

## Structure Cristalline d'un Métabolite Fongique Original du Groupe des Epidithio-3,6 Dioxo-2,5 Pipérazines: l'Épicorazine A ( $C_{18}O_6N_2S_2H_{16} \cdot H_2O$ )

PAR GÉRARD DEFFIEUX, MICHEL GADRET ET JEAN MICHEL LEGER

Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie, ERA n° 626 CNRS, Université de Bordeaux II, 91 rue Leyteire, 33000 Bordeaux, France

ET ALAIN CARPY

Laboratoire de Cristallographie associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

(Reçu le 29 octobre 1976, accepté le 5 novembre 1976)

The crystal structure of epicorazine A has been solved by direct methods. Crystal data are: space group  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 11.35$  (3),  $b = 12.71$  (4),  $c = 13.03$  (7) Å. The full-matrix least-squares refinement of 333 atomic positional and thermal parameters, based on 1958 X-ray intensity data, gave a final  $R$  of 0.047.

### Introduction

L'épicorazine A est un métabolite original extrait d'un champignon du groupe des Adéломycètes, *Epicoccum nigrum* (Baute, Deffieux, Baute, Filleau & Neveu, 1976).

Ces auteurs en ont proposé la formule développée à partir des données obtenues: par spectroscopie de masse, par spectroscopie infra-rouge, et par spectroscopie RMN (Fig. 1).

Dans le but de confirmer ces résultats et de préciser la conformation de cette molécule, la détermination de la structure cristalline par diffraction des rayons X a été entreprise.

### Partie expérimentale

Des cristaux prismatiques incolores ont été obtenus par évaporation lente à partir d'un mélange éther-acétone-hexane à parties égales.

Les diagrammes de Bragg et de Weissenberg ont permis de déterminer le groupe de symétrie et les valeurs approchées des paramètres cristallins qui ont

été précisées lors des mesures sur diffractomètre automatique.

### Données cristallographiques

Système orthorhombique, groupe spatial  $P2_12_12_1$ ,  $a = 11,35$  (3),  $b = 12,71$  (4),  $c = 13,03$  (7) Å,  $V = 1881,79$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_m = 1,560$ ,  $d_c = 1,548$  g cm<sup>-3</sup>. Nombre de réflexions mesurées 2030, dont 1958 observées.

### Détermination de la structure

La structure a été résolue à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970). Le processus de convergence a été effectué avec 205  $E$  ( $E > 1,55$ ).

Des sections de Fourier en  $E$  effectuées à partir des phases données par la meilleure solution mettaient en évidence la totalité de la molécule. Après trois cycles d'affinement par moindres carrés en  $B$  isotrope ( $R = 0,13$ ), des sections différence de Cochran ont mis en évidence une molécule d'eau. Trois nouveaux cycles d'affinement en  $B$  isotrope ont ramené le facteur  $R$  à 0,095.

L'affinement a été poursuivi avec agitation thermique anisotrope, après trois cycles  $R = 0,062$ .

Des sections différence de Cochran ont mis en évidence tous les atomes d'hydrogène. Deux derniers cycles d'affinement avec agitation thermique anisotrope sur les atomes C, O, N et S, et isotrope sur les atomes d'hydrogène donnait un  $R$  final égal à 0,047.\*

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32289: 23 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

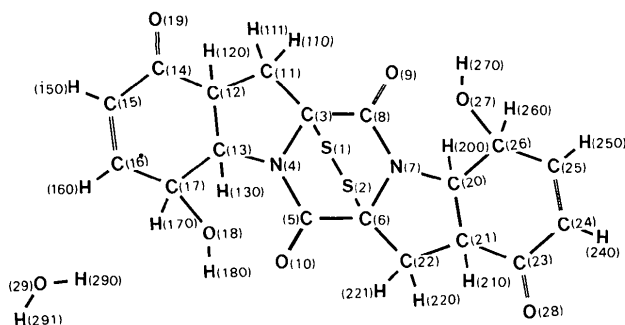


Fig. 1. Numérotation atomique.

## Résultats

Le Tableau 1 comporte les coordonnées atomiques, les coefficients d'agitation thermique anisotrope ( $\beta_{ij}$ ) multipliés par  $10^4$  et les coefficients d'agitation thermique isotrope pour les atomes d'hydrogène.

A partir de ces coordonnées, les distances et les angles interatomiques dans une même molécule ont été calculés (Tableaux 2 et 3).

Ces résultats conduisent aux remarques suivantes:

– La molécule possède une symétrie d'ordre 2 presque parfaite (l'axe binaire étant perpendiculaire à la liaison S–S).

– La longueur du pont disulfure S(1)–S(2) est égale à 2,083 Å; elle est comparable à la valeur moyenne trouvée par Leigh & Taylor (1976) dans les épidthio-3,6 dioxo-2,5 pipérazines.

Les valeurs des angles: C–C–S [C(8)–C(3)–S(1) =

104,27, C(5)–C(6)–S(2) = 102,38°, N–C–S [N(4)–C(3)–S(1) = 110,10, N(7)–C(6)–S(2) = 110,76°], et C–S–S [C(3)–S(1)–S(2) = 97,86, C(6)–S(2)–S(1) = 97,32°] sont également très voisines des valeurs proposées par Leigh & Taylor (1976).

La rigidité de la molécule est confortée par l'existence de deux chélates: O(9)···O(27) = 2,751, O(9)···H(270) = 2,015 Å, O(9)–H(270)–O(27) = 142,4°; et O(10)···O(18) = 2,687, O(10)···H(180) = 1,837 Å, O(10)–H(180)–O(8) = 152,5°. Les atomes d'hydrogène H(120), H(130) de même que les atomes H(200), H(210) sont en position *trans*.

Le programme de Schomaker, Waser, Marsh & Bergman (1959) a permis de calculer plusieurs plans moyens regroupés dans le Tableau 4. L'examen de ce tableau conduit à de nouvelles remarques:

– Les positions des atomes de carbone C(5) et C(8), par rapport au plan moyen 1, montrent que le cycle

Tableau 1. Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et paramètres d'agitation thermique

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>11</sub>	<i>B</i> <sub>22</sub>	<i>B</i> <sub>33</sub>	<i>B</i> <sub>12</sub>	<i>B</i> <sub>13</sub>	<i>B</i> <sub>23</sub>
S(1)	2051 (1)	3232 (1)	4921 (1)	72 (1)	41 (0)	34 (0)	–5 (1)	–13 (1)	–7 (1)
S(2)	775 (1)	2699 (1)	5945 (1)	54 (1)	49 (0)	50 (0)	–14 (1)	–23 (1)	5 (1)
C(3)	3147 (3)	3712 (2)	5888 (2)	51 (2)	35 (2)	37 (2)	6 (3)	1 (3)	–9 (3)
N(4)	2566 (2)	4360 (2)	6650 (2)	51 (2)	30 (1)	36 (1)	1 (3)	3 (3)	–5 (2)
C(5)	1827 (3)	3915 (2)	7321 (2)	56 (2)	39 (2)	35 (2)	12 (3)	–4 (3)	2 (3)
C(6)	1703 (3)	2734 (2)	7123 (2)	50 (2)	38 (2)	41 (2)	4 (3)	9 (3)	–1 (3)
N(7)	2832 (2)	2227 (2)	6943 (2)	50 (2)	34 (1)	43 (1)	12 (3)	–2 (3)	7 (2)
C(8)	3641 (3)	2708 (2)	6366 (2)	56 (2)	35 (2)	36 (2)	13 (3)	2 (3)	–2 (3)
O(9)	4644 (2)	2393 (2)	6202 (2)	55 (2)	50 (1)	62 (2)	28 (3)	21 (3)	15 (3)
O(10)	1256 (2)	4374 (2)	7992 (2)	74 (2)	51 (1)	46 (1)	8 (3)	40 (3)	–13 (2)
C(11)	4049 (3)	4442 (2)	5386 (2)	61 (2)	40 (2)	41 (2)	8 (4)	15 (4)	7 (3)
C(12)	3453 (3)	5513 (2)	5496 (2)	50 (2)	37 (2)	41 (2)	5 (3)	–9 (3)	4 (3)
C(13)	2897 (3)	5484 (2)	6570 (2)	54 (2)	31 (1)	37 (2)	5 (3)	–11 (3)	–5 (3)
C(14)	4132 (3)	6520 (3)	5447 (2)	68 (3)	44 (2)	46 (2)	–18 (4)	–18 (4)	9 (3)
C(15)	3414 (3)	7446 (3)	5765 (3)	83 (3)	40 (2)	68 (2)	–14 (4)	–23 (5)	11 (4)
C(16)	2411 (3)	7329 (3)	6270 (3)	85 (3)	37 (2)	60 (2)	13 (4)	–28 (4)	–1 (3)
C(17)	1916 (3)	6286 (2)	6622 (2)	61 (2)	38 (2)	45 (2)	11 (4)	–3 (4)	–6 (3)
O(18)	1491 (3)	6446 (2)	7642 (2)	93 (2)	55 (2)	52 (1)	40 (3)	14 (3)	–25 (3)
O(19)	5162 (2)	6600 (2)	5188 (2)	72 (2)	61 (2)	76 (2)	–28 (3)	13 (3)	19 (3)
C(20)	2955 (3)	1268 (2)	7566 (2)	65 (2)	37 (2)	35 (2)	–8 (4)	–21 (4)	9 (3)
C(21)	1669 (3)	1038 (3)	7832 (2)	72 (3)	43 (2)	40 (2)	–17 (4)	0 (4)	9 (3)
C(22)	1149 (3)	2119 (3)	8000 (3)	70 (3)	49 (2)	52 (2)	3 (4)	31 (4)	18 (4)
C(23)	1637 (4)	236 (3)	8704 (3)	107 (4)	42 (2)	51 (2)	–31 (4)	–5 (5)	14 (3)
C(24)	2463 (5)	–625 (3)	8539 (3)	138 (5)	41 (2)	59 (2)	–29 (5)	–12 (6)	23 (4)
C(25)	3291 (4)	–601 (3)	7803 (3)	106 (4)	37 (2)	62 (2)	17 (4)	–39 (5)	7 (4)
C(26)	3493 (3)	296 (2)	7071 (3)	68 (3)	42 (2)	45 (2)	10 (4)	–17 (4)	–3 (3)
O(27)	4733 (2)	356 (2)	6908 (2)	73 (2)	53 (2)	75 (2)	41 (3)	–19 (3)	9 (3)
O(28)	983 (4)	323 (2)	9437 (2)	166 (4)	61 (2)	67 (2)	–38 (5)	72 (5)	20 (3)
O(29)	3805 (3)	3571 (3)	8817 (3)	83 (2)	79 (2)	93 (2)	–11 (4)	–30 (4)	10 (4)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(110)	4786 (38)	4439 (33)	5789 (34)	4,6	H(210)	1263 (44)	703 (40)	7241 (36)	5,3
H(111)	4199 (41)	4259 (37)	4617 (33)	5,0	H(220)	314 (38)	2110 (35)	7919 (32)	4,6
H(120)	2825 (41)	5623 (33)	5010 (29)	4,1	H(221)	1387 (40)	2426 (33)	8676 (31)	3,9
H(130)	3438 (37)	5645 (34)	7108 (31)	3,7	H(240)	2421 (51)	–1245 (41)	8956 (38)	5,8
H(150)	3716 (36)	8169 (31)	5642 (31)	3,8	H(250)	3843 (44)	–1181 (41)	7761 (37)	5,0
H(160)	1967 (41)	7962 (40)	6427 (34)	5,5	H(260)	3101 (40)	188 (36)	6372 (34)	4,4
H(170)	1268 (43)	6038 (37)	6200 (33)	4,8	H(270)	4927 (40)	831 (37)	6514 (38)	5,4
H(180)	1357 (45)	5816 (39)	7969 (37)	5,8	H(291)	4213 (43)	4250 (39)	8829 (33)	5,9
H(200)	3418 (32)	1439 (27)	8124 (27)	2,7	H(290)	4123 (41)	3095 (38)	9307 (36)	4,8

central a la configuration bateau. Les atomes S(1), S(2), C(3), C(6) sont contenus dans le plan 6.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

S(1)—S(2)	2,083 (1)	C(12)—C(14)	1,496 (4)
S(1)—C(3)	1,873 (3)	C(14)—C(15)	1,491 (5)
S(2)—C(6)	1,863 (3)	C(15)—C(16)	1,323 (5)
C(3)—N(4)	1,450 (4)	C(16)—C(17)	1,512 (5)
N(4)—C(5)	1,337 (4)	C(17)—C(13)	1,511 (4)
C(5)—C(6)	1,529 (4)	C(17)—O(18)	1,429 (4)
C(6)—N(7)	1,455 (4)	C(14)—O(19)	1,221 (4)
N(7)—C(8)	1,335 (4)	C(15)—H(150)	0,994 (40)
C(8)—C(3)	1,526 (4)	C(16)—H(160)	0,972 (49)
N(7)—C(20)	1,471 (4)	C(24)—H(240)	0,947 (48)
C(20)—C(21)	1,529 (5)	C(25)—H(250)	0,957 (49)
C(21)—C(22)	1,512 (5)	C(17)—H(170)	0,971 (47)
C(22)—C(6)	1,522 (5)	C(13)—H(130)	0,955 (41)
C(20)—C(26)	1,523 (4)	C(22)—H(220)	0,954 (43)
C(26)—C(25)	1,504 (5)	C(22)—H(221)	0,993 (38)
C(25)—C(24)	1,344 (6)	C(21)—H(210)	0,993 (49)
C(24)—C(23)	1,458 (6)	C(26)—H(260)	1,024 (41)
C(23)—C(21)	1,527 (5)	C(20)—H(200)	0,923 (36)
C(26)—O(27)	1,425 (4)	C(11)—H(110)	0,988 (44)
C(23)—O(28)	1,215 (5)	C(11)—H(111)	1,044 (43)
C(3)—C(11)	1,529 (4)	C(12)—H(120)	0,964 (43)
C(11)—C(12)	1,527 (4)	O(18)—H(180)	0,920 (49)
C(12)—C(13)	1,536 (4)	O(27)—H(270)	0,837 (49)
C(13)—N(4)	1,481 (4)	O(29)—H(290)	0,964 (46)
C(5)—O(10)	1,235 (4)	O(29)—H(291)	0,985 (53)
C(8)—O(9)	1,227 (4)		

— L'angle dièdre formé par les plans moyens 2 et 3 est de 133,2°.

— L'écart au plan 4 des atomes C(12) et C(16) ainsi que l'écart au plan 5 des atomes C(21) et C(25), montrent que les deux cycles terminaux ont la configuration chaise.

### Cohésion cristalline

La structure est caractérisée par des couches moléculaires parallèles au plan (100) (Figs. 2 et 3).

L'assemblage moléculaire au sein de ces couches est réalisé par l'établissement de plusieurs contacts de type van der Waals entre molécules (i) et (iv), (i) et (v), (i) et (vi) (Tableau 5).

Ces couches moléculaires sont réunies par deux sortes de liaisons: contacts d'un type particulier (S...O) [O(9<sup>i</sup>)—S(1<sup>iii</sup>) = 3,200, O(9<sup>i</sup>)—S(2<sup>iii</sup>) = 3,081 Å]; et contacts de type van der Waals entre les molécules (i) et (ii), et (i) et (vii) (Tableau 5).

A ces liaisons propres à la molécule, il convient d'ajouter deux liaisons hydrogène faisant intervenir la molécule d'eau: O(27<sup>i</sup>)—O(29<sup>iii</sup>) = 2,967, O(27<sup>i</sup>)...H(291<sup>iii</sup>) = 2,068 Å, O(27<sup>i</sup>)—H(291<sup>iii</sup>)—O(29<sup>iii</sup>) = 149,3°; et O(29<sup>i</sup>)—O(19<sup>ii</sup>) = 3,055, O(19<sup>ii</sup>)...H(290<sup>i</sup>) = 2,158 Å, O(29<sup>i</sup>)—H(290<sup>i</sup>)—O(19<sup>ii</sup>) = 154,3°.

Tableau 3. Angles interatomiques (°)

C(3)—S(1)—S(2)	97,86 (1)	C(21)—C(22)—C(6)	101,41 (2)	H(240)—C(24)—C(23)	121,1 (2)
S(1)—S(2)—C(6)	97,32 (1)	C(26)—C(20)—N(7)	118,45 (2)	H(250)—C(25)—C(24)	118,9 (2)
S(2)—C(6)—C(5)	102,38 (1)	C(23)—C(21)—C(22)	119,33 (2)	H(250)—C(25)—C(26)	115,6 (2)
S(2)—C(6)—N(7)	110,76 (1)	C(21)—C(20)—C(26)	108,88 (2)	H(170)—C(17)—O(18)	108,5 (2)
S(2)—C(6)—C(22)	111,95 (1)	C(20)—C(26)—C(25)	106,60 (2)	H(170)—C(17)—C(16)	113,2 (2)
S(1)—C(3)—C(8)	104,27 (1)	C(20)—C(26)—O(27)	114,57 (2)	H(170)—C(17)—C(13)	108,3 (2)
S(1)—C(3)—C(11)	110,75 (1)	C(25)—C(26)—O(27)	106,63 (2)	H(130)—C(13)—C(17)	107,3 (2)
S(1)—C(3)—N(4)	110,11 (1)	C(16)—C(25)—C(24)	125,24 (2)	H(130)—C(13)—N(4)	108,5 (2)
C(8)—C(3)—N(4)	111,27 (1)	C(25)—C(24)—C(23)	122,53 (3)	H(130)—C(13)—C(12)	113,5 (2)
C(3)—N(4)—C(5)	119,52 (1)	C(24)—C(23)—C(21)	112,13 (2)	H(220)—C(22)—C(6)	109,4 (2)
N(4)—C(5)—C(6)	111,30 (2)	C(24)—C(23)—O(28)	125,27 (3)	H(220)—C(22)—H(221)	112,9 (2)
C(5)—C(6)—N(7)	112,42 (1)	C(21)—C(23)—O(28)	122,60 (2)	H(220)—C(22)—C(21)	111,1 (2)
C(6)—N(7)—C(8)	119,57 (2)	N(4)—C(13)—C(17)	117,40 (2)	H(210)—C(21)—C(22)	108,6 (2)
N(7)—C(8)—C(3)	111,16 (2)	C(17)—C(13)—C(12)	109,09 (2)	H(210)—C(21)—C(20)	110,4 (2)
N(7)—C(8)—O(9)	125,97 (2)	C(11)—C(12)—C(14)	122,06 (2)	H(210)—C(21)—C(23)	106,3 (2)
O(9)—C(8)—C(3)	122,84 (2)	C(13)—C(12)—C(14)	105,75 (2)	H(260)—C(26)—C(20)	109,0 (1)
C(6)—C(5)—O(10)	122,32 (2)	C(12)—C(14)—O(19)	125,23 (2)	H(260)—C(26)—O(27)	106,3 (1)
N(4)—C(5)—O(10)	126,30 (2)	O(19)—C(14)—C(15)	122,33 (2)	H(260)—C(26)—C(25)	113,7 (1)
C(5)—N(4)—C(13)	127,85 (2)	C(12)—C(14)—C(15)	112,44 (2)	H(200)—C(20)—C(26)	107,2 (1)
C(8)—C(3)—C(11)	115,90 (2)	C(15)—C(15)—C(16)	121,36 (2)	H(200)—C(20)—N(7)	107,1 (1)
C(11)—C(3)—N(4)	104,62 (1)	C(15)—C(16)—C(17)	124,72 (2)	H(200)—C(20)—C(21)	114,2 (1)
C(3)—N(4)—C(13)	112,63 (1)	C(16)—C(17)—C(13)	107,69 (2)	H(110)—C(11)—C(3)	109,6 (2)
N(4)—C(13)—C(12)	101,04 (1)	C(16)—C(17)—O(18)	106,41 (2)	H(110)—C(11)—H(111)	111,8 (2)
C(13)—C(12)—C(11)	104,25 (1)	C(13)—C(17)—O(18)	112,70 (2)	H(110)—C(11)—C(12)	109,2 (2)
C(12)—C(11)—C(3)	101,84 (2)	H(120)—C(12)—C(13)	107,4 (2)	H(111)—C(11)—C(3)	112,6 (2)
N(7)—C(6)—C(22)	104,91 (2)	C(13)—C(17)—O(18)	112,7 (2)	H(111)—C(11)—C(12)	111,1 (2)
C(22)—C(6)—C(5)	114,61 (2)	H(150)—C(15)—C(16)	118,7 (1)	H(120)—C(12)—C(11)	113,2 (2)
C(8)—N(7)—C(20)	128,76 (2)	H(150)—C(15)—C(14)	119,7 (1)	H(120)—C(12)—C(14)	103,2 (2)
C(20)—N(7)—C(6)	111,19 (1)	H(160)—C(16)—C(15)	117,2 (2)	C(17)—O(18)—H(180)	111,2 (2)
N(7)—C(20)—C(21)	101,19 (1)	H(160)—C(16)—C(17)	118,0 (2)	C(26)—O(27)—H(270)	110,4 (2)
C(20)—C(21)—C(22)	103,37 (2)	H(240)—C(24)—C(25)	116,3 (2)	H(290)—O(29)—H(291)	111,2 (3)



**Conclusion**

La détermination de cette structure par diffraction des rayons X vient confirmer l'hypothèse avancée par Baute *et al.* (1976). De plus elle a permis de préciser la configuration spatiale de la molécule, en particulier les positions respectives des hydrogènes H(120), H(130), H(200) et H(210).

**Références**

- BAUTE, R., DEFFIEUX, G., BAUTE, M.-A., FILLEAU, M.-J. & NEVEU, A. (1976). *Tetrahedron Lett.* **44**, 3943–3944.  
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.  
 LEIGH, C. & TAYLOR, A. (1976). *Advanc. Chem. Ser.* **149**, 228–275.  
 SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600–604.

*Acta Cryst.* (1977). **B33**, 1478–1481

## Structure Cristalline du Méthanesulfonate de Calcium, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

PAR FRANÇOIS CHARBONNIER

*Laboratoire de Synthèse Minérale, Université Claude Bernard, Lyon I, France*

ET RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

*Laboratoire de Chimie Analytique-II, Université Claude Bernard, Lyon I, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69621-Villeurbanne, France*

(Reçu le 27 octobre 1976, accepté le 5 novembre 1976)

Crystals of calcium methanesulphonate,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ , are orthorhombic, space group *Pbca*, with  $a = 17.323$  (2),  $b = 10.129$  (1),  $c = 9.220$  (2) Å and  $Z = 8$ . The Mo  $K\alpha$  intensities were collected on a four-circle Nonius CAD-4 diffractometer and the structure was determined by means of the symbolic addition procedure. The anisotropic full-matrix least-squares method was used: the final  $R$  was 0.031 for the 1899 measured reflexions. Each Ca atom is surrounded by an octahedral arrangement of six O atoms belonging to six different methanesulphonato groups. Thus each O atom of one methanesulphonato group is bound to a different Ca atom. In the octahedron the Ca–O bond lengths are between 2.285 (4) and 2.339 (4) Å.

**Introduction**

Le groupement méthanesulfonate,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ , possède trois atomes d'oxygène qu'on peut supposer être capables de participer à des liaisons de coordination dans les composés avec les métaux à l'état cristallisé. Dans la structure du complexe formé avec le cuivre(II),  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ , un seul atome d'oxygène de chaque groupement méthanesulfonate est coordonné au métal, la base de l'entourage octaédrique étant formé par les molécules d'eau (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1975a). Dans le cas de composés anhydres comme  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  et  $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ , on peut s'attendre à ce que les atomes d'oxygène des groupements méthanesulfonate assurent une participation plus nombreuse à la coordination du métal. Les résultats obtenus au cours de la détermination de la structure du méthanesulfonate d'argent (à paraître) justifient cette hypothèse. La structure du méthanesulfonate de calcium exposée dans le présent mémoire la vérifie aussi pleinement.

**Résultats expérimentaux**

La méthode d'obtention du composé et l'indexation du cliché de poudre ont été publiées précédemment (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1975b). Les clichés obtenus au moyen de chambres de Weissenberg et de précession révèlent la symétrie orthorhombique et l'extinction systématique des ordres  $0kl$  pour  $k = 2n + 1$ ,  $h0l$  pour  $l = 2n + 1$  et  $hk0$  pour  $h = 2n + 1$  détermine l'appartenance au groupe *Pbca*. Les paramètres habituels ont pour valeur:  $a = 17,323$  (2),  $b = 10,129$  (1),  $c = 9,220$  (2) Å,  $V = 1617,8$  Å<sup>3</sup>;  $M_r = 230,27$ ,  $D_m = 1,88$ ,  $D_c = 1,92$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 8$ ;  $F(000) = 994$ ;  $\mu = 12,4$  cm<sup>-1</sup> pour  $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$ . L'affinement des paramètres cristallins sur diffractomètre CAD-4 Nonius (Centre de Diffractométrie de l'Université Claude Bernard) confirme les valeurs obtenues à partir du cliché de poudre. Les intensités de 1899 réflexions indépendantes, répondant aux critères classiques de validité, ont été mesurées sur ce même appareil à partir d'un cristal taillé en parallélépipède (0,21 × 0,26 × 0,28 mm). Les correc-