

eters was changed by as much as $2\sigma_p$ ($\sigma_p < 5\%$ for thermal parameters and $\sigma_p < 0.0003$ for positional parameters) where σ_p is the error calculated for parameters varied in refinement before the σ_x question was taken up. Therefore, while the source of the additional random error σ_x has not been identified, and could be especially interesting, there is as yet no evidence that ignoring σ_x produces significant parameter errors in a structure refinement that is otherwise well done.

We thank Dr N. M. Braun, General Electric Company, Cleveland, for the chemical analyses of the strontium chlorapatite crystal-growth batch and the U.S. Public Health Service for financial support through NIH-NIDR Grant DE 01912.

References

- ABRAHAMS, S. C. & KEVE, E. T. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 157–164.
- BUSING, W. R., JOHNSON, C. K., THIESSEN, W. E. & LEVY, H. A. (1973). *ORFFE3*. Accession No. 85, World List of Crystallographic Computer Programs, 3rd ed., *J. Appl. Cryst.* **6**, 309–346.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180–182 (*ORABS-2* by H. A. LEVY & R. D. ELLISON was used).
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- COLLIN, R. L. (1959). *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 5275–5278.
- COPPENS, P. (1972). Private communication.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- CURZON, M. E. J., ADKINS, B. L., BIBBY, B. G. & LOSEE, F. L. (1970). *J. Dent. Res.* **49**, 526–528.
- ELLIOT, J. C., MACKIE, P. E. & YOUNG, R. A. (1973). *Science*, **180**, 1055–1057.
- ELLISON, R. D., HAMILTON, W. C., IBERS, J. A., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1971). *ORXFLS3*.
- HAMILTON, W. C. (1972). Private communication.
- MACKIE, P. E. (1972). Ph. D. Thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332, U.S.A.
- MACKIE, P. E., ELLIOT, J. C. & YOUNG, R. A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1840–1848.
- MAIS, R. H. B., OWSTON, P. G. & WOOD, A. M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 393–399.
- NÁRAY-SZABÓ, ST. (1930). *Z. Kristallogr.* **75**, 387–398.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.
- SUDARSANAN, K., MACKIE, P. E. & YOUNG, R. A. (1972). *Mater. Res. Bull.* **7**, 1331–1338.
- SUDARSANAN, K. & YOUNG, R. A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1534–1543.
- SUDARSANAN, K. & YOUNG, R. A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3668–3670.
- SUDARSANAN, K., YOUNG, R. A. & DONNAY, J. D. H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 808–814.
- TOKONAMI, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 486.
- VERBIST, J. J., LEHMAN, M. S., KOETZLE, T. F. & HAMILTON, W. C. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3006–3013.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 1386

Structure Cristalline et Moléculaire de la Phellibiline: Alcaloïde du Groupe de l'Homoérythroïdine

PAR CLAUDE RICHE

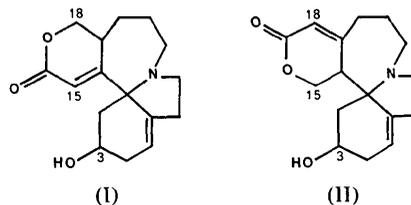
Laboratoire de Cristallogénie, Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, 91190-Gif/Yvette, France

(Reçu le 17 décembre 1973, accepté le 17 janvier 1974)

The alkaloid phellibiline, $C_{16}H_{21}NO_3$, is the first member of the homoerythroidine group. It crystallizes in the monoclinic space group $P2_1$, with $a = 8.681$, $b = 9.365$, $c = 8.684$ Å, $\beta = 97.8^\circ$, $Z = 2$. The structure has been determined by direct methods from data collected with $Cu K\alpha$ radiation on Weissenberg photographs, and refined by least-squares methods to a final R value of 0.09 for 1395 observed reflexions. The X-ray analysis confirmed the planar formula and established the configuration of the molecule.

Introduction

L'étude chimique des constituants de *Phelline billiardieri* (Ilicacées) a permis d'isoler les premiers alcaloïdes du groupe de l'homoérythroïdine. Les formules planes (I) et (II) ont été proposées pour la phellibiline, la formule (I) étant considérée comme la plus probable d'après l'analyse des spectres de résonance magnétique nucléaire (Nhu Mai, Langlois, Das & Potier, 1970).



La détermination de la structure cristalline de la phellibiline a été entreprise pour établir avec certitude la formule plane et pour en définir la stéréochimie.

Partie expérimentale

Les cristaux appartiennent au système monoclinique et se présentent sous la forme de plaquettes allongées suivant l'axe *b*. Les paramètres de la maille ont été mesurés sur des clichés de Weissenberg calibrés par la superposition des raies d'un fil d'aluminium. Les données cristallographiques sont rassemblées dans le Tableau 1.

Tableau 1. *Données cristallographiques*

Formule brute: C₁₆H₂₁NO₃
 Masse moléculaire: 275
 Système cristallin: monoclinique
 Groupe spatial: P2₁
a = 8,681(4) Å
b = 9,365(7) Å
c = 8,684(6) Å
 β = 97,8(1)°
V = 699 Å³
Z = 2
F(000) = 296
 Radiation utilisée: Cu Kα, λ = 1,5418 Å
 Nombre de réflexions: 1555 dont 160 non observées

Les réflexions des strates *h*0*l* à *h*8*l* et *hk*0 à *hk*3 ont été enregistrées, par la méthode photographique des films superposés, sur un goniomètre de Weissenberg utilisé en équ-inclinaison. Les intensités ont été mesurées avec un microdensitomètre manuel et corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation, de la déformation des taches (Phillips, 1954) et du dédoublement *K*α₁α₂ de la radiation utilisée.

Résolution et affinement de la structure

La structure a été résolue en appliquant la fonction des phases (Riche, 1970) à la détermination des valeurs

numériques des symboles de la méthode d'addition symbolique (Karle & Karle, 1966).

Tableau 2. *Ensemble de départ*

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>E</i>	φ	
-10	0	5	2,75	0	origine
-3	0	3	2,59	0	
10	1	1	2,27	0	
-7	0	2	1,98	<i>a</i>	(0 ou π)
-7	7	1	2,35	<i>b</i>	
-4	4	5	2,69	<i>c</i>	phases symboliques
-3	4	6	2,32	<i>d</i>	
-6	4	9	3,03	<i>e</i>	
3	10	3	2,91	<i>f</i>	
-6	7	2	2,39	<i>g</i>	

L'ensemble de départ choisi est donné dans le Tableau 2. La fonction des phases a été calculée après un, puis deux cycles d'addition symbolique pondérée en suivant la procédure précédemment publiée (Riche, 1973). Dans l'unité asymétrique de cette fonction, on pouvait dénombrer 10 maximums auxquels correspondent 10 'solutions'. Quatre d'entre elles, triviales, ont été rejetées, toutes les phases étant égales à 0

Tableau 3. *Valeur numérique des symboles correspondant aux solutions soumises à l'affinement de phases par la formule des tangentes*

a = 0. *F*: valeur de la fonction des phases. La phase symbolique *c* fixe l'énantiomorphe.

Solution	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i> = <i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>F</i>
1*	π/2	π/4	5π/4	-π/4	-π/2	93
2	-π/2	π/4	π/4	-π/4	-π/2	93
3	π/2	3π/4	3π/4	5π/4	π/2	97
4	-π/2	3π/4	7π/4	5π/4	π/2	91

* Solution de la structure. La transformation *Y* = -*y* a été effectuée sur les coordonnées localisées sur la synthèse de Fourier *E*.

Tableau 4. *Coordonnées et facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone, azote et oxygène (× 10⁴)*

$T = \exp(-\sum_{ij} \beta_{ij} h_i h_j)$. Les écarts-type sont entre parenthèses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β ₁₁	β ₂₂	β ₃₃	β ₁₂	β ₁₃	β ₂₃
C(1)	4372 (6)	1606 (7)	0671 (8)	124 (7)	91 (6)	139 (9)	3 (5)	68 (7)	-9 (6)
C(2)	4943 (6)	760 (7)	2104 (8)	90 (6)	116 (7)	152 (10)	23 (5)	34 (6)	8 (7)
C(3)	3922 (5)	913 (6)	3405 (6)	101 (6)	47 (4)	96 (7)	0 (4)	-1 (5)	6 (5)
C(4)	2210 (5)	948 (6)	2701 (6)	87 (6)	52 (4)	80 (6)	-2 (4)	14 (5)	3 (4)
C(5)	1891 (4)	2257 (6)	1664 (5)	59 (4)	53 (4)	71 (5)	-10 (3)	21 (4)	-2 (5)
C(6)	3023 (5)	2275 (6)	0471 (5)	103 (5)	60 (4)	68 (5)	-22 (4)	35 (5)	-2 (5)
C(7)	2246 (6)	2967 (8)	-991 (6)	149 (8)	106 (7)	71 (6)	-13 (5)	22 (6)	14 (6)
C(8)	534 (6)	3109 (7)	-717 (6)	118 (6)	95 (6)	82 (6)	-8 (5)	-2 (6)	26 (6)
N(9)	412 (4)	2155 (0)	590 (5)	89 (4)	61 (4)	80 (5)	-4 (3)	5 (4)	14 (4)
C(10)	-1069 (5)	2214 (7)	1231 (7)	78 (5)	96 (6)	127 (8)	-20 (4)	1 (5)	1 (6)
C(11)	-1663 (6)	3660 (7)	1713 (8)	122 (7)	114 (7)	141 (10)	43 (6)	13 (7)	8 (7)
C(12)	-743 (7)	4464 (9)	3012 (11)	111 (7)	175 (10)	253 (16)	53 (7)	28 (9)	-77 (11)
C(13)	821 (6)	3803 (7)	3758 (6)	112 (6)	90 (6)	85 (7)	5 (5)	30 (6)	-22 (5)
C(14)	1967 (5)	3631 (6)	2618 (6)	86 (5)	62 (5)	58 (6)	13 (4)	15 (4)	6 (4)
C(15)	2971 (6)	4692 (6)	2484 (6)	142 (7)	50 (5)	91 (7)	0 (4)	16 (6)	8 (5)
C(16)	2936 (7)	6030 (7)	3320 (8)	161 (8)	68 (6)	116 (8)	6 (5)	10 (7)	14 (6)
O(17)	2117 (5)	6089 (6)	4536 (6)	193 (7)	93 (5)	147 (8)	17 (4)	17 (6)	60 (5)
C(18)	1609 (7)	4709 (8)	5079 (7)	177 (9)	126 (8)	100 (8)	-6 (6)	30 (7)	-31 (7)
O(19)	4234 (4)	-174 (6)	4538 (5)	159 (5)	68 (4)	114 (6)	11 (4)	-26 (5)	7 (4)
O(20)	3536 (6)	7117 (6)	2970 (7)	297 (10)	56 (5)	177 (8)	-42 (5)	5 (8)	-11 (6)

ou π . Quatre combinaisons de phases (Tableau 3), pour lesquelles l'énantiomorphe était fortement fixé, ont été soumises à un affinement de phases par la

formule des tangentes (Karle & Hauptman, 1956). L'une des synthèses de Fourier 'E' a révélé 17 atomes de la molécule.

Tableau 5. Coordonnées et facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène

Le numéro indique l'atome porteur. α ou β fournit la position relative de l'atome d'hydrogène (Fig. 5).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(1)	0,499	0,175	-0,031	3,52
H(2 β)	0,610	0,112	0,253	3,69
H(2 α)	0,498	-0,035	0,177	3,69
H(3)	0,419	0,193	0,395	2,54
H(4 β)	0,149	0,099	0,362	2,25
H(4 α)	0,193	-0,000	0,201	2,25
H(7 β)	0,276	0,400	-0,115	3,38
H(7 α)	0,235	0,230	-0,198	3,38
H(8 β)	0,026	0,419	-0,042	3,14
H(8 α)	-0,026	0,277	-0,172	3,14
H(10 β)	-0,193	0,177	0,035	3,18
H(10 α)	-0,093	0,153	0,224	3,18
H(11 β)	-0,176	0,435	0,071	3,93
H(11 α)	-0,280	0,349	0,205	3,93
H(12 β)	-0,051	0,550	0,255	5,64
H(12 α)	-0,148	0,458	0,391	5,64
H(13)	0,058	0,276	0,421	2,95
H(15)	0,381	0,447	0,170	2,89
H(18 β)	0,081	0,491	0,590	4,17
H(18 α)	0,262	0,415	0,565	4,17
H(19)	0,404	-0,093	0,420	3,28

L'affinement des coordonnées a été effectué par la méthode des moindres carrés (matrice complète) en minimisant l'expression: $S = w(|F_o| - |F_c|)^2$. Les facteurs de diffusion atomique des atomes de carbone, azote et oxygène ont été pris dans le mémoire de Doyle & Turner (1968), ceux des atomes d'hydrogène dans celui de Stewart, Davidson & Simpson (1965).

Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des séries différence. Ils ont été introduits dans l'affine-

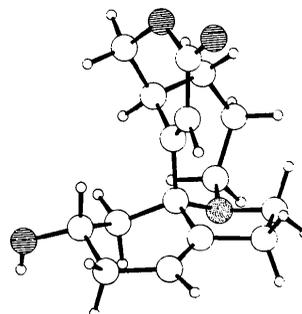


Fig. 1. Vue en perspective (Johnson, 1965).

Equations des plans

Tableau 6. Plans moyens

<i>A</i>	$-0,3845x - 0,8443y - 0,3733z + 2,8751 = 0$
<i>B</i>	$-0,5701x + 0,4043y - 0,7152z + 1,0146 = 0$
<i>C</i>	$-0,7505x + 0,2553y - 0,6096z + 1,8957 = 0$
<i>D</i>	$0,5801x + 0,4648y - 0,6689z + 0,3623 = 0$
<i>E</i>	$0,5270x + 0,4707y - 0,7076z - 0,7417 = 0$
<i>F</i>	$-0,2218x + 0,8488y - 0,4800z - 1,4518 = 0$
<i>G</i>	$-0,1898x - 0,9301y - 0,3146z + 2,6534 = 0$

Distances des atomes aux plans moyens

	Plan <i>A</i>	Plan <i>B</i>	Plan <i>C</i>	Plan <i>D</i>	Plan <i>E</i>	Plan <i>F</i>	Plan <i>G</i>
C(1)	-0,04*						
C(2)	0,05						
C(3)							
C(4)	0,65						
C(5)	0,00*	0,02*			0*		-0,04*
C(6)	-0,06*						0,06*
C(7)	0,05*						-0,05*
C(8)							0,03*
N(9)					0*	-0,05*	
C(10)				0,00*		0,04*	
C(11)				0,01*			
C(12)				-0,01*			
C(13)		-0,00*		0,01			
C(14)		-0,01*			0*	-0,04*	
C(15)		-0,04*	0,00*			0,04*	
C(16)		0,03*	-0,01*				
O(17)		-0,21	0,00*				
C(18)		-0,77					
O(19)							
O(20)		0,34	0,01*				

Angles entre plans (°)

(<i>B, C</i>)	15	(<i>A, G</i>)	13	(<i>D, E</i>)	4	(<i>D, F</i>)	54
(<i>F, E</i>)	51	(<i>B, G</i>)	92				

* Atomes dont les coordonnées ont servi au calcul du plan moyen.

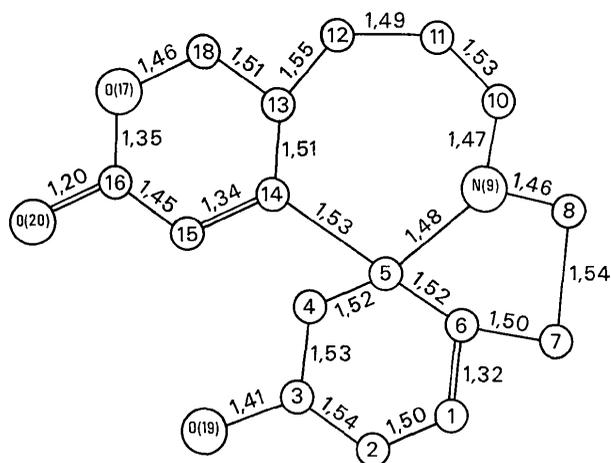


Fig. 2. Distances interatomiques (Å). L'écart-type moyen de 0,007 Å atteint 0,01 Å pour les longueurs de liaison liées aux atomes C(11) et C(12).

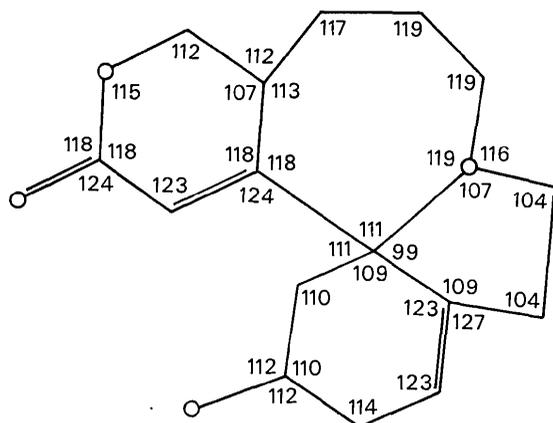


Fig. 3. Angles de valence (°). L'écart-type moyen est de 0,5 Å.

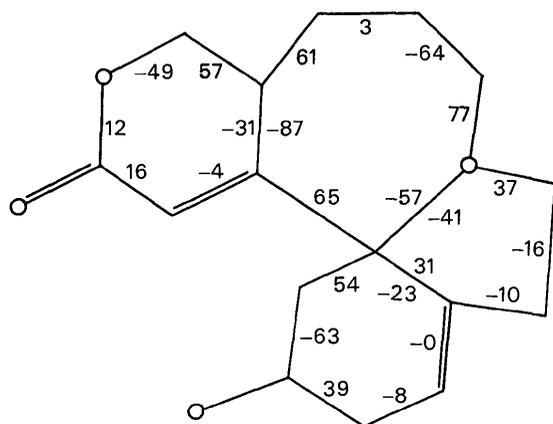


Fig. 4. Angles de torsion (°) dans la convention de Klyne & Prelog (1960).

ment à une distance de 1,08 Å de l'atome porteur et avec un facteur de température égal à celui-ci.

Dans une première phase, les 13 facteurs d'échelle des différentes strates, enregistrées autour de **b** et **c**, ont été affinés conjointement avec les coordonnées et les facteurs de température. Par la suite, c'est la moyenne pondérée des intensités qui a été utilisée. Une erreur quadratique expérimental σ_H , calculée à partir de l'erreur de mesure et des rapports entre films superposés, a servi pour pondérer chacune des réflexions: $W_H = 1/\sigma_H^2$.

En fin d'affinement, pour 1395 facteurs de structure observés,* le facteur *R* conventionnel était de 9,0%, le facteur *R* pondéré de 10%.

Les coordonnées atomiques et les paramètres thermiques sont rassemblés dans les Tableaux 4 et 5. Les distances interatomiques, les angles de valence et les angles de torsion sont sur les Figs. 2, 3 et 4. Les équations des plans moyens et les distances à ces plans sont dans le Tableau 6.

Description de la molécule

La structure de la phellibiline, représentée en perspective sur la Fig. 1, confirme la formule plane proposée (I). La stéréochimie apparaît sur la Fig. 5.

La configuration absolue 5*S*, commune aux alcaloïdes des groupes érythrine et érythroïdine (Boelkeheide & Weizinger, 1964), a été choisie *a priori* pour cet alcaloïde du type homoérythroïdine.

L'hydroxyle en C(3), l'hydrogène en C(13) et le doublet de l'atome d'azote sont en position α .

Le cycle *A* est dans une conformation demi-chaîse, l'hydroxyle en C(3) étant en position équatoriale. Les cinq atomes C(1), C(2), C(3), C(5) et C(6) sont approximativement dans un même plan. L'atome C(4) s'écarte de ce plan de 0,65 Å (plan *A*, Tableau 6).

Le groupement lactone dans le cycle *D* fait un angle de 14° avec le plan de la double liaison [C(13), C(14), C(15) et C(16)].

Le cycle à sept chaînons: *C*, adopte une conformation chaise assez peu déformée. Les quatre atomes C(10), C(11), C(12) et C(13) sont dans un même plan, les atomes d'hydrogène, liés aux atomes C(11) et C(12) étant en position éclipsée.

Le plan constitué par les trois atomes N(9), C(5) et C(14) est presque parallèle au plan précédent, l'angle entre les deux normales étant de 3,8° (plans *E* et *F*: Tableau 6).

La jonction entre les cycles *B* et *C*, dans cet alcaloïde du type homoérythroïdine, est *cis*.

Ce type de jonction est commun à l'erythraline (Nowacki & Bonsma, 1958) et à la dihydro- β -éry-

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30344: 11pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester, CH1 1NZ, Angleterre.

throïdine (Hanson, 1963): alcaloïdes dans lesquels le cycle C comprend 6 atomes de carbone, et à la schelhammerine (Kowala & Wunderlich, 1969): alcaloïde du type homoérythrine où le cycle C est formé de 7 atomes de carbone.

La Fig. 6 représente une projection de Newman suivant la liaison C(5)–N(9). La Fig. 7 représente la projection le long de l'axe *c* de la structure cristalline. Une liaison hydrogène relativement faible [O(19)···O'(20): 2,90 Å, *t*: translation de –1 suivant l'axe *b*] relie deux molécules de phellibiline.

Les calculs ont été effectués au Centre de Calcul du Centre National de la Recherche Scientifique à Orsay (CIRCE) sur l'ordinateur I.B.M. en utilisant les principaux programmes suivants.

- Addition symbolique pondérée et calcul de la fonction des phases: *DEVIN* (Riche, 1973).
- Affinement: une modification de *ORFLS* de Busing, Martin & Levy (1962).
- Distances angles et plans moyens: programmes de la série N.R.C. de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966).

L'auteur remercie vivement M Pierre Potier et Mme Nicole Langlois pour leur intérêt constant au cours de ce travail.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *World List of Crystallographic Computer Programs*. 2 éd. Appendix, p. 52. Utrecht: Oosthoek.
- BOEKELHEIDE, V. & WEIZINGER, G. R. (1964). *J. Org. Chem.* **29**, 1307–1310.
- 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.
- HANSON, A. W. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 939–942.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KARLE, I. L. & KARLE, J. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 555–559.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635–651.
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–568.

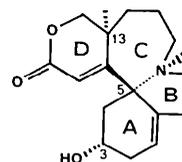


Fig. 5. Stéréochimie de la phellibiline.

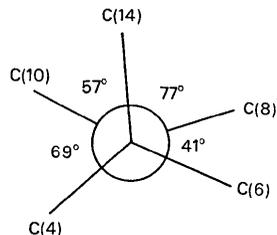


Fig. 6. Projection de Newman suivant la liaison C(5)–N(9).

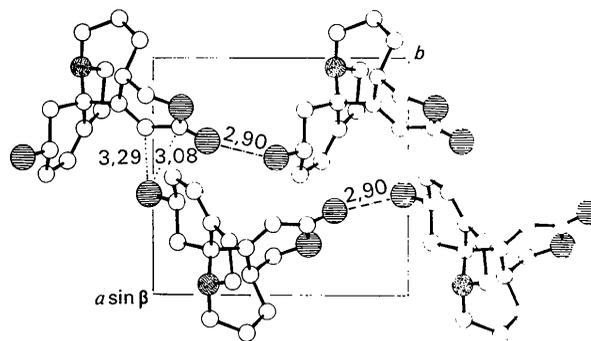


Fig. 7. Projection de la structure suivant l'axe *c*.

- KOWALA, C. & WUNDERLICH, J. A. (1969). *Z. Kristallogr.* **130**, 121–138.
- NHU MAI, H., LANGLOIS, N., DAS, B. C. & POTIER, P. (1970). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **270**, 2154–2156.
- NOWACKI, W. & BONSMMA, G. F. (1958). *Z. Kristallogr.* **110**, 89–111.
- PHILLIPS, D. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 746–751.
- RICHE, C. (1970). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **271**, 396–398.
- RICHE, C. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 133–137.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.