalt joue le rôle de l'atome lourd.

contrée pour une simple liaison C-N, ce qui traduit une délocalisation des électrons de double liaison sur l'ensemble du cycle imidazole. Dans le composé présent, ces deux éléments, qui apparaissent respectivement dans les Tableaux 4 et 5 et la Fig. 4, montrent que le cycle imidazole est également résonnant. Ceci est par ailleurs en parfait accord avec les résultats obtenus pour des composés contenant le cycle imidazole (Donohue, Levine & Rollett, 1956; Donohue & Caron, 1964; Martinez-Carrera, 1966; Evertsson, 1969) et surtout pour le phosphate d'histamine diprotonée mono-



Fig. 5. Projection suivant l'axe C(4)-C(5) du cation histamine diprotonée; en haut rencontré dans le phosphate d'histamine diprotonée monohydraté (Veidis et al., 1969), en bas dans le tétrachlorocobaltate d'histamine diprotonée.

hydraté (Veidis, Palenik, Schaffrin & Trotter, 1969) et pour le bromure d'histamine diprotonée (Decou, 1964).

111.5 (0,1)° 106,2 (0,1) 108,7 (0,1)

105,7 (0,1)

109,4 (0,1)

115,3 (0,1)

109,8 (1,2)

108.5 (1.2) 107,8 (1,2)

120.7 (1.0)

109,1 (1,0)

108,7 (1,1) 105,1 (1,0)

107,9 (0,5)

Tableau 5. Distances des atomes aux plans moyens

	Distances au plan (1)	Distances au plan (2)
N(1)	-0,0008* Å	+0,0793 Å
N(2)	+0,0021*	-0,1481
C(1)	-0,0007*	+0,0028
C(2)	-0,0029*	-0,0181
C(3)	+0,0026*	$-0,0262^{\dagger}$
C(4)	+0,0070	$+0,0326^{+}$
C(5)	+0,1357	$+0,0207^{+}$
N(3)	+0,0022	-0,0262†

\* Repère les atomes du plan (1).

† Repère les atomes du plan (2).

L'équation du plan moyen (1) passant par les atomes N(1), N(2), C(1), C(2), C(3) est -0.93619X - 0.00636Y - 0.35145Z+4,4504=0; celle du plan moyen (2) passant par les atomes C(3), C(4), C(5), N(3) est  $-0.096365\hat{X} - 0.07417Y - 0.25668Z$ +4,3476=0. Ces équations se réfèrent à un système orthogonal de coordonnées:  $X \parallel \mathbf{a}, Y \parallel \mathbf{b}, Z \parallel \mathbf{c}, X, Y, Z$  sont en Å et le terme constant correspond à la distance à l'origine en Å.

Les atomes formant l'ion histamine diprotonée peuvent être localisés approximativement dans deux plans: l'un contient les atomes du cycle imidazole, l'autre ceux de la chaîne latérale (Tableau 5). Si cette répartition des atomes dans deux plans semble générale, l'angle entre ces plans varie d'un composé à l'autre. Veidis *et al.* (1969) trouvent que ces deux plans sont sensiblement perpendiculaires dans le phosphate d'histamine diprotonée monohydraté (Fig. 5); Decou (1964) observe, pour le bromure d'histamine diprotonée, un angle voisin de 30°. Dans le composé présent, la situation est très différente des deux precédentes puisque ces deux plans sont pour ainsi dire confondus, l'angle dièdre étant égal à 7° (Fig. 5). Il apparaît ainsi que le cation histamine diprotonée se déroule approximativement suivant un plan sensiblement parallèle au plan (110) (Fig. 3). Cette situation suggère qu'aucune contrainte chimique extérieure à la molécule d'histamine ne vient perturber les liaisons internes, aucune liaisons hydrogène n'ayant été observée. Signalons en effet que dans le phosphate d'histamine diprotonée monohydraté, Veidis et al. (1969) ont mis en évidence des liaisons hydrogène NH···O entre le groupement  $NH_3^+$  et les atomes d'oxygène d'un ion phosphate et de la molécule d'eau de cristallisation. Dans le bromure d'histamine diprotonée, une faible liaison NH···Br entre l'atome d'azote du groupement NH<sub>3</sub><sup>+</sup> et un atome de Br peut être mise en évidence (N-Br: 3,29 Å). Les interactions pourraient être rendues responsables de l'existence de l'angle dièdre rencontré, ce dernier étant d'autant plus grand que l'interaction est plus forte. Dès lors, on peut penser que la configuration de l'ion (Hist  $(H_2)^{2+}$  sans interaction hydrogène est une répartition plane de tous les atomes.

Enfin un dernier aspect géométrique relatif à la chaîne latérale doit être souligné. La distance observée C(4)-C(5)=1,46 Å est sensiblement plus courte que la distance habituellement recontrée pour une simple liaison C-C égale à 1,54 Å; la distance observée C(5)-N(3)=1,52 Å est plus longue que la distance habituelle  $-CH_2-NH_2$  égale à 1,42 Å. Ces longueurs sont voisines de celles rapportées par Veidis *et al.* (1969) pour le phosphate d'histamine diprotonée monohydraté: 1,49 et 1,49 Å. Il en est de même pour celles que l'on peut calculer dans le bromure d'hista-



Fig. 6. Géométrie de l'anion (ClO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> compte tenu des vibrations thermiques.

mine diprotonée, à partir des données fournies par Decou (1964): 1,49 et 1,48 Å respectivement. Elles sont cependant différentes de celles observées dans les complexes 1:2 Cu-histamine et Ni-histamine dans lesquels aucune anomalie de ce genre n'a été constatée. Nous relierons les présentes différences anormales à un mauvais repérage de l'atome de carbone C(5) dû peut-être, comme le montre le Tableau 6, à sa forte agitation thermique par rapport aux atomes C(4) et N(3) auxquels il est lié.

# Tableau 6. Axes principaux des ellipsoïdes de vibrationthermique

Amplitudes des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique et volume des ellipsoïdes construits sur les trois trois axes principaux de vibration en considérant sur chacun d'eux une amplitude égale au déplacement quadratique moyen.

	Axe		Volume de
	principal	Amplitude	l'ellipsoïde
Со	1	0.184 (3) Å	0.032 Å <sup>3</sup>
	2	0.197 (2)	-,
	3	0,212 (3)	
Cl(1)	1	0,180 (4)	0,040
	2	0,203 (3)	
	3	0,244 (3)	
Cl(2)	1	0,210 (4)	0,048
	2	0,221 (4)	
	3	0,244 (3)	
Cl(3)	1	0,194 (4)	0,045
	2	0,217 (4)	
	3	0,255 (4)	
Cl(4)	1	0,194 (4)	0,055
	2	0,238 (4)	
	3	0,283 (4)	
N(1)	1	0,185 (16)	0,047
	2	0,230 (14)	
	3	0,260 (12)	
N(2)	1	0,216 (15)	0,071
	2	0,242 (15)	
	3	0,323 (15)	
N(3)	1	0,198 (12)	0,047
	2	0,212(14)	
$\mathcal{O}(1)$	3	0,264(14)	0.055
C(1)	1	0,209(17)	0,057
	2	0,235(14)	
$C(\mathbf{n})$	3 1	0,278(18) 0.107(10)	0.060
C(2)	2	0,197(19) 0.251(10)	0,069
	2	0,231(19) 0.231(10)	
C(3)	1	0,331(17)	0.044
C(3)	2	0,187(17) 0,224(16)	0,044
	3	0,224(10) 0,249(16)	
C(4)	1	0,245(10) 0,205(16)	0.052
U(1)	2	0.208(17)	0,002
	3	0.294(15)	
C(5)	1	0.182(18)	0.062
0(0)	ź	0.275(17)	0,002
	3	0,297 (19)	

L'ion  $(CoCl_4)^{2-}$  est représenté sur la Fig. 6. Le tétraèdre est fortement déformé: d'une part la plus grande différence entre les distances Co-Cl est égale à 0,062 Å alors que l'écart standard calculé pour une telle distance est égal à 0,004 Å, d'autre part la plus grande différence entre les angles Cl-Co-Cl est égale à 9,6° alors que l'écart standard calculé est égal à 0,1°.

Cette géométrie ne correspond pas à celle que l'on attendrait en se fondant sur le théorème de Jahn-Teller qui ne prévoit pas de déformation spontanée du tétraèdre  $(CoCl_4)^{2-}$ . Notons qu'une telle distortion a déjà été rencontrée lors de l'étude structurale du tétrachlorocobaltate de tétraméthylammonium (Wiesner, Srivastava, Kennard, DiVaira & Lingafelter, 1967). En effet ces auteurs observent des différences maximales égales à 4,5° pour les angles de liaison Cl-Co-Cl et égales à 0,058 Å dans les longueurs de liaison Co-Cl pour des distances cobalt-chlorure égale à 2,80 Å, identiques donc à celles que nous avons trouvées après correction de l'effet des vibrations thermiques (Tableau 4). Signalons enfin que cette distortion de l'ion (CoCl₄)<sup>2-</sup> a été envisagée par Cotton, Goodgame & Goodgame (1961) d'après une étude des structures électroniques des complexes tétraédriques du cobalt(II) Cette distortion constitue-t-elle un phénomène général? Ce point n'a pas été approfondi.

#### Conclusion

L'étude structurale du tétrachlorocobaltate(II) d'histamine diprotonée a montré que le composé solide est formé par l'assemblage d'ions  $(CoCl_4)^{2-}$  et d'ions (Hist .  $H_2$ )<sup>2+</sup>. La molécule d'histamine qui a fixé deux protons se déroule suivant un plan moyen parallèle au plan (110). Le cycle imidazole, comme dans tous les composés dans lesquels il intervient, est trouvé résonnant. L'environnement du cobalt est tétraédrique, mais le tétraèdre est fortement distordu bien qu'aucune liaison hydrogène n'ait été observée.

Le Centre de Calcul Numérique de l'Université Paul Sabatier de Toulouse est remercié pour nous avoir permis d'utiliser les ordinateurs IBM 7044 et CII 10070 dans les meilleures conditions.

#### Références

- BONNET, J. J., JEANNIN, S., JEANNIN, Y. & RZOTKIEWICZ, S. (1969). C. R. Acad. Sci., Paris, 269 C, 1145.
- BONNET, J. J. & JEANNIN, Y. (1970a). C. R. Acad. Sci., Paris, 270 C, 1329.
- BONNET, J. J. & JEANNIN, Y. (1970b). Acta Cryst. B26, 318.
- BONNET, J. J. & JEANNIN, Y. (1970c). Bull. Soc. franç. Minér. Crist. 93, 287.
- BONNET, J. J. & JEANNIN, Y. (1971). C. R. Acad. Sci., Paris, 272 C, 294.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). A Fortran Crystallographic Least-Squares Program. ORNL-RM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- COTTON, F. A., GOODGAME, D. H. & GOODGAME, M. (1961). J. Amer. Chem. Soc. 83, 4690.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1964). Acta Cryst. 18, 104.
- CRUICKSHANK, D. W. J. & MCDONALD, W. S. (1967). Acta Cryst. 23, 9.
- DECOU, D. F. JR (1964). Dissertation No. 64-9987. Univ. Microfilms, Inc., Ann Arbor, Michigan, U.S.A.
- DONOHUE, J. & CARON, A. (1964). Acta Cryst. 17, 1178.
- DONOHUE, J., LEVINE, L. R. & ROLLETT, J. S. (1956). Acta Cryst. 9, 655.
- EVERTSSON, B. (1969). Acta Cryst. B25, 30.
- LEBERMAN, R. & RABIN, B. R. (1959). Trans. Faraday Soc. 55, 1660.
- MARTINEZ-CARRERA, S. (1966). Acta Cryst. 20, 783.
- MORRIS, P. J. & MARTIN, R. B. (1970). J. Amer. Chem. Soc. 92, 1543.
- NICHOLAS, W. C. & FERNELIUS, W. C. (1961). J. Phys. Chem. 65, 1047.
- VEIDIS, V., PALENIK, G. J., SCHAFFRIN, R. & TROTTER, J. (1969). J. Chem. Soc. (A), 17, 2659.
- WEHE, D. J., BUSING, W. R., LEVY, H. A. (1962). A Fortran Program for Calculating Single-Crystal Absorption Corrections. ORNL-TM-229, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- WIESNER, J. R., SRIVASTAVA, R. C., KENNARD, C. H. L., DIVAIRA, M. & LINGAFELTER, E. C. (1967). Acta Cryst. 23, 565.

Acta Cryst. (1972). B28, 1085

# Structure Cristalline et Moléculaire du Bromo-2α méthyl-17α androstane-5α,14β-ol-3α

PAR ANGÈLE CHIARONI ET CLAUDINE PASCARD-BILLY

Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91-Gif sur Yvette, France

## (Reçu le 21 juillet 1971)

The crystal structure of this steroid has been determined from three-dimensional X-ray data collected with a photographic technique, by the heavy-atom method, and refined to an R index of 0.101. Crystals are orthorhombic, space group  $P_{2_12_12_1}$ , with a = 6.427, b = 12.536 and c = 23.323 Å. The A, B, C, D cycles are *trans-trans-cis* fused, and the two methyl groups on the D ring are in a *trans* relative position.

#### Introduction

Dans le cadre d'études de transpositions acidocatalysées, entreprises par Monneret (1968) et Khuong-Huu à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., la diméthyl-17,17  $5\alpha$ -androstène-13 one-3 (I) a été traitée par l'acide sulfurique pur à 0°C. Dans le spectre de masse du produit ainsi