

Table 8. Comparison of the torsion angle χ and the ribose conformation in different syn-pyrimidine nucleosides

Molecule	For angle definitions see Table 6.						Sugar pucker	References
	χ	ν_0	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4		
Title compound								
Molecule A	72.1°	-22.7°	36.7	-36.2°	24.6°	-1.4°	C(2')-endo	This work
Molecule B	60.8	-30.1	39.7	-34.0	18.2	7.2	C(2')-endo	
6-Methyluridine								
Molecule A	69.6	-25.8	36.9	-33.0	19.7	-3.6	C(2')-endo	Suck & Saenger (1972)
Molecule B	69.4	-18.6	34.3	-35.8	26.4	-5.2	C(2')-endo	
4-Thiouridine	92.4	-11.3	-14.9	33.1	-40.6	33.3	C(3')-endo, C(4')-exo	Saenger & Scheit (1970)
3',5'-Diacetyl-2'-deoxy-2'-fluorouridine	68.5	-12.1	-10.3	27.0	-34.5	29.7	C(3')-endo, C(4')-exo	
Cytidine-2',3'-cyclophosphate								
Molecule A	62.9	-33.2	16.1	5.5	-24.4	36.0	O(1')-endo	Coulter (1973)
Molecule B	74.5	1.9	-0.7	-0.7	1.8	-2.3	Planar	

columns of predominantly hydrophobic character are embedded into more hydrophilic zones built up by the ribose residues. These are linked by hydrogen bonds which also involve O(2), O(4) and the N(3)-H group of the lumazine heterocycles but not the pyrazine N(5) and N(8) atoms (Table 7).

References

- ARNDT, U. W. & WILLIS, B. T. M. (1966). *Single-Crystal Diffractometry*, p. 286. Cambridge Univ. Press.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1972). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COULTER, C. L. (1973). *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 570-575.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, pp. 201-209. Birmingham: Kynoch Press.
- MAIN, P., GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1970). *MULTAN, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Noncentrosymmetric Crystal Structures*, Univs. of York/Louvain.
- NORRESTAM, R., STENSLAND, B. & SÖDERBERG, E. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 659-666.
- RITZMANN, G., HARZER, K. & PFLEIDERER, W. (1971). *Angew. Chem.* **83**, 975-976.
- SAENGER, W., RITZMANN, G. & PFLEIDERER, W. (1972). *Eur. J. Biochem.* **29**, 440-443.
- SAENGER, W. & SCHEIT, K. H. (1970). *J. Mol. Biol.* **50**, 153-169.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, p. 457. London: Macmillan.
- SUCK, D. & SAENGER, W. (1972). *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 6520-6526.
- SUCK, D., SAENGER, W., MAIN, P., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J.-P. (1974). *Biochim. Biophys. Acta*, **361**, 257-265.
- VOET, D. & RICH, A. (1970). *Progr. Nucleic Acid Res. Mol. Biol.* **10**, 183-285.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2993-2996

Structure Cristalline du Bis-thioacétate de Nickel β Picoline (1:2) Forme α

PAR M. M. BOREL ET M. LEDÉSERT

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide LA 251, Laboratoire de Chimie Minérale B, Laboratoire de Cristallographie Minérale, UER des Sciences, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 11 mars 1977, accepté le 18 mars 1977)

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (α phase) is triclinic, space group $P\bar{1}$, with two molecules in a unit cell of dimensions $a = 8.596$ (2), $b = 14.337$ (2), $c = 8.279$ (3) Å, $\alpha = 92.54$ (2), $\beta = 114.04$ (2), $\gamma = 87.95$ (1)°. The structure was solved by the heavy-atom method from 4330 intensities collected with an automatic diffractometer. The final R is 0.032. The coordination of the Ni^{2+} ion is six. The O and N atoms are *cis*, while S atoms are *trans*.

Dans le cadre d'une étude thermo-chimique et structurale des thioacétates métalliques (Bernard, Borel & Ledésert, 1973; Borel & Ledésert, 1975), nous avons déterminé la structure du thioacétate de nickel solvato-

par la pyridine (Borel, Geffrouais & Ledésert, 1976), et la β et la γ picoline (formes b) (Borel, Geffrouais & Ledésert, 1977a,b).

L'intérêt des résultats réside surtout dans la dis-

position des coordinats autour du nickel: les deux molécules d'ammine sont toujours en position *cis*, alors que les groupements thioacétates se disposent de deux façons différentes: les deux oxygènes et les deux soufres en position *cis* avec la β picoline; les deux oxygènes en position *cis* et les deux soufres en position *trans* avec la pyridine et la γ picoline.

Les diagrammes de poudre ont mis en évidence deux formes cristallines (*a* et *b*) pour les complexes avec la β et la γ picoline (Geffrouais, 1976). Nous pouvons envisager pour les formes *a* et *b* de ces composés deux hypothèses, soit une différence dans la disposition des coordinats autour du nickel soit juste une différence d'empilement. Il a donc semblé intéressant d'entreprendre la détermination des structures des formes *a* en commençant par $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2\beta$ picoline.

Partie expérimentale

Les paramètres cristallins de la forme *a* triclinique ont été précisés à l'aide d'un diffractomètre automatique. Les données cristallographiques sont rassemblées dans le Tableau 1.

Les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles allongées suivant *c*. Ils sont limités par les formes: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{110\}$, $\{\bar{1}\bar{1}0\}$, $\{001\}$, $\{011\}$, $\{0\bar{1}\bar{1}\}$, $\{0\bar{2}1\}$, $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ et $\{\bar{1}01\}$.

Les cristaux instables à l'air ont été enfermés dans des tubes en verre de Lindemann.

Les intensités diffractées ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) fourni par un monochromateur à lame de graphite. Aucune variation significative des intensités des trois réflexions de référence n'a été observée au cours des mesures qui ont été effectuées dans un domaine angulaire s'étendant jusqu'à 32° (θ). Les réflexions ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation; nous n'avons pas fait de correction d'absorption ($\mu r = 0,3$). Sur 5824 réflexions, seules 4330 satisfaisant au test $I > 3\sigma(I)$ ont été utilisées pour résoudre et affiner la structure.

La position du nickel a été déduite de l'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Les atomes autres que les hydrogènes ont été localisés par la

Tableau 1. Données cristallographiques

$a = 8,596$ (2) \AA	$V = 931 \text{ \AA}^3$
$b = 14,337$ (2)	$d_m = 1,40$ (2) g cm^{-3}
$c = 8,279$ (3)	$d_c = 1,41$
$\alpha = 92,54$ (2) $^\circ$	$Z = 2$
$\beta = 114,04$ (2)	Groupe spatial $P1$
$\gamma = 87,95$ (1)	

Tableau 2. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$, sauf pour $\text{H} \times 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ni	-988,4 (4)	2514,1 (2)	1231,8 (4)
S(1)	-1777,1 (10)	2398,3 (5)	-1960,6 (9)
S(2)	926,6 (9)	2916,0 (6)	4297,0 (9)
O(1)	-465 (2)	3753 (1)	236 (2)
O(2)	1547 (2)	2054 (1)	1851 (2)
N(1)	-3238 (3)	3111 (2)	1123 (3)
N(2)	-1627 (3)	1211 (2)	1708 (3)
C(1)	-966 (3)	3484 (2)	-1346 (4)
C(2)	-828 (5)	4127 (2)	-2675 (4)
C(3)	2209 (3)	2388 (2)	3391 (4)
C(4)	4089 (4)	2321 (3)	4422 (5)
C(5)	-3239 (3)	3939 (2)	1949 (3)
C(6)	-4691 (4)	4390 (2)	1916 (4)
C(7)	-6225 (4)	3964 (2)	977 (4)
C(8)	-6249 (4)	3116 (2)	118 (5)
C(9)	-4744 (3)	2713 (2)	213 (4)
C(10)	-4567 (4)	5319 (2)	2874 (4)
C(11)	-1692 (4)	474 (2)	628 (4)
C(12)	-1995 (5)	-415 (2)	973 (5)
C(13)	-2264 (5)	-555 (2)	2474 (5)
C(14)	-2228 (4)	196 (2)	3604 (4)
C(15)	-1907 (3)	1062 (2)	3156 (4)
C(16)	-2493 (5)	84 (2)	5270 (5)
H1(C2)	-81 (5)	483 (3)	-241 (5)
H2(C2)	20 (5)	398 (3)	-281 (5)
H3(C2)	-208 (6)	419 (3)	-372 (6)
H1(C4)	458 (5)	189 (3)	391 (6)
H2(C4)	449 (6)	208 (3)	558 (6)
H3(C4)	458 (5)	284 (3)	446 (6)
H(C5)	-216 (3)	420 (2)	253 (3)
H(C7)	-724 (4)	428 (2)	85 (4)
H(C8)	-730 (4)	282 (2)	-51 (4)
H(C9)	-467 (3)	208 (2)	-34 (4)
H1(C10)	-549 (5)	576 (3)	214 (6)
H2(C10)	-337 (6)	550 (3)	363 (6)
H3(C10)	-506 (7)	536 (4)	342 (7)
H(C11)	-149 (4)	62 (2)	-38 (5)
H(C12)	-192 (5)	-95 (3)	25 (5)
H(C13)	-252 (5)	-122 (3)	274 (5)
H(C15)	-196 (3)	164 (2)	382 (4)
H1(C16)	-375 (6)	-7 (3)	485 (6)
H2(C16)	-181 (5)	-43 (3)	596 (6)
H3(C16)	-249 (6)	59 (4)	590 (6)

méthode de l'atome lourd. Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotropes ont été affinés par la méthode des moindres carrés avec matrice complète; l'indice *R* est alors 0,090. Quatre itérations sur les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotropes ont conduit aux indices $R = 0,044$ et $R_w = 0,058$. Les sections de Fourier différence calculées à ce stade ont permis de localiser tous les atomes d'hydrogène. Après affinement de tous les atomes, les indices *R* et R_w sont respectivement 0,032 et 0,037. Les facteurs de diffusion atomique pour Ni^{2+} , S, O, N et C sont ceux de Cromer & Waber (1965). On a tenu compte de la dispersion anormale pour le nickel (Cromer, 1965). Le facteur de diffusion atomique pour l'hydrogène est extrait de *International*

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles (°)

Coordination du nickel			
Ni—O(1)	2,127 (2)	Ni—O(2)	2,113 (2)
Ni—S(1)	2,4457 (8)	Ni—S(2)	2,4527 (7)
Ni—N(1)	2,056 (2)	Ni—N(2)	2,065 (2)
Groupements thioacétates			
C(1)—S(1)	1,699 (1)	O(1)—C(1)—S(1)	119,4 (2)
C(1)—O(1)	1,248 (3)	O(1)—C(1)—C(2)	119,4 (2)
C(1)—C(2)	1,509 (4)	S(1)—C(1)—C(2)	121,2 (2)
C(2)—H1(C2)	1,02 (4)	C(1)—C(2)—H1(C2)	118 (3)
C(2)—H2(C2)	0,95 (4)	C(1)—C(2)—H2(C2)	109 (3)
C(2)—H3(C2)	1,07 (4)	C(1)—C(2)—H3(C2)	107 (3)
		H1(C2)—C(2)—H2(C2)	105 (4)
		H2(C2)—C(2)—H3(C2)	127 (4)
		H3(C2)—C(2)—H1(C2)	90 (4)
C(3)—S(2)	1,707 (3)	O(2)—C(3)—S(2)	118,9 (2)
C(3)—O(2)	1,247 (3)	O(2)—C(3)—C(4)	120,3 (2)
C(3)—C(4)	1,490 (4)	S(2)—C(3)—C(4)	120,8 (2)
C(4)—H1(C4)	0,91 (4)	C(3)—C(4)—H1(C4)	111 (3)
C(4)—H2(C4)	0,95 (4)	C(3)—C(4)—H2(C4)	118 (3)
C(4)—H3(C4)	0,86 (4)	C(3)—C(4)—H3(C4)	112 (3)
		H1(C4)—C(4)—H2(C4)	100 (4)
		H2(C4)—C(4)—H3(C4)	109 (4)
		H3(C4)—C(4)—H1(C4)	106 (4)
Molécules de β picoline			
N(1)—C(5)	1,343 (3)	C(9)—N(1)—C(5)	117,5 (2)
C(5)—C(6)	1,376 (4)	N(1)—C(5)—C(6)	123,8 (2)
C(6)—C(7)	1,377 (4)	C(5)—C(6)—C(7)	117,6 (3)
C(7)—C(8)	1,377 (4)	C(6)—C(7)—C(8)	119,4 (3)
C(8)—C(9)	1,372 (4)	C(7)—C(8)—C(9)	119,4 (3)
C(9)—N(1)	1,338 (3)	N(1)—C(9)—C(8)	122,3 (3)
C(6)—C(10)	1,504 (4)	C(5)—C(6)—C(10)	120,0 (3)
		C(7)—C(6)—C(10)	122,4 (3)
C(5)—H(C5)	0,93 (3)	N(1)—C(5)—H(C5)	114 (2)
C(7)—H(C7)	0,94 (3)	C(6)—C(5)—H(C5)	122 (2)
C(8)—H(C8)	0,94 (3)	C(6)—C(10)—H1(C10)	111 (3)
C(9)—H(C9)	1,00 (3)	C(6)—C(10)—H2(C10)	114 (3)
C(10)—H1(C10)	0,99 (4)	C(6)—C(10)—H3(C10)	113 (3)
C(10)—H2(C10)	0,99 (4)	H1(C10)—C(10)—H2(C10)	124 (4)
C(10)—H3(C10)	0,77 (4)	H2(C10)—C(10)—H3(C10)	111 (4)
		H3(C10)—C(10)—H1(C10)	79 (4)
		C(6)—C(7)—H(C7)	119 (2)
		C(8)—C(7)—H(C7)	121 (2)
		C(7)—C(8)—H(C8)	119 (2)
		C(9)—C(8)—H(C8)	121 (2)
		C(8)—C(9)—H(C9)	123 (2)
		N(1)—C(9)—H(C9)	114 (2)
		C(15)—N(2)—C(11)	117,7 (2)
N(2)—C(11)	1,341 (3)	N(2)—C(11)—C(12)	122,6 (2)
C(11)—C(12)	1,374 (4)	C(11)—C(12)—C(13)	118,9 (3)
C(12)—C(13)	1,378 (4)	C(12)—C(13)—C(14)	119,8 (3)
C(13)—C(14)	1,388 (4)	C(13)—C(14)—C(15)	117,2 (3)
C(14)—C(15)	1,380 (4)	C(14)—C(15)—N(2)	123,7 (3)
C(15)—N(2)	1,343 (3)	C(15)—C(14)—C(16)	120,6 (3)
C(14)—C(16)	1,503 (4)	C(13)—C(14)—C(16)	122,2 (3)
C(11)—H(C11)	0,94 (3)	N(2)—C(11)—H(C11)	114 (2)
C(12)—H(C12)	0,97 (3)	C(12)—C(11)—H(C11)	123 (2)
C(13)—H(C13)	1,05 (3)	C(11)—C(12)—H(C12)	122 (2)
C(16)—H1(C16)	1,02 (4)	C(13)—C(12)—H(C12)	119 (2)
C(16)—H2(C16)	0,98 (4)	C(12)—C(13)—H(C13)	120 (2)
C(16)—H3(C16)	0,88 (4)	C(14)—C(13)—H(C13)	120 (2)
C(15)—H(C15)	0,98 (3)	C(14)—C(16)—H1(C16)	105 (3)
		C(14)—C(16)—H2(C16)	112 (3)
		C(14)—C(16)—H3(C16)	116 (3)
		H1(C16)—C(16)—H2(C16)	109 (4)
		H2(C16)—C(16)—H3(C16)	115 (4)

Tableau 3 (suite)

H3(C16)—C(16)—H1(C16)	97 (4)
C(14)—C(15)—H(C15)	122 (2)
N(2)—C(15)—H(C15)	114 (2)

Tableau 4. Equations des plans moyens calculés par la méthode des moindres carrés dans un système orthonormé; l'axe Oy et le plan xOy sont conservés

Entre crochets, nom de l'atome, distance au plan et écart type en Å.

Plan (1): S(1), O(1), C(1), C(2)
 $0,9148X - 0,3450Y - 0,2099Z + 2,2580 = 0$
 [S(1) 0,0001, 0,0008; O(1) 0,0010, 0,0020;
 C(1) -0,0029, 0,0026; C(2) 0,0009, 0,0040]

Plan (2): S(2), O(2), C(3), C(4)
 $0,1014X + 0,8974Y - 0,4294Z - 2,3221 = 0$
 [S(2) -0,0001, 0,0008; O(2) -0,0006, 0,0020;
 C(3) 0,0018, 0,0026; C(4) -0,0006, 0,0040]

Plan (3): N(1), C(5), C(6), C(7), C(8), C(9), C(10)
 $0,0907X - 0,5066Y + 0,8574Z + 0,6534 = 0$
 [N(1) 0,0009, 0,0020; C(5) 0,0013, 0,0026;
 C(6) 0,0024, 0,0026; C(7) 0,0029, 0,0026; C(8) -0,0007, 0,0026;
 C(9) -0,0054, 0,0026; C(10) -0,0047, 0,0040]

Plan (4): N(2), C(11), C(12), C(13), C(14), C(15), C(16)
 $0,9813X - 0,1459Y + 0,1253Z + 1,2490 = 0$
 [N(2) 0,0073, 0,0020; C(11) -0,0029, 0,0026;
 C(12) 0,0018, 0,0026; C(13) 0,0000, 0,0026; C(14) -0,0076,
 0,0026; C(15) -0,0061, 0,0026; C(16) 0,0058, 0,0040]

Tables for X-ray Crystallography (1962). Les coordonnées atomiques figurent dans le Tableau 2.*

Description et discussion de la structure

Sur la Fig. 1 est représentée une projection de la structure parallèlement à [001]. Les distances interatomiques et les angles sont donnés dans le Tableau 3.

Les équations des plans moyens figurent dans le Tableau 4. Dans la limite des erreurs expérimentales, on peut considérer que les groupements thioacétates et les molécules de β picoline sont plans. Les distances intermoléculaires < 4 Å sont données dans le Tableau 5.

Comme le thioacétate de nickel solvaté par la pyridine, et les complexes (formes *b*) avec la β et la γ picoline, ce composé a une structure mononucléaire. Les groupements thioacétates jouent le rôle de ligands bidentates, l'amine le rôle de ligand monodentate. Le nickel a une coordination six; ses environnements dans

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32598: 17 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.

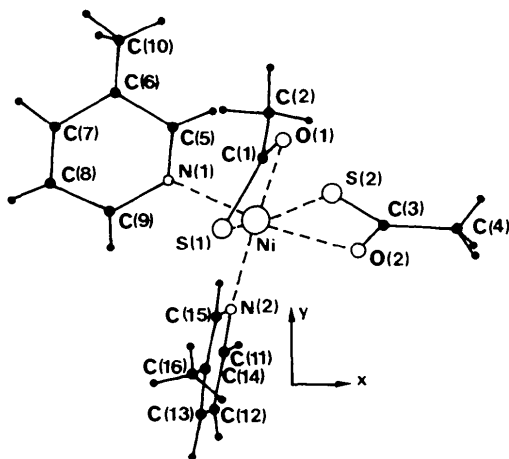
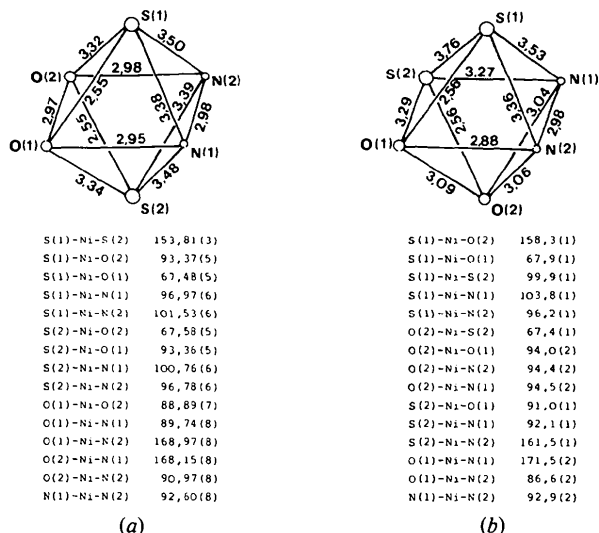
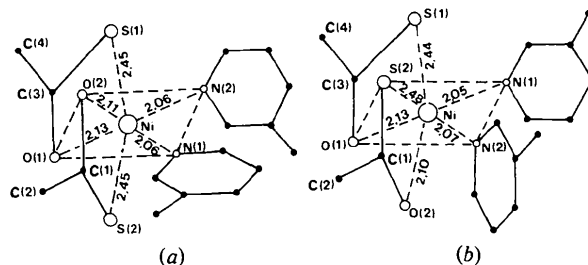


Fig. 1. Projection suivant la direction [001].

Tableau 5. Distances intermoléculaires < 4 Å

S(1)—C(4')	3,596 (4)	C(3)—C(8')	3,670 (5)
S(1)—C(16')	3,868 (4)	C(3)—C(16')	3,730 (5)
S(2)—C(2')	3,753 (4)	C(4)—C(7')	3,698 (5)
S(2)—C(10')	3,968 (4)	C(4)—C(8')	3,684 (5)
O(1)—C(1')	3,764 (5)	C(4)—C(10')	3,912 (5)
O(1)—C(2')	3,525 (5)	C(4)—C(16')	3,813 (5)
O(1)—C(7')	3,463 (5)	C(11)—C(11')	3,667 (5)
O(1)—C(8')	3,744 (5)	C(11)—C(12')	3,898 (5)
O(2)—C(7')	3,657 (5)	C(11)—C(16')	3,897 (5)
O(2)—C(8')	3,253 (5)	C(12)—C(16')	3,873 (5)
O(2)—C(12')	3,364 (5)	C(13)—C(14')	3,936 (5)
O(2)—C(16')	3,825 (5)	C(13)—C(15')	3,993 (5)
N(2)—C(16')	3,869 (5)	C(13)—C(16')	3,811 (5)
C(1)—C(7')	3,805 (5)	C(14)—C(14')	3,611 (5)
C(1)—C(8')	3,753 (5)	C(14)—C(15')	3,909 (5)
C(2)—C(7')	3,886 (5)	C(14)—C(16')	3,786 (5)
C(2)—C(8')	3,926 (5)	C(15)—C(16')	3,799 (5)
C(3)—C(7')	3,705 (5)		

les formes *a* et *b* du composé avec la β picoline sont schématisés dans la Fig. 2. Les distances interatomiques portées correspondent aux côtés de l'octaèdre. La Fig. 2 donne aussi la valeur des angles autour du nickel. Les distances Ni—O, Ni—N, et Ni—S ont des valeurs voisines dans les différents thioacétates de nickel étudiés. En revanche, la disposition des coordinaux autour du nickel est différente pour les deux formes de Ni(CH₃COS)₂.2 β picoline (Fig. 3). Dans les deux cas, les azotes et les oxygènes sont en *cis*, les soufres sont en *trans* pour la forme *a*, alors qu'ils sont en *cis* pour la forme *b*. Nous retrouvons la même disposition pour la forme *a* que celle trouvée pour Ni(CH₃COS)₂.2 pyridine et Ni(CH₃COS)₂.2 γ picoline (forme *b*).

Fig. 2. Octaèdres de coordination autour du nickel dans Ni(CH₃-COS)₂.2 β picoline: (a) pour la forme *a* et (b) pour la forme *b*.Fig. 3. Disposition relative des ions thioacétates et des molécules d'amine autour du nickel dans Ni(CH₃COS)₂.2 β picoline: (a) pour la forme *a* et (b) pour la forme *b*.

Références

- BERNARD, M. A., BOREL, M. M. & LEDÉSERT, M. (1973). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2194–2198.
- BOREL, M. M., GEFFROUAI, A. & LEDÉSERT, M. (1976). *Acta Cryst.* B32, 2385–2387.
- BOREL, M. M., GEFFROUAI, A. & LEDÉSERT, M. (1977a). *Acta Cryst.* B33, 568–571.
- BOREL, M. M., GEFFROUAI, A. & LEDÉSERT, M. (1977b). *Acta Cryst.* B33, 571–574.
- BOREL, M. M. & LEDÉSERT, M. (1975). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37, 2334–2335.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* 18, 17–23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* 18, 104–109.
- GEFFROUAI, A. (1976). Thèse 3^{ème} cycle, Caen.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, pp. 202–203. Birmingham: Kynoch Press.