

zahlreiche Ratschläge und für eine kritische Durchsicht des Manuskriptes dankbar. Ferner danken wir dem Institut für Zuckerindustrie der TU Berlin, das uns die Kristalle zur Verfügung stellte, und dem Fachbereich Kybernetik der TU Berlin für die Durchführung der Rechnungen. Den Mitarbeitern des Institutes für Kristallographie danken wir für die Hilfe bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Literatur

- BERMAN, H. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 290–299.
 BERMAN, H. M., CHU, S. C. & JEFFREY, G. A. (1967). *Science*, **157**, 1576–1577.
 HALL, S. (1970). *Crystallographic Computing*, edited by F. R. AHMED, pp. 66–70. Copenhagen: Munksgaard.
 HOUGH, L. & RICHARDSON, A. C. (1967). *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Vol. 1F, Ch. 23. Herausgegeben von S. COFFEY. New York: Elsevier.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, S. 202. Birmingham: Kynoch Press.
 JEFFREY, G. A. & PARK, Y. J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 257–267.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635–651.
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849–859.
 LOSS, F. (1967). Dissertation, TU Berlin.
 MAUCH, W. & SCHMIDT-BERG-LORENZ, S. (1964). *Z. Zuckerind.* **89**, 309–315.
 MAUCH, W. & SCHMIDT-BERG-LORENZ, S. (1964). *Z. Zuckerind.* **89**, 375–383.
Program System for X-ray Crystallography (1967). Technical Report 67–58, Computer Science Center, Univ. of Maryland.
 ROHRER, D. C. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 425–433.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 WEIDENHAGEN, R. & LORENZ, S. (1957a). *Angew. Chem.* **69**, 641.
 WEIDENHAGEN, R. & LORENZ, S. (1957b). *Z. Zuckerind.* **82**, 533–534.
 WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 521

Structure Cristalline et Moléculaire d'un Dérivé Cyclobutanique de 5,6-Dihydrodiméthyluracile

PAR CLAUDINE PASCARD-BILLY

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

(Reçu le 19 septembre 1972, accepté le 10 novembre 1972)

Crystals of a photolysis product of dimethyluracil and vinyl carbonate, $C_9H_{10}N_2O_5$, are orthorhombic, $P2_12_12_1$. Cell dimensions are: $a = 6.16$, $b = 12.639$, $c = 12.754$ Å. The crystal structure was solved by symbolic addition and phase function methods. Atomic parameters were refined, using photographic data, to an R value of 0.06. The hydrogen atoms of the cyclobutane ring are all *cis*.

Les modifications apportées à la double liaison 5–6 des pyrimidines jouent un rôle de plus en plus important dans l'action anti-cancer et anti-virus de certains nucléosides et nucléotides.

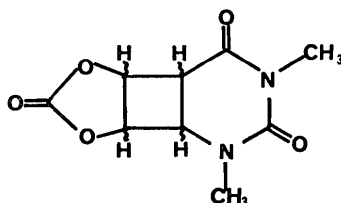
A l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif s/Yvette, des cycloadditions ont été faites (Beugelmans, Fourrey, Gero, Le Goff, Mercier & Ratovelomanana, 1972), par irradiation d'une solution de diméthyl-1,3 uracile-1, en présence de carbonate de vinyle. Le produit formé rappelle les photodimères de

type cyclobutanique tels que: le dimère de diméthylthymine *syn-cis* (Camerman & Camerman, 1968), de méthylthymine *anti-trans* (Camerman & Nyburg, 1969), le dimère de 1,3-diméthylthymine *syn-trans* (Camerman, Weinblum & Nyburg, 1969), le dimère d'uracile *syn-cis* (Adman & Jensen, 1970) etc.

La stéréochimie de ces derniers a été décrite en détail, mais ici, le cyclobutane est formé par la jonction de deux cycles différents. L'analyse cristallographique a donc pour but, d'une part, de déterminer la jonction des cycles (*syn* ou *anti*), d'autre part, de comparer la configuration de cette molécule avec celle de dimères déjà connus.

Partie expérimentale

Les cristaux ont été préparés par M. Fourrey. L'enregistrement du réseau réciproque et la mesure des



paramètres de la maille ont été effectués au moyen d'une chambre de Weissenberg Nonius. Les données cristallographiques élémentaires sont :

| | |
|--------------------|-------------------------------------|
| Formule brute | $C_9H_{10}N_2O_5$ |
| P.M. | 226 |
| Système cristallin | orthorhombique |
| Groupe spatial | $P2_12_12_1$ |
| <i>a</i> | $6,16 \pm 0,02 \text{ \AA}$ |
| <i>b</i> | $12,639 \pm 0,008$ |
| <i>c</i> | $12,754 \pm 0,006$ |
| <i>V</i> | 993 \AA^3 |
| <i>Z</i> | 4 |
| D_{cal} | 1,39 |
| $F(000)$ | 118 |
| λ | Cu $K\alpha$ 1,5418 \AA . |

Les clichés ont été enregistrés en faisant osciller le cristal autour de l'axe *a*. 1129 réflexions sur 1340 accessibles ont été mesurées avec un densitomètre manuel Huet. 58 réflexions avaient une intensité inférieure au minimum mesurable. Les corrections de Lorentz-polarisation, de Phillips et de dédoublement de tache ont été appliquées; les corrections d'absorption n'ont pas été jugées nécessaires.

Les intensités ont été remises à la même échelle par la méthode de Wilson. On a calculé les facteurs de structure normalisés *E*, et on a trouvé les moyennes suivantes :

| | Obs. | Théo. |
|---------------------------|-------|--------|
| $\langle E^2 \rangle$ | 0,999 | 1,000 |
| $\langle E^2 - 1 \rangle$ | 0,767 | 0,736 |
| $\langle E \rangle$ | 0,875 | 0,886. |

Pour résoudre la structure, nous avons utilisé la méthode d'addition symbolique de Karle & Karle (1966), et la fonction des phases établie par Riche (1970).

Les *E* choisis pour former l'ensemble de départ sont :

| | | | |
|--------|---------|-------|------------|
| 2 0 11 | $\pi/2$ | 4 0 7 | <i>a</i> |
| 1 15 0 | $\pi/2$ | 1 3 0 | <i>b</i> |
| 0 5 10 | $\pi/2$ | 4 4 0 | <i>c</i> |
| | | 2 9 8 | <i>d</i> |
| | | 1 8 9 | <i>e</i> |
| | | 1 5 1 | <i>f</i> . |

L'énantiomorphe n'a pas été fixé.

Ces phases ont été introduites dans le programme *DEVIN* mis au point par Riche (1972a). Ce programme fait en une seule opération un premier cycle d'addition symbolique pondérée, suivi du calcul de la fonction des phases correspondante (Riche, 1972b).

Huit maximums ont été relevés, le symbole *d* prenant la valeur 0 ou π . En ne gardant pour *d* que la valeur 0, ce qui fixe l'énantiomorphe, il reste 4 hypothèses possibles. L'affinement des phases par la formule des tangentes (Karle & Hauptman, 1956) entérine le classement par la fonction des phases. La carte *E* correspondant à la meilleure hypothèse contient tous les atomes de la maille.

Affinement

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotrope ont été affinés par moindres carrés. Le facteur d'accord *R* est tombé à 0,159. Les facteurs d'anisotropie thermique ont été alors introduits. Après plusieurs cycles d'affinement, $R=0,078$. Une série différence de Fourier a montré clairement les 10 atomes d'hydrogène, dont les coordonnées ont été introduites dans l'affinement. A la fin de l'affinement, $R=0,061$. Les facteurs de température des atomes d'hydrogène sont restés isotropes, et ont été fixés à la valeur du coefficient de température isotrope de l'atome porteur.

Les coordonnées des atomes lourds et les coefficients d'anisotropie thermique sont rassemblés dans le Tab-

Tableau 1. Coordonnées atomiques et coefficients d'anisotropie thermique ($\times 10^4$) et leurs écarts-type

L'anisotropie thermique est de la forme: $\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}h^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$.

En regard le coefficient isotrope *B* correspondant.

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{12} | β_{13} | β_{23} | <i>B</i> (\AA^2) |
|-------|-----------|-----------|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------------------------|
| N(1) | 4496 (6) | 822 (2) | 5737 (2) | 214 (11) | 50 (2) | 42 (2) | 6 (4) | 31 (3) | -2 (1) | 3,12 |
| C(2) | 3358 (7) | 1342 (3) | 5007 (3) | 168 (13) | 42 (2) | 57 (2) | 3 (4) | 12 (4) | -8 (2) | 3,04 |
| N(3) | 4171 (6) | 1337 (2) | 3969 (2) | 237 (12) | 40 (1) | 39 (1) | 13 (4) | -19 (3) | 0 (1) | 2,94 |
| C(4) | 6025 (7) | 864 (3) | 3648 (3) | 201 (14) | 57 (2) | 50 (2) | 2 (4) | 20 (4) | 2 (2) | 3,34 |
| C(5) | 7180 (7) | 190 (3) | 4424 (3) | 133 (12) | 58 (2) | 47 (2) | -5 (4) | 18 (4) | 4 (2) | 2,96 |
| C(6) | 6492 (7) | 260 (3) | 5580 (2) | 153 (12) | 48 (2) | 41 (2) | -14 (4) | -16 (4) | -4 (2) | 2,70 |
| C(7) | 6267 (7) | -974 (3) | 5601 (2) | 202 (13) | 51 (2) | 35 (2) | 0 (4) | -20 (4) | 1 (1) | 2,88 |
| C(8) | 6561 (6) | -992 (3) | 4418 (2) | 88 (11) | 51 (2) | 45 (2) | 18 (4) | 8 (3) | -6 (2) | 3,64 |
| O(9) | 4409 (5) | -1159 (2) | 4033 (2) | 223 (10) | 53 (2) | 67 (2) | -11 (3) | -74 (3) | -7 (1) | 3,74 |
| C(10) | 3065 (8) | -1361 (3) | 4837 (5) | 113 (16) | 37 (2) | 130 (5) | 0 (4) | 7 (6) | -2 (2) | 4,24 |
| O(11) | 4123 (5) | -1335 (2) | 5769 (2) | 202 (10) | 55 (2) | 70 (2) | -30 (3) | 46 (4) | -3 (1) | 3,75 |
| C(1) | 3684 (9) | 864 (4) | 6817 (3) | 362 (19) | 88 (3) | 49 (2) | 16 (7) | 50 (5) | 0 (2) | 4,78 |
| O(2) | 1669 (6) | 1794 (3) | 5196 (3) | 248 (12) | 86 (3) | 83 (2) | 58 (4) | 16 (4) | -10 (2) | 4,95 |
| C(3) | 2970 (10) | 1981 (4) | 3200 (4) | 420 (22) | 63 (3) | 67 (3) | 40 (6) | -65 (6) | 3 (2) | 5,39 |
| O(4) | 6669 (9) | 933 (4) | 2760 (2) | 578 (19) | 123 (3) | 49 (2) | 72 (7) | 84 (5) | 24 (2) | 6,70 |
| O(10) | 1222 (7) | -1556 (3) | 4765 (6) | 141 (13) | 70 (2) | 269 (8) | -20 (4) | -70 (8) | -7 (3) | 8,14 |

leau 1. Le Tableau 2 donne la liste des déplacements thermiques des atomes. Les paramètres atomiques et thermiques des atomes d'hydrogène sont dans le Tableau 3. Le Tableau 4 donne les facteurs de structure observés et calculés.

Description de la molécule - discussion

Les Figs. 1(a) et (b) dessinées par le programme ORTEP (Johnson, 1965) montrent l'aspect de la molécule. La position des cycles est *syn*.

On a reporté sur les schémas de la molécule, Fig. 2, les longueurs de liaison et les angles de valence.

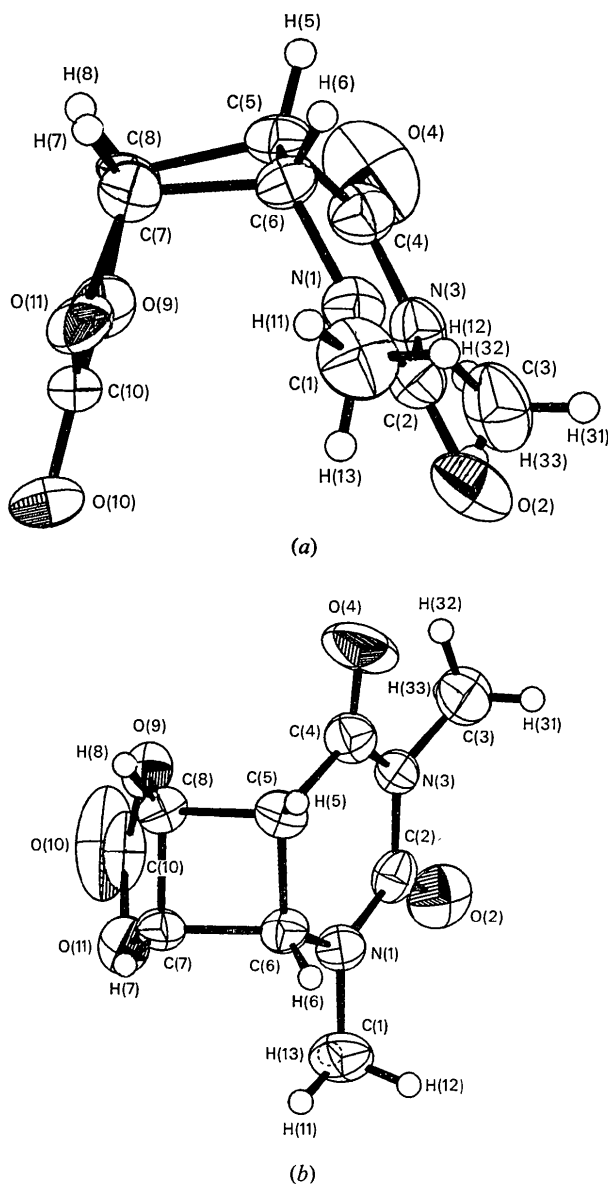


Fig.1. Molécule vue en perspective; (a) suivant l'axe *c*, (b) suivant l'axe *a*.

Tableau 2. Déplacements thermiques (en Å) des atomes le long des axes principaux de l'ellipsoïde

| | Δu_1 | Δu_2 | Δu_3 |
|-------|--------------|--------------|--------------|
| N(1) | 0,156 | 0,203 | 0,226 |
| C(2) | 0,167 | 0,185 | 0,227 |
| N(3) | 0,165 | 0,182 | 0,223 |
| C(4) | 0,177 | 0,212 | 0,222 |
| C(5) | 0,148 | 0,202 | 0,219 |
| C(6) | 0,149 | 0,195 | 0,203 |
| C(7) | 0,156 | 0,202 | 0,207 |
| C(8) | 0,119 | 0,190 | 0,213 |
| O(9) | 0,129 | 0,211 | 0,281 |
| C(10) | 0,146 | 0,173 | 0,323 |
| O(11) | 0,153 | 0,213 | 0,268 |
| C(1) | 0,172 | 0,260 | 0,287 |
| O(2) | 0,175 | 0,265 | 0,291 |
| C(3) | 0,179 | 0,234 | 0,316 |
| O(4) | 0,161 | 0,277 | 0,385 |
| O(10) | 0,145 | 0,242 | 0,475 |

Tableau 3. Paramètres atomiques des atomes d'hydrogène ($\times 10^3$) et les écarts-type

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>B</i> (Å ²) |
|-------|----------|----------|----------|----------------------------|
| H(5) | 855 (9) | 35 (4) | 430 (4) | 3,1 |
| H(6) | 751 (9) | 52 (4) | 604 (4) | 3,1 |
| H(7) | 725 (10) | -131 (4) | 593 (4) | 3,1 |
| H(8) | 755 (10) | -138 (4) | 398 (4) | 3,1 |
| H(11) | 421 (9) | 48 (4) | 727 (5) | 4,8 |
| H(12) | 379 (10) | 155 (5) | 707 (5) | 4,8 |
| H(13) | 233 (10) | 77 (5) | 679 (5) | 4,8 |
| H(31) | 302 (10) | 267 (5) | 320 (5) | 5,4 |
| H(32) | 343 (12) | 174 (5) | 258 (5) | 5,4 |
| H(33) | 208 (10) | 181 (5) | 318 (5) | 5,4 |

Nous rapprocherons nos résultats de ceux obtenus par Adman & Jensen (1970) sur la structure du photomère *syn-cis* de l'uracile, et par Camerman *et al.* (1969) sur la structure du photomère *syn-trans* de la diméthylthymine.

Cyclobutane

Le cycle est légèrement plissé, l'angle dièdre étant de 167°. La planéité est plus grande ici que dans le dimère d'uracile (155°), et dans le dimère de thymine (154°). Les angles de torsion sont ici de $\pm 9^\circ$. Chaque atome de carbone est à 0,24 Å du plan des trois autres atomes, contre 0,5 Å dans le dimère de thymine.

Le plissement du cycle du cyclobutane entraîne une torsion des cycles adjacents l'un par rapport à l'autre. L'angle formé par les plans C(4)-C(5)-C(8) et C(5)-C(8)-O(9) est de 26°. L'angle formé par les plans N(1)-C(6)-C(7) et C(6)-C(7)-O(11) est de 0,2° : l'atome O(11) est rigoureusement dans le plan N(1)-C(6)-C(7) (à 0,003 Å). Le cycle pentagonal est donc tourné de 13° par rapport à l'uracile, à partir de sa position médiane. L'angle de torsion dans les photodimères est de l'ordre de 25°.

Les longueurs de liaison intracycliques du cyclobutane sont difficilement comparables à celles obtenues dans les composés cités plus haut. En effet, ici les sub-

stituants sont différents:

- O-C(7)-C(6)-N 1,567(5) Å
- O-C(8)-C(5)-C 1,542(5)
- N-C(6)-C(5)-C 1,537(5)
- O-C(7)-C(8)-O 1,521(5)

Le raccourcissement observé de la liaison C(7)-C(8) peut s'expliquer par la tension apportée par la formation du cycle pentagonal adjacent.

La Fig. 3 représente les angles dièdres autour des liaisons intracycliques du cyclobutane.

Diméthyluracile

La Fig. 4(a) représente les distances des atomes du diméthyluracile au plan moyen des atomes du cycle

pyrimidinique. Les angles de torsion en degrés sont inscrits sur les liaisons.

Si l'on excepte le carbone C(5) (distant de 0,15 Å) tous les autres atomes du cycle sont à moins de 0,01 Å du plan moyen calculé avec les 5 atomes restant [Fig. 4(b)]. Le cycle pyrimidinique est donc légèrement plié au niveau des atomes C(4)-C(6), l'angle dièdre étant de 169°.

Les longueurs des liaisons (Tableau 5) sont directement comparables avec les résultats antérieurs.

Cycle du carbonate

Les distances et les angles ne présentent rien de particulier, mais le cycle n'est pas plan [voir Fig. 4(c)]. Si on considère le plan formé par les atomes

Tableau 4. Les facteurs de structure observés et calculés

| h | k | l | F _o | F _c | h | k | l | F _o | F _c | h | k | l | F _o | F _c | h | k | l | F _o | F _c | h | k | l | F _o | F _c | h | k | l | F _o | F _c | h | k | l | F _o | F _c | h | k | l | F _o | F _c | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|----------------|----------------|---|---|---|----------------|----------------|---|---|---|----------------|----------------|---|---|---|----------------|----------------|---|---|---|----------------|----------------|---|---|---|----------------|----------------|---|---|---|----------------|----------------|---|---|---|----------------|----------------|---|---|---|-------|-------|---|---|---|-------|-------|---|---|---|-------|-------|----|----|----|-------|-------|----|----|----|-------|-------|----|----|----|-------|-------|----|----|----|-------|-------|----|----|----|-------|-------|----|----|----|-------|-------|----|----|----|-------|-------|----|----|----|-------|-------|----|----|----|-------|-------|----|----|----|-------|-------|----|----|----|-------|-------|----|----|----|-------|-------|----|----|----|-------|-------|----|----|----|-------|-------|----|----|----|-------|-------|----|----|----|-------|-------|----|----|----|-------|-------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|----|----|----|--------|--------|-----|-----|-----|--------|--------|
| 0 | 0 | 0 | 4002 | 4002 | 0 | 0 | 0 | 41 | 41 | 1 | 1 | 1 | 38,3 | 38,3 | 2 | 2 | 2 | 76,6 | 76,6 | 3 | 3 | 3 | 114,9 | 114,9 | 4 | 4 | 4 | 153,2 | 153,2 | 5 | 5 | 5 | 191,5 | 191,5 | 6 | 6 | 6 | 229,8 | 229,8 | 7 | 7 | 7 | 268,1 | 268,1 | 8 | 8 | 8 | 306,4 | 306,4 | 9 | 9 | 9 | 344,7 | 344,7 | 10 | 10 | 10 | 383,0 | 383,0 | 11 | 11 | 11 | 421,3 | 421,3 | 12 | 12 | 12 | 459,6 | 459,6 | 13 | 13 | 13 | 497,9 | 497,9 | 14 | 14 | 14 | 536,2 | 536,2 | 15 | 15 | 15 | 574,5 | 574,5 | 16 | 16 | 16 | 612,8 | 612,8 | 17 | 17 | 17 | 651,1 | 651,1 | 18 | 18 | 18 | 689,4 | 689,4 | 19 | 19 | 19 | 727,7 | 727,7 | 20 | 20 | 20 | 766,0 | 766,0 | 21 | 21 | 21 | 804,3 | 804,3 | 22 | 22 | 22 | 842,6 | 842,6 | 23 | 23 | 23 | 880,9 | 880,9 | 24 | 24 | 24 | 919,2 | 919,2 | 25 | 25 | 25 | 957,5 | 957,5 | 26 | 26 | 26 | 995,8 | 995,8 | 27 | 27 | 27 | 1034,1 | 1034,1 | 28 | 28 | 28 | 1072,4 | 1072,4 | 29 | 29 | 29 | 1110,7 | 1110,7 | 30 | 30 | 30 | 1149,0 | 1149,0 | 31 | 31 | 31 | 1187,3 | 1187,3 | 32 | 32 | 32 | 1225,6 | 1225,6 | 33 | 33 | 33 | 1263,9 | 1263,9 | 34 | 34 | 34 | 1302,2 | 1302,2 | 35 | 35 | 35 | 1340,5 | 1340,5 | 36 | 36 | 36 | 1378,8 | 1378,8 | 37 | 37 | 37 | 1417,1 | 1417,1 | 38 | 38 | 38 | 1455,4 | 1455,4 | 39 | 39 | 39 | 1493,7 | 1493,7 | 40 | 40 | 40 | 1532,0 | 1532,0 | 41 | 41 | 41 | 1570,3 | 1570,3 | 42 | 42 | 42 | 1608,6 | 1608,6 | 43 | 43 | 43 | 1646,9 | 1646,9 | 44 | 44 | 44 | 1685,2 | 1685,2 | 45 | 45 | 45 | 1723,5 | 1723,5 | 46 | 46 | 46 | 1761,8 | 1761,8 | 47 | 47 | 47 | 1800,1 | 1800,1 | 48 | 48 | 48 | 1838,4 | 1838,4 | 49 | 49 | 49 | 1876,7 | 1876,7 | 50 | 50 | 50 | 1915,0 | 1915,0 | 51 | 51 | 51 | 1953,3 | 1953,3 | 52 | 52 | 52 | 1991,6 | 1991,6 | 53 | 53 | 53 | 2029,9 | 2029,9 | 54 | 54 | 54 | 2068,2 | 2068,2 | 55 | 55 | 55 | 2106,5 | 2106,5 | 56 | 56 | 56 | 2144,8 | 2144,8 | 57 | 57 | 57 | 2183,1 | 2183,1 | 58 | 58 | 58 | 2221,4 | 2221,4 | 59 | 59 | 59 | 2259,7 | 2259,7 | 60 | 60 | 60 | 2298,0 | 2298,0 | 61 | 61 | 61 | 2336,3 | 2336,3 | 62 | 62 | 62 | 2374,6 | 2374,6 | 63 | 63 | 63 | 2412,9 | 2412,9 | 64 | 64 | 64 | 2451,2 | 2451,2 | 65 | 65 | 65 | 2489,5 | 2489,5 | 66 | 66 | 66 | 2527,8 | 2527,8 | 67 | 67 | 67 | 2566,1 | 2566,1 | 68 | 68 | 68 | 2604,4 | 2604,4 | 69 | 69 | 69 | 2642,7 | 2642,7 | 70 | 70 | 70 | 2681,0 | 2681,0 | 71 | 71 | 71 | 2719,3 | 2719,3 | 72 | 72 | 72 | 2757,6 | 2757,6 | 73 | 73 | 73 | 2795,9 | 2795,9 | 74 | 74 | 74 | 2834,2 | 2834,2 | 75 | 75 | 75 | 2872,5 | 2872,5 | 76 | 76 | 76 | 2910,8 | 2910,8 | 77 | 77 | 77 | 2949,1 | 2949,1 | 78 | 78 | 78 | 2987,4 | 2987,4 | 79 | 79 | 79 | 3025,7 | 3025,7 | 80 | 80 | 80 | 3064,0 | 3064,0 | 81 | 81 | 81 | 3102,3 | 3102,3 | 82 | 82 | 82 | 3140,6 | 3140,6 | 83 | 83 | 83 | 3178,9 | 3178,9 | 84 | 84 | 84 | 3217,2 | 3217,2 | 85 | 85 | 85 | 3255,5 | 3255,5 | 86 | 86 | 86 | 3293,8 | 3293,8 | 87 | 87 | 87 | 3332,1 | 3332,1 | 88 | 88 | 88 | 3370,4 | 3370,4 | 89 | 89 | 89 | 3408,7 | 3408,7 | 90 | 90 | 90 | 3447,0 | 3447,0 | 91 | 91 | 91 | 3485,3 | 3485,3 | 92 | 92 | 92 | 3523,6 | 3523,6 | 93 | 93 | 93 | 3561,9 | 3561,9 | 94 | 94 | 94 | 3600,2 | 3600,2 | 95 | 95 | 95 | 3638,5 | 3638,5 | 96 | 96 | 96 | 3676,8 | 3676,8 | 97 | 97 | 97 | 3715,1 | 3715,1 | 98 | 98 | 98 | 3753,4 | 3753,4 | 99 | 99 | 99 | 3791,7 | 3791,7 | 100 | 100 | 100 | 3830,0 | 3830,0 |

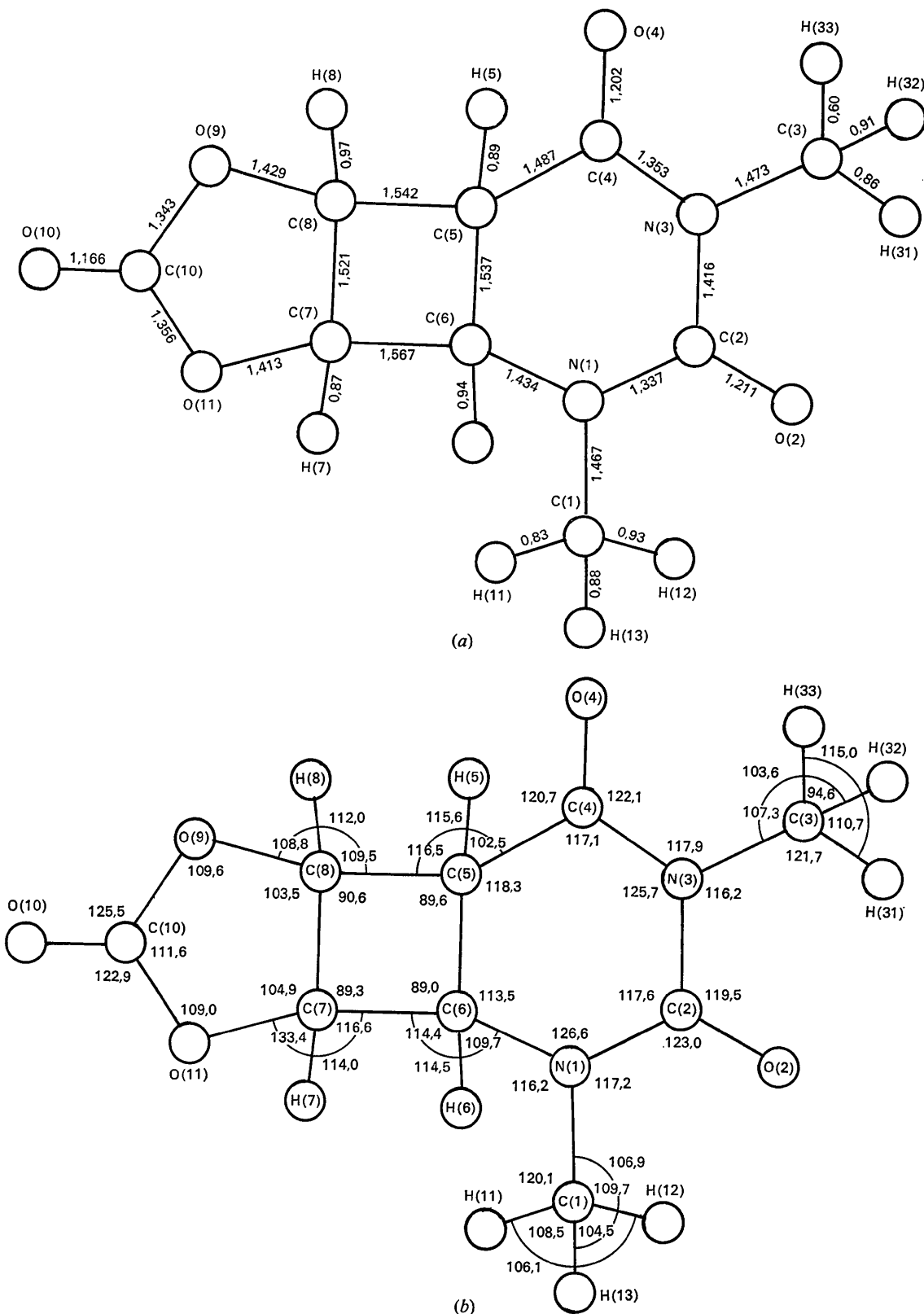


Fig. 2. (a) Longueurs des liaisons (en Å). Écart-type moyen $\sigma=0,0050$ Å; $\sigma[\text{C}(10)-\text{O}(9)]=\sigma[\text{C}(10)-\text{O}(10)]=\sigma[\text{C}(10)-\text{O}(11)]=0,0065$ Å; $\sigma(\text{C}-\text{H})=0,09$ Å. (b) Angles de valence. $\sigma=0,3^\circ$. Pour les angles faisant intervenir un hydrogène $\sigma=3^\circ$, 2 hydrogènes $\sigma=6^\circ$. $\text{C}(6)-\text{C}(5)-\text{H}(5)=115,0$, $\text{C}(5)-\text{C}(6)-\text{H}(6)=114,5$, $\text{C}(8)-\text{C}(7)-\text{H}(7)=115,9$, $\text{C}(7)-\text{C}(8)-\text{H}(8)=131,1^\circ$.

O(9)–C(10)–O(11) les atomes O(10), C(8) et C(7) en sont distants de 0,02, 0,02 et 0,16 Å respectivement [Fig. 4(d)]. Le cycle est plié autour d'une ligne C(8)–O(11), l'angle dièdre étant de 169°. Ce résultat provient à la fois de la non-planéité du cyclobutane et de la proximité de l'oxygène O(11) et de l'azote N(1) (2,736 Å).

Les atomes d'hydrogène des deux groupes méthyl sont assez bien définis [sauf l'hydrogène H(33) dont la distance à C(3) est nettement trop faible]. Leur arrangement stérique se voit sur les projections de Newman de la Fig. 3.

Les déplacements thermiques des atomes du carbonate sont assez importants (voir Tableau 2). Alors que ces déplacements ne dépassent pas 0,20 Å en moyenne pour le diméthyluracile, les atomes formant le carbonate sont très agités: $\Delta\bar{u}$ atteint 0,38 et 0,48 Å pour les atomes C(10) et O(10) respectivement, le sens de ce déplacement étant parallèle à l'axe *c*, et situé dans le plan du cycle pentagonal [très net sur la Fig. 1(b)].

Edifice cristallin

L'édifice cristallin est représenté sur la Fig. 5(a) et (b). Les distances intermoléculaires les plus intéressantes sont rassemblées dans le Tableau 6. Il n'y a pas de liaison hydrogène N–H...O, les azotes étant méthylés. Cependant quelques distances courtes sont notées ci-dessous

| | |
|----------------|---------|
| O(2)···N(3): | 3,014 Å |
| O(10)···O(11): | 3,040 |
| O(4)···H(C7): | 3,033 |
| O(10)···H(C8): | 2,991 . |

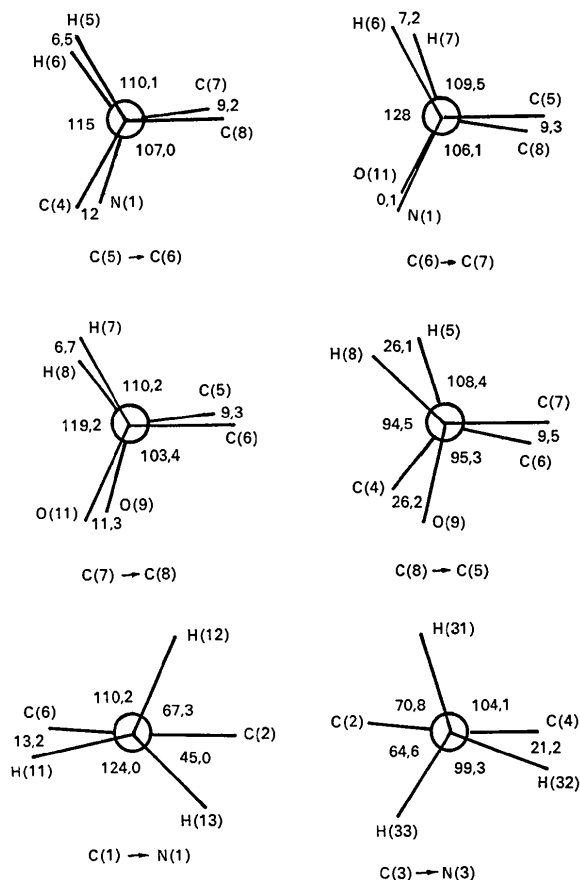


Fig. 3. Projections de Newman.

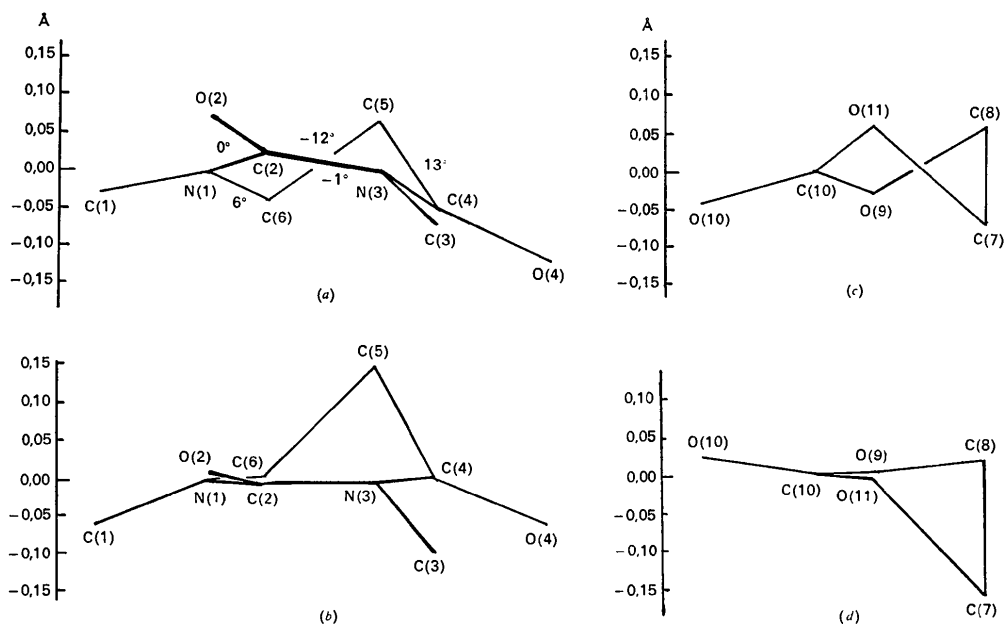


Fig. 4. (a) Distances des atomes du diméthyluracile au plan moyen. Les angles de torsion sont indiqués sur les liaisons. (b) Distances au plan N(1)–C(2)–N(3)–C(4)–C(6). (c) Plan moyen du carbonate. (d) Distances des atomes au plan O(9)–C(10)–O(11).

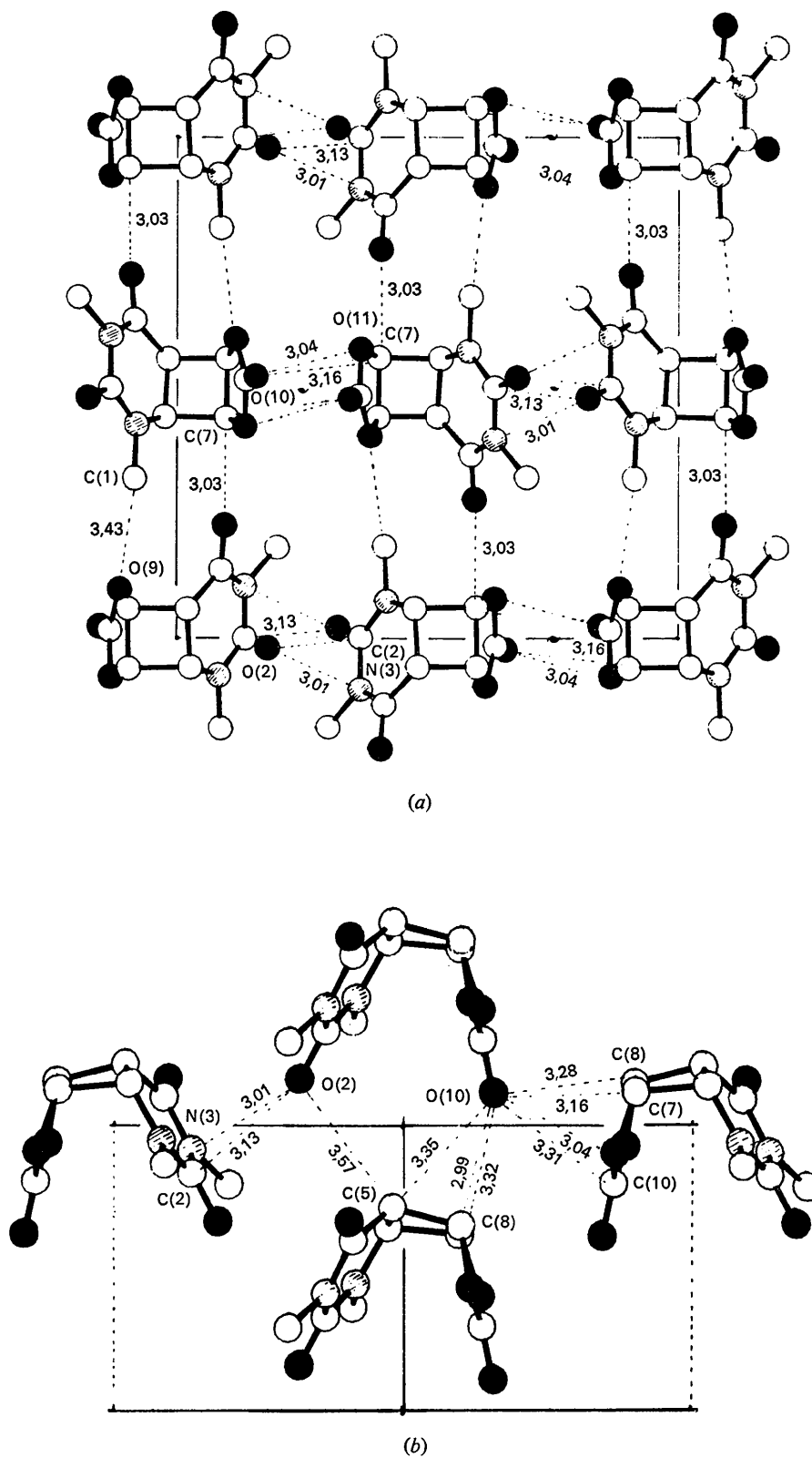


Fig.5. Projections de la maille cristalline. (a) Parallèlement à a, (b) parallèlement à c.

Tableau 5. Longueurs des liaisons

Le chiffre entre parenthèses indique la précision portant sur la troisième décimale.

| | N(1)-C(2) | C(2)-N(3) | N(3)-C(4) | C(4)-C(5) | C(5)-C(6) | C(6)-N(1) |
|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Ce travail | 1,337 (5) Å | 1,416 (5) Å | 1,353 (5) Å | 1,487 (5) Å | 1,537 (5) Å | 1,434 (5) Å |
| (a) | 1,336 | 1,390 | 1,360 | 1,498 | 1,540 | 1,441 |
| | 1,330 | 1,398 | 1,360 | 1,497 | 1,533 | 1,435 |
| (b) | 1,342 | 1,426 | 1,378 | 1,509 | 1,533 | 1,431 |
| | 1,342 | 1,406 | 1,377 | 1,503 | 1,529 | 1,449 |

(a) *syn-cis* Photomère d'uracile.(b) *syn-trans* Photomère de diméthylthymine.

Tableau 6. Distances intermoléculaires les plus courtes et distances intramoléculaires du carbonate au diméthyluracile

| | |
|------------------------------|------------|
| O(2)····N(3 ¹) | 3,014 Å |
| O(2)····C(2 ¹) | 3,127 |
| O(2)····C(4 ¹) | 3,331 |
| O(2)····C(3 ¹) | 3,431 |
| O(2)····C(5 ¹¹) | 3,567 |
| O(2)····O(2 ¹¹¹) | 3,595 |
| O(4)····C(7 ^{1v}) | 3,033 |
| O(4)····H(7 ^{1v}) | 2,478 |
| O(4)····C(6 ^{1v}) | 3,360 |
| O(4)····O(11 ^{1v}) | 3,664 |
| O(10)····C(8 ^v) | 2,991 |
| O(10)····H(8 ^v) | 2,472 |
| O(10)····C(7 ^v) | 3,316 |
| O(10)····H(7 ^v) | 2,907 |
| O(10)····C(5 ^v) | 3,355 |
| O(10)····H(5 ^v) | 2,963 |
| O(10)····C(7 ^{vi}) | 3,157 |
| O(10)····H(7 ^{vi}) | 2,908 |
| O(10)····C(8 ^{vi}) | 2,276 |
| O(10)····H(8 ^{vi}) | 3,173 |
| O(10)····O(9 ¹) | 3,455 |
| O(10)····O(11 ¹) | 3,040 |
| O(10)····C(10 ¹) | 3,312 |
| O(9)····C(1 ¹¹) | 3,429 |
| O(11)····N(1) | 2,736 (4) |
| O(11)····C(2) | 3,096 (6) |
| O(11)····H(11) | 2,983 (60) |
| O(11)····H(13) | 3,150 (60) |
| O(2)····O(11) | 4,296 (6) |
| O(2)····O(10) | 4,278 (6) |
| O(2)····H(12) | 2,752 (60) |
| O(2)····H(13) | 2,451 (60) |
| O(2)····H(31) | 2,872 (60) |
| O(2)····H(33) | 2,611 (60) |
| O(4)····O(9) | 3,400 (5) |
| O(4)····H(32) | 2,239 (60) |

Codifications des positions équivalentes:

| | | | |
|-----|--------------------|--------------------|--------------------|
| i | $-\frac{1}{2} + x$ | $\frac{1}{2} - y$ | $1 - z$ |
| ii | $-1 + x$ | y | z |
| iii | $\frac{1}{2} + x$ | y | $1 - z$ |
| iv | $\frac{1}{2} - x$ | y | $-\frac{1}{2} + z$ |
| v | $-1 + x$ | y | z |
| vi | $-\frac{1}{2} + x$ | $-\frac{1}{2} - y$ | $1 - z$ |
| vii | $\frac{1}{2} - x$ | y | $-\frac{1}{2} + z$ |

L'empilement des molécules se fait suivant des colonnes parallèles à l'axe *a*, l'emboîtement des molécules d'une maille à une autre est particulièrement visible sur la Fig. 5(b).

La position du cyclobutane est intéressante, comparée aux axes *b* et *c* de la maille.

En résumé, la structure de ce photodimère se rapproche énormément de celle des 'homodimères', formés par la condensation de deux uraciles; ici, le cyclobutane est cependant plus plan, et l'angle de torsion des 2 cycles moins important. Les longueurs des liaisons intracycliques du cyclobutane sont influencées par les différents substituants, et par la tension due au cycle pentagonal adjacent.

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

- pour les calculs préliminaires, le programme *PHOTO* (Riche, 1969),

- pour les calculs d'affinement: une modification de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962),

- pour les calculs de distances et angles, la série de programmes NRC (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966),

- pour le tracé des figures: *ORTEP* (Johnson, 1965),

- pour le calcul de la fonction des phases et la sélection des valeurs numériques les plus probables des symboles: le programme *DEVIN* (Riche, 1972).

L'auteur est très reconnaissant à MM Gero et Fourrey de lui avoir donné l'occasion d'étudier ce type de molécule et les remercie pour les fructueuses discussions qui eurent lieu au cours de ce travail.

Références

- ADMAN, E. & JENSEN, L. (1970). *Acta Cryst.* B26, 1326-1334.
- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic programs for the IBM 360 system. *World List of Crystallographic Computer Programs*, p. 52. Utrecht: Oosthoek.
- BEUGELMANS, R., FOURREY, J. L., GERO, S. D., LE GOFF, M. T., MERCIER, D. & RATOVELOMANANA, V. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 274, 882-884.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CAMERMAN, N. & CAMERMAN, A. (1968). *Science*, 160, 1451.
- CAMERMAN, N. & NYBURG, S. C. (1969). *Acta Cryst.* B25, 388-394.
- CAMERMAN, N., WEINBLUM, D., NYBURG, S. C. (1969). *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 982-986.

JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849–859.
 KARLE, J. & HAUPTMAN, A. (1956). *Acta Cryst.*, **9**, 635–651.
 RICHE, C. (1969). Diplôme d'Etudes Supérieures, Université de Paris.

RICHE, C. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **271**, 396–398.
 RICHE, C. (1972a). *DEVIN*. Programme pour la détermination des valeurs initiales des phases pour la résolution des structures cristallines, I.C.S.N., Rapport C1, 91-Gif s/Yvette. p. 72.
 RICHE, C. (1972). Thèse de Doctorat-ès-Sciences, A.O. du CNRS, no. 6513. p. 155.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 529

Structure Cristalline et Moléculaire de Deux Isomères d'un Alcaloïde Indolique: le Deséthyl-éburnamone

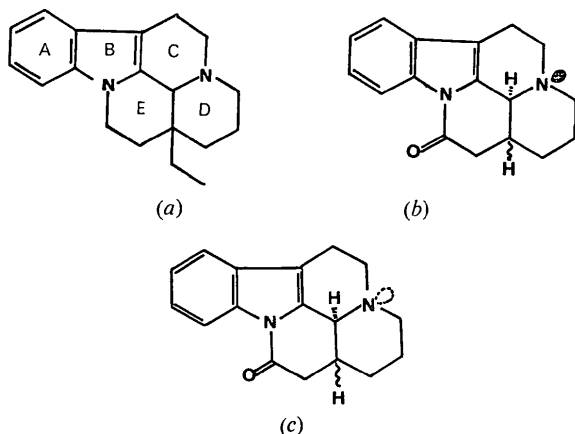
PAR M. CESARIO ET C. PASCARD-BILLY

Laboratoire de Cristallographie, Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91-Gif s/Yvette, France

(Reçu le 19 septembre 1972, accepté le 10 novembre 1972)

Two isomeric forms of desethyleburnamone, $C_{17}H_{18}N_2O$, have been studied by X-ray analysis with a view to determining the junction of the *D* and *E* rings. Both forms are monoclinic, $P2_1/c$, with cell dimensions: $a=11.531$, $b=8.80$, $c=14.438$ Å, $\beta=109.23^\circ$ (form I) $a=17.476$, $b=5.136$, $c=16.192$ Å, $\beta=118.68^\circ$ (form II). The structures were solved by the symbolic addition and phase function method and refined to final *R* values of 0.07 (form I) and 0.10 (form II). The molecular configurations of the two isomers are compared, and bond lengths are given with a standard deviation of 0.005 Å.

Dans le cadre des recherches sur les synthèses d'alcaloïdes indoliques de type éburnane [formule (a)], poursuivies à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif s/Yvette (Imbert, Thal, Husson & Potier, 1971) plusieurs dérivés ont été obtenus, correspondant aux formules (b) et (c).



Si la jonction des cycles *C* et *D* [*trans* pour le composé (b) et *cis* pour le composé (c)] était connue d'après les résultats des études à l'infra-rouge et à la r.m.n., (Imbert, 1972), par contre, la position du proton porté par le carbone 17 (dans notre numérotation) était incertaine. L'étude structurale aux rayons X a été entreprise sur les composés (b): *anti* et (c): *syn* pour établir la jonction des cycles *D* et *E*.

Partie expérimentale

Données cristallographiques

| Formule | Forme I (<i>anti</i>) $C_{17}H_{18}N_2O$ | Forme II (<i>syn</i>) $C_{17}H_{18}N_2O$ |
|------------------------------|---|---|
| Système | monoclinique | monoclinique |
| Groupe spatial | $P2_1/c$ | $P2_1/c$ |
| <i>a</i> | 11,531 ± 0,003 Å | 17,476 ± 0,014 Å |
| <i>b</i> | 8,800 ± 0,020 | 5,136 ± 0,004 |
| <i>c</i> | 14,438 ± 0,003 | 16,192 ± 0,020 |
| β | 109,23 ± 0,03° | 118,68 ± 0,14° |
| <i>V</i> | 1383 Å ³ | 1351 Å ³ |
| <i>d_m</i> | 1,278 | 1,293 |
| <i>d_c</i> | 1,28 | 1,30 |
| <i>Z</i> | 4 | 4 |
| <i>F</i> (000) | 568 | 568 |
| λ | Cu $K\alpha=1,5418$ Å | Cu $K\alpha=1,5418$ Å |
| Nbre réflexions enregistrées | 2782 | 2460 |
| Nbre réflexions inobservées | 850 | 520 |

L'enregistrement du réseau réciproque et la mesure des paramètres de la maille ont été effectués par voie photographique avec une chambre de Weissenberg Nonius.

On a mesuré les intensités avec un densitomètre manuel Huet et on leur a appliqué les corrections de Lorentz-polarization, de déformation et de dédoublement $K\alpha_1$, $K\alpha_2$.

Résolution des structures

Les structures ont été résolues par l'utilisation de la fonction des phases de Riche (1970, 1971) jointe à la