

- MARTINEZ-RIPOLL, M., HAASE, A. & BRAUER, G. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1715–1717.
- MARTINEZ-RIPOLL, M., HAASE, A. & BRAUER, G. (1974a). *Acta Cryst.* B30, 2004–2006.
- MARTINEZ-RIPOLL, M., HAASE, A. & BRAUER, G. (1974b). *Acta Cryst.* B30, 2003–2004.
- MÜLLER-BUSCHBAUM, H. & VON SCHNERING, H. G. (1965). *Z. anorg. allgem. Chem.* 340, 232–245.
- PAULING, L. (1929). *Z. Kristallogr.* A 69, 415–421.
- PAULING, L. (1947). *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 542–553.
- STEWART, J. M., KUNDELL, F. A. & BALDWIN, J. C. (1970). The X-RAY System of Crystallographic Programs. Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- WEIBKE, F. (1930). Thesis, Hannover, Germany.
- ZINTL, E. (1934). *Z. Elektrochem.* 40, 142.
- ZINTL, E. & HUSEMANN, E. (1933). *Z. phys. Chem.* B21, 138–155.

Acta Cryst. (1974). B30, 2009

Structure Cristalline et Moléculaire de l'Indazole

PAR A. ESCANDE ET J. LAPASSET

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Université de Montpellier II, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

(Reçu le 26 novembre 1973, accepté le 17 décembre 1973)

Indazole, $C_7N_2H_6$, crystallizes in space group $P2_1$ in a unit cell of dimensions $a=7.57$, $b=5.76$, $c=7.70$ Å, $\beta=119.47^\circ$, $Z=2$. 580 independent intensities were collected on an automatic diffractometer by a $\theta-2\theta$ scan method with Cu $K\alpha$ radiation. The structure was refined by full-matrix least-squares calculations to a conventional R of 0.075.

Nous avons entrepris sur la proposition de M Elguero du Laboratoire de M le Professeur Jacquier l'étude d'un groupe de trois produits comprenant le benzotriazole, le benzimidazole et l'indazole. Pour l'indazole, le problème à résoudre était de savoir à quel atome d'azote est lié l'hydrogène de l'hétérocycle.

Partie expérimentale

Le cristal était de forme parallélépipédique de dimensions $0,1 \times 0,1 \times 0,3$ mm allongée suivant l'axe b . Après les études préliminaires faites sur chambre de Weissenberg, nous avons fait une première détermination approximative des paramètres. Ensuite, l'utilisation d'un diffractomètre Enraf-Nonius nous a permis d'observer la loi d'extinction suivant $0k0$ (extinction pour $k=2n+1$), et de mesurer avec précision les angles de diffraction d'un grand nombre de réflexions à partir desquelles un affinement nous a donné une valeur plus précise des paramètres.

Nous avons obtenu pour la densité mesurée par la méthode de flottaison dans une solution d'IK une valeur de 1,32. Ceci imposait deux molécules par maille et une densité calculée indentique de 1,32. Deux groupes de symétrie étaient possibles, $P2_1$ (2 positions équivalentes par maille) ou $P2_1/m$ (4 positions équivalentes); pour ce dernier groupe il fallait donc que la molécule soit parfaitement plane et se trouve dans le plan de symétrie, l'examen de la fonction de Patterson nous a fait éliminer cette hypothèse.

Nous avons mesuré 557 réflexions non nulles sur diffractomètre automatique Enraf-Nonius à la température ambiante. Le rayonnement $K\alpha$ du cuivre a été

utilisé après réflexion sur un monochromateur de graphite.

Vu les faibles valeurs du coefficient d'absorption linéaire ($6,40 \text{ cm}^{-1}$) et des dimensions du cristal, nous avons pu négliger la correction d'absorption; seule a été effectuée la correction Lorentz-polarisation.

Les facteurs de diffusion atomique sont ceux de Doyle & Turner (1968) pour les atomes de carbone et d'azote et ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène.

Données cristallographiques

Formule: $C_7N_2H_6$
 Poids moléculaire 118,12
 Groupe de symétrie $P2_1$
 $a=7,57 \pm 0,006$ Å
 $b=5,76 \pm 0,005$
 $c=7,70 \pm 0,006$
 $\beta=119,5 \pm 0,1^\circ$
 $V=291$ Å³
 $Z=2$
 $d_{\text{obs}}=1,32 \text{ g cm}^{-3}$
 $d_{\text{cal}}=1,32$
 $\mu(\text{Cu } K\alpha)=6,40 \text{ cm}^{-1}$

Détermination de la structure

Nous avons d'abord déterminé le facteur d'agitation thermique global $B=2,59$ et le facteur de mise à l'échelle absolue $K=0,40$ par la méthode de Wilson (1942). A partir de ces valeurs, nous avons calculé les facteurs de structure normalisés E . La structure a été déterminée par les méthodes directes en utilisant le

système de programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Pour la détermination, nous avons seulement utilisé les 236 réflexions dont la valeur des facteurs normalisés E était supérieure à 0,9. La première carte de densité électronique a permis de déterminer la position de tous les atomes, excepté celles des hydrogènes. Au départ, nous avons supposé que tous les atomes ainsi déterminés étaient des carbones. Dans le groupe $P2_1$ l'origine étant sur un axe 2_1 à une cote arbitraire, nous avons bloqué la coordonnée y de l'atome C(9), ce qui revient à fixer la position de l'origine. En utilisant 950 réflexions, 3 cycles d'affinement portant exclusivement sur les coordonnées atomiques ont permis de passer de $R=0,34$ à $R=0,16$ avec $R = \frac{\sum |KF_o - |F_c||}{\sum |KF_o|}$. Nous sommes arrivés par la suite à $R=0,107$ en utilisant toutes les réflexions et en affinant en plus sur les facteurs de températures isotropes; les valeurs anormalement faibles de ces facteurs pour les atomes 2 et 1 (Fig. 1) montrent que ces deux positions correspondent, en réalité, aux atomes d'azote.

Il restait à déterminer la position des atomes d'hydrogène; les hydrogènes liés aux carbones C(4), C(5), C(6), et C(7) (Fig. 2) ont été placés *a priori* en fonction de la géométrie de la molécule (distance C-H 'Rayons X' de 1,00 Å). A ce stade de l'affinement, un calcul de longueurs de liaison a fait apparaître des valeurs de 1,27 Å pour la distance N(2)-C(3) et 1,37 Å pour N(1)-N(2). [Les valeurs finales sont respectivement 1,288 et 1,381 Å (Fig. 2)]. La valeur admise pour une double liaison N=C étant de 1,27 Å [voir par exemple Pauling (1967)]; la double liaison prévue dans le cycle semble localisée en N(2)-C(3) et par suite l'atome d'hydrogène doit être lié à N(1).

L'affinement a alors été poursuivi en attribuant aux atomes de carbone et d'azote une agitation thermique anisotrope. Le programme utilisé pour ce travail est une version modifiée de celui de Busing, Martin & Levy (1962). Ceci a conduit à une valeur finale $R=0,075$.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30324: 6 pp.). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Le Tableau 1 contient la liste des paramètres de position et d'agitation thermique ainsi que les écarts types associés. Les notations utilisées sont celles de la Fig. 4.

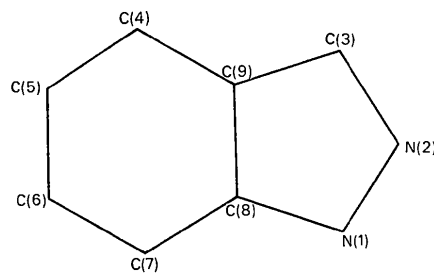


Fig. 1. Positions des atomes de carbone et d'azote dans la molécule d'indazole.

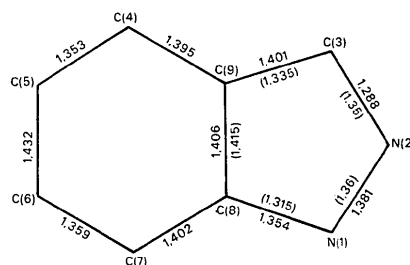


Fig. 2. Longueurs de liaison en Å. Les valeurs portées entre parenthèses sont celles trouvées par Ehrlich pour le pyrazole.

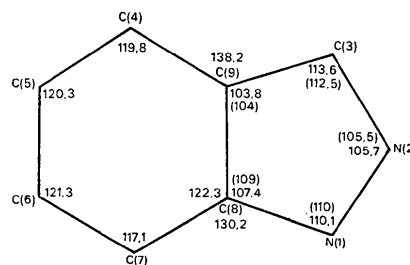


Fig. 3. Angles de valence (°). Les valeurs notées entre parenthèses sont celles trouvées par Ehrlich pour le pyrazole.

Tableau 1. Paramètres de positions et d'agitation thermique de l'indazole

Les écarts types portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses; le facteur d'agitation T est égal à: $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$ sauf pour les atomes d'hydrogène pour lesquels l'agitation thermique est prise isotrope: $T = \exp(-BS^2)$. Atomes non hydrogène: tous les paramètres sont multipliés par 10^4 .

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
N(1)	8956 (8)	2966 (15)	7969 (7)	186 (14)	168 (17)	127 (11)	-23 (14)	74 (11)	-8 (13)
N(2)	8453 (8)	995 (17)	8653 (8)	235 (14)	275 (23)	136 (13)	30 (18)	101 (11)	41 (16)
C(3)	7360 (9)	-245 (18)	7093 (9)	172 (16)	284 (27)	155 (16)	9 (20)	92 (14)	68 (20)
C(4)	6224 (9)	147 (16)	3305 (9)	141 (14)	205 (24)	157 (15)	-18 (15)	67 (12)	-3 (16)
C(5)	6439 (10)	1577 (19)	2026 (9)	174 (16)	272 (27)	137 (15)	23 (18)	78 (14)	-18 (18)
C(6)	7496 (10)	3739 (16)	2707 (10)	179 (16)	204 (22)	163 (16)	33 (17)	97 (13)	54 (17)
C(7)	8344 (9)	4396 (17)	4651 (10)	154 (15)	202 (24)	172 (16)	-17 (17)	90 (13)	21 (17)
C(8)	8175 (9)	2846 (17)	5966 (8)	120 (13)	151 (19)	101 (13)	-12 (13)	55 (11)	-2 (15)
C(9)	7107 (9)	738 (0)	5301 (9)	119 (13)	175 (20)	118 (13)	15 (15)	61 (11)	12 (16)

Tableau 1 (suite)

Tous les paramètres de position sont multipliés par 10^4 .

	x	y	z	B
H(11)	9220	4481	8529	2,6
H(31)	6707	-1875	7147	3,7
H(41)	5378	-1432	2774	2,7
H(51)	5815	1088	494	3,0
H(61)	7620	4861	1664	2,8
H(71)	9108	6026	5155	2,7

Résultats et discussion

Les longueurs de liaison et les angles entre liaisons ne comprenant pas d'atomes d'hydrogène sont portés respectivement sur les Figs. 2 et 3. La Fig. 4 donne la projection suivant *c* sur le plan *ab*. Pour chaque atome, nous avons calculé les valeurs des écarts quadratiques moyens suivant les 3 axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique les résultats figurent dans le

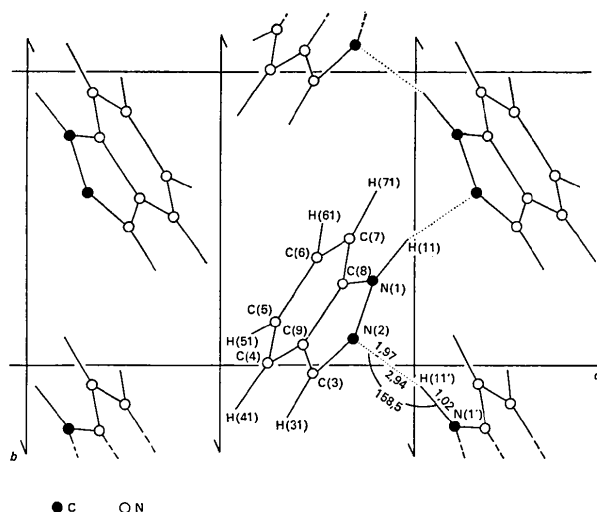
Fig. 4. Projection de la structure sur le plan *ab*. En pointillé liaison hydrogène.

Tableau 2. L'écart type maximum sur la position d'un atome est de 0,01 Å. Sur les angles, les écarts types maximum sont de 1°.

Nous avons comparé la géométrie de l'hétérocycle à celle du pyrazole telle qu'elle a été déterminée par Ehrlich (1960). Le pyrazole ayant deux molécules indépendantes nous avons porté entre parenthèses les valeurs moyennes des longueurs de liaison et des angles de valence sur les Figs. 2 et 3. Compte tenu des précisions de nos résultats, on peut en conclure que les angles de valence sont semblables alors qu'apparaît une nette différence pour les liaisons C(9)-C(3) et C(3)-N(2).

Un calcul de plan moyen comprenant tous les atomes à l'exclusion des atomes d'hydrogène a fait apparaître un écart important pour l'atome N(2). Nous avons alors refait le calcul en excluant l'atome N(2) et trouvé pour cet atome une distance de 0,066 Å au plan ainsi défini. L'angle dièdre du plan contenant le cycle benzénique et du plan défini par les atomes N(1), N(2), C(3) est de 4,4°. L'angle dièdre des plans moyens de 2 molécules se déduisant par le 2_1 est de 55,8°. Les résultats concernant ces calculs sont regroupés dans le Tableau 3. La disposition relative des molécules fait apparaître entre les atomes N(1'), H(11'), N(2) (Fig. 4) la possibilité d'une liaison hydrogène. En effet, la distance N(1'), N(2) est de 2,94 Å et rend possible l'existence d'une liaison hydrogène N-H...N (Hamilton & Ibers, 1968).

Les caractéristiques de la liaison sont notées sur la Fig. 4. Les molécules forment donc des chaînes le long de l'axe 2_1 passant par l'origine et les atomes N(1')H(11')N(2)N(1)H(11) etc. sont approximativement distribués sur une hélice ayant pour axe ce 2_1 . La droite H(11')N(2) étant nettement en dehors du plan de la molécule contenant l'atome N(2), il est intéressant de remarquer que l'écart de l'atome N(2) au plan de la molécule est justement du côté du plan où se trouve l'atome H(11'). Il semble donc que la déformation du cycle soit due à la présence de cette liaison hydrogène.

Tableau 2. Mouvement d'agitation thermique et orientation des ellipsoïdes d'agitation thermique

L'espace est rapporté à un trièdre orthonormé *OX, OY, OZ* tel que *OZ* est confondu avec *c* et *OY* avec *b*; le tableau donne, pour chaque atome, l'écart quadratique moyen $\sqrt{u^2}$ suivant les trois axes principaux de l'ellipsoïde et les cosinus directeurs de ces axes. Tous les paramètres sont multipliés par 10^3 .

N(1)	209	916	-281	-287	218	632	608	481
	163	364	881	299	C(6)	186	752	-331
	169	169	-379	910		157	187	722
	235	839	544	19		204	165	590
N(2)	213	512	-777	-366	C(7)	158	514	633
	159	184	-317	930		192	842	-501
	194	988	-156	-19		169	752	-630
C(3)	238	144	850	508	C(8)	153	659	708
	153	63	504	-861		150	22	318
	167	707	621	339		157	861	-474
C(4)	184	684	-477	-553	C(9)	178	506	832
	204	182	-622	761		160	45	-288
	191	929	-345	133				957
C(5)	224	369	869	-330				
	168	6	354	935				

Tableau 3. *Plans moyens*

Plan moyen 1 défini par N(1), C(3), C(4), C(5), C(6), C(7), C(8), C(9)
Equation du plan $0,873x - 0,457y + 0,167z = 3,367$

Atomes	N(2)	N(1)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)
Distances au plan en Å	0,066	0,029	0,011	-0,015	0,031	0,012	-0,025	-0,017	-0,027

Plan moyen 2 défini par N(1), N(2), C(3)
Equation du plan $0,844x - 0,454y + 0,110z = 3,138$

Plan moyen 3 défini par les atomes C(4), C(5), C(6), C(7), C(8), C(9)
Equation du plan $0,869x - 0,458y + 0,185z = 3,392$

Angle dièdre du plan N° 2 avec le plan N° 3: 4,4°

Nous remercions Monsieur Elguéro de nous avoir proposé le sujet de cette étude et pour l'intérêt qu'il a apporté aux résultats que nous avons obtenus.

Références

BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390-397.

EHRlich, H. W. W. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 946.

GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.

HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, pp. 14-16. New York: Benjamin.

PAULING, L. (1967). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 135. Ithaca: Cornell Univ. Press.

STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.

WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151-152.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 2012

The Crystal Structure of Disodium Deoxyguanosine-5'-phosphate Tetrahydrate

BY D. W. YOUNG, P. TOLLIN AND H. R. WILSON

Carnegie Laboratory of Physics, University of Dundee, Dundee, Scotland

(Received 6 April 1974; accepted 19 April 1974)

The crystal structure of disodium deoxyguanosine monophosphate tetrahydrate has been determined from data collected on a Siemens four-circle diffractometer. The crystals are monoclinic, space group $P2_1$, with $a = 5.556$, $b = 10.763$, $c = 15.774$ Å, $\beta = 97^\circ 55'$, $Z = 2$. The structure was solved by Patterson methods. The final R for 1196 reflexions is 0.037. The glycosidic torsion angle, defined by O(4')-C(1')-N(9)-C(4), is 236.9° . The sugar ring pucker relative to the least-squares plane through the five-atom sugar ring is O(4')-endo, C(4')-exo. The orientation of the C(5')-O(5') bond is *gauche* relative to the C(4')-O(4') bond and *trans* relative to the C(4')-C(3') bond. One of the Na ions has an octahedral coordination of six oxygen atoms whilst the other is five-coordinated in a distorted square-based pyramidal arrangement. Two of the phosphate oxygens are involved in Na coordination.

Introduction

The structure determination of disodium deoxyguanosine-5'-phosphate (Na_2GDRP) was undertaken as part of a series of structural studies of nucleosides and nucleotides. Structural studies of three of the four commonly occurring nucleotides found in DNA have already been made, namely thymidine-5'-phosphate (Trucblood, Horn & Luzzati, 1961), deoxycytidine-5'-phosphate (Viswamitra, Reddy, Lin & Sundaralingam, 1971) and deoxyadenosine-5'-phosphate (Reddy & Viswamitra, 1973). The structure determination of GDRP (Fig. 1)

completes the studies of the commonly occurring nucleotides in DNA. An account of the implications of the conformational parameters of GDRP has been given (Young, Tollin & Wilson, 1974).

Experimental

Crystals of disodium GDRP tetrahydrate ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_7\text{P} \cdot \text{Na}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), grown by slow evaporation from aqueous solutions, and as observed in the commercial preparation, were in the form of thin plates. Weissenberg and precession photographs established that