

Structure Cristalline et Moléculaire de la Dihydroxyméthyl-2,5 Dihydroxy-3,4 Pyrrolidine

PAR J. LAMOTTE-BRASSEUR, L. DUPONT ET O. DIDEBERG

Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

(Reçu le 29 juin 1976, accepté le 8 juillet 1976)

Crystals of $C_6H_{13}NO_4$ are orthorhombic with $a = 7.127(3)$, $b = 10.496(3)$, $c = 10.355(3)$ Å, $Z = 4$, space group $P2_12_12_1$. The structure was solved by direct methods and refined by least-squares procedures to a final R value of 3.97% for 795 reflexions. All H atoms were located. The molecules are linked by a three-dimensional hydrogen-bond network.

Introduction

Dans le cadre de leurs recherches sur les acides aminés et les peptides libres de légumineuses, Welter, Jadot, Dardenne, Marlier & Casimir (1976) ont isolé un nouvel imino-alcool à noyau pyrrolidine de formule brute $C_6H_{13}NO_4$ (Fig. 1).

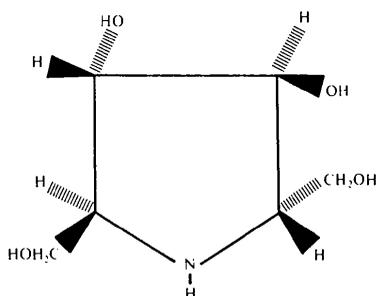


Fig. 1. Formule chimique du composé.

Cette substance a été obtenue à partir des feuilles de *Derris Elliptica* Benth, de la famille des Fabacae, selon la méthode décrite par Welter *et al.* (1976).

Partie expérimentale

Les paramètres de la maille et les intensités diffractées ont été mesurés sur un diffractomètre à quatre cercles Hilger & Watts avec la radiation $Cu K\alpha$. Les principales données expérimentales sont reprises dans le Tableau 1.

Détermination de la structure et affinement

La structure a été résolue par la méthode de multisolution à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971; Koch, 1974).

Les coordonnées atomiques et les paramètres d'agitation thermique des atomes non-hydrogènes ont été

Tableau 1. Données physiques et cristallographiques

Formule brute $C_6H_{13}NO_4$
Masse moléculaire 163
Système cristallin orthorhombique
Groupe spatial $P2_12_12_1$
$a = 7,127(3)$ Å
$b = 10,496(3)$ Å
$c = 10,355(3)$ Å
Volume 775 Å ³
Nombre de réflexions indépendantes 819
Nombre de réflexions observées [$I > 2\sigma(I)$] 808
$Z = 4$
Radiation utilisée $Cu K\alpha$ 1,5418 Å
Densité calculée $1,396$ g cm ⁻³
Dimensions du cristal $0,25 \times 0,25 \times 0,35$ mm

affinés par moindres carrés jusqu'à un facteur de reliabilité de 10,2%. Une série de Fourier-différence a alors révélé 12 des 13 atomes d'hydrogène, tandis que la position de l'atome H(60) a dû être calculée. Le facteur R valait alors 6,4%.

L'affinement des coordonnées et des paramètres de vibration thermique anisotrope des atomes non-hydrogène et des coordonnées des 13 atomes d'hydrogène par blocs diagonaux d'abord [programmes NRC-10 de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966)] puis avec la matrice entière des équations normales [*SFLS* de Prewitt (1967)], a conduit aux valeurs des Tableaux 2 et 3.

Les poids sont calculés d'après le schéma de Cruickshank (1961) et les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux donnés par Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964).

La valeur finale du facteur $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ est égale à 4,0% pour les 795 réflexions

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32046: 9 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.

Tableau 2. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique anisotropes ($\times 10^4$)

L'écart type est donné entre parenthèses. Le facteur d'agitation thermique est égal à $\exp[-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{12}hk + B_{13}hl + B_{23}kl)]$.

	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
N(1)	-7648 (3)	9031 (2)	3404 (2)	116 (4)	49 (2)	32 (1)	2 (3)	-9 (4)	-9 (4)
C(2)	-9462 (3)	8641 (2)	2802 (2)	97 (4)	42 (2)	36 (2)	4 (3)	-7 (4)	-12 (5)
C(3)	-8964 (3)	8300 (2)	1415 (2)	124 (4)	42 (2)	34 (2)	0 (3)	-25 (5)	-14 (5)
C(4)	-7389 (3)	9236 (2)	1137 (2)	124 (4)	38 (2)	34 (2)	-4 (3)	26 (5)	5 (5)
C(5)	-6208 (3)	9095 (2)	2363 (2)	97 (4)	43 (2)	45 (2)	-5 (3)	5 (5)	-2 (5)
C(6)	-10462 (4)	7570 (2)	3491 (3)	142 (5)	61 (2)	64 (2)	32 (4)	18 (5)	-50 (6)
C(7)	-4798 (4)	10144 (3)	2589 (3)	122 (4)	71 (2)	70 (2)	-12 (4)	12 (6)	-43 (6)
O(3)	-10510 (3)	8421 (2)	564 (2)	182 (4)	68 (2)	56 (2)	12 (3)	-92 (4)	-34 (5)
O(4)	-6373 (3)	8991 (2)	-10 (1)	206 (4)	55 (1)	40 (1)	5 (2)	78 (4)	39 (4)
O(6)	-11297 (3)	7967 (2)	4668 (2)	213 (4)	118 (2)	69 (2)	65 (3)	87 (5)	1 (6)
O(7)	-3709 (3)	9889 (2)	3709 (2)	125 (3)	105 (2)	100 (2)	-86 (4)	-64 (5)	-46 (5)

Tableau 3. Coordonnées des atomes d'hydrogène ($\times 10^3$)

	x	y	z
H(1)	-733 (5)	843 (4)	395 (4)
H(2)	-1025 (5)	933 (3)	278 (3)
H(3)	-837 (4)	737 (3)	135 (3)
H(30)	-1083 (6)	761 (4)	37 (3)
H(4)	-791 (5)	1014 (3)	116 (3)
H(40)	-673 (7)	964 (5)	-58 (4)
H(5)	-562 (5)	824 (4)	230 (3)
H(61)	-951 (8)	684 (5)	363 (5)
H(62)	-1157 (7)	720 (4)	287 (4)
H(60)	-1229 (8)	881 (5)	435 (5)
H(71)	-545 (6)	1102 (4)	282 (4)
H(72)	-387 (6)	1027 (4)	178 (4)
H(70)	-402 (7)	1036 (5)	426 (4)

introduites dans l'affinement. $R_w = [\sum w|F_o - F_c|^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$ vaut 5,5% pour ces mêmes réflexions.

Description de la structure

Conformation de la molécule

La Fig. 2 présente une vue stéréoscopique de la molécule, tandis que les distances interatomiques et les angles de liaisons sont donnés sur les Figs. 3 et 4. La déviation standard porte sur le dernier chiffre; lorsqu'elle n'est pas indiquée entre parenthèses, elle est égale à 2.

Les angles de torsion sont donnés dans le Tableau 4. L'équation du plan moyen N(1) C(2) C(3) C(4) C(5) est



Fig. 2. Vue stéréographique de la molécule avec la numérotation des atomes. Les atomes non-hydrogène sont représentés par leur ellipsoïde de probabilité égale à 50% (Johnson, 1965).

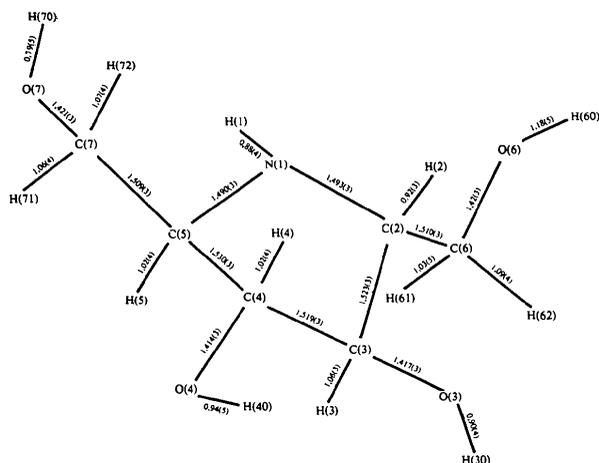


Fig. 3. Distances interatomiques (Å).

donnée dans le Tableau 5 avec les distances de quelques atomes à ce plan.

Les distances et les angles des liaisons intramoléculaires sont tout à fait conformes aux valeurs atten-

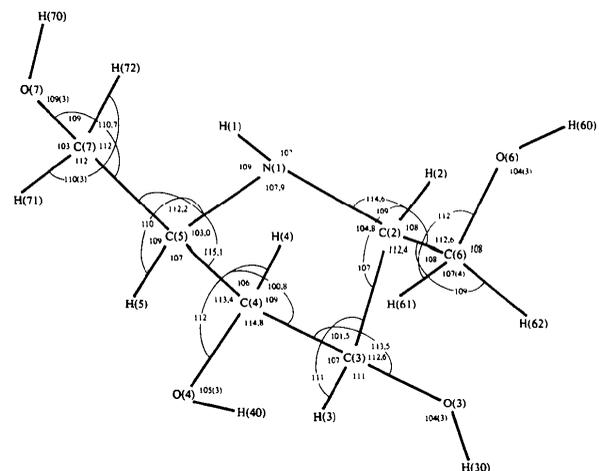


Fig. 4. Angles des liaisons (degrés). Les déviations standard sont comprises entre 0,1 et 0,2° pour les angles ne faisant pas intervenir des atomes hydrogène et entre 0,7 et 2° pour les angles incluant des hydrogènes.

Tableau 4. Angles de torsion ($^{\circ}$)

N(1)–C(2)–C(3)–C(4)	–33,55	H(72)–O(7)–C(7)–H(71)	–116,40	H(30)–O(3)–C(3)–H(3)	17,44
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	46,01	H(72)–O(7)–C(7)–C(5)	123,68	H(40)–O(4)–C(4)–H(4)	–16,24
C(3)–C(4)–C(5)–N(1)	–41,47	O(7)–C(7)–C(5)–H(5)	–56,41	H(3)–C(3)–C(4)–H(4)	177,90
C(4)–C(5)–N(1)–C(2)	121,00	O(6)–C(6)–C(2)–H(2)	–48,21	H(2)–C(2)–C(3)–H(3)	–164,49
C(5)–N(1)–C(2)–C(3)	7,76	O(6)–C(6)–C(2)–C(3)	–166,80	H(2)–C(2)–C(3)–C(4)	82,24
H(1)–N(1)–C(2)–H(2)	136,02	H(61)–C(6)–C(2)–H(2)	–172,65	H(5)–C(5)–C(4)–H(4)	–172,09
H(1)–N(1)–C(2)–C(6)	14,41	H(61)–C(6)–C(2)–C(3)	68,75	H(5)–C(5)–C(4)–C(3)	74,20
H(1)–N(1)–C(2)–C(3)	–109,24	H(60)–C(7)–C(5)–H(5)	–140,94	C(6)–C(2)–C(3)–H(3)	–45,32
H(1)–N(1)–C(5)–H(5)	23,13	H(62)–C(6)–C(2)–H(2)	71,66	C(6)–C(2)–C(3)–C(4)	–158,59
H(1)–N(1)–C(5)–C(7)	–98,80	H(62)–C(6)–C(2)–C(3)	–46,93	C(2)–C(3)–C(4)–O(4)	168,27
H(1)–N(1)–C(5)–C(4)	136,76	H(60)–C(7)–C(5)–C(4)	98,62	C(2)–C(3)–C(4)–H(4)	–65,30
N(1)–C(2)–C(6)–H(62)	–166,45	O(7)–C(7)–C(5)–C(4)	–176,85	C(3)–C(4)–C(5)–C(7)	–164,00
N(1)–C(2)–C(6)–H(61)	–50,76	H(30)–O(3)–C(3)–C(2)	–108,04	O(3)–C(3)–C(4)–H(4)	55,76
N(1)–C(2)–C(6)–O(6)	73,69	H(30)–O(3)–C(3)–C(4)	137,36	O(3)–C(3)–C(4)–O(4)	–70,67
N(1)–C(2)–C(3)–H(3)	79,71	H(40)–O(4)–C(4)–C(3)	108,80	H(3)–C(3)–C(4)–C(5)	–70,81
N(1)–C(2)–C(3)–O(3)	–155,28	H(40)–O(4)–C(4)–C(5)	–136,06	H(3)–C(3)–C(4)–O(4)	51,45
N(1)–C(5)–C(7)–O(7)	65,70	O(3)–C(3)–C(2)–H(2)	–39,48	H(4)–C(4)–C(5)–C(7)	–50,30
N(1)–C(5)–C(7)–H(60)	–18,82	O(3)–C(3)–C(2)–C(6)	79,69	C(4)–C(5)–C(7)–H(71)	69,16
N(1)–C(5)–C(7)–H(71)	–48,28	O(3)–C(3)–C(2)–N(1)	–155,28	C(5)–N(1)–C(2)–H(2)	–106,98
N(1)–C(5)–C(4)–H(4)	72,23	O(4)–C(4)–C(5)–H(5)	–49,02	H(71)–C(7)–C(5)–H(5)	–170,40
N(1)–C(5)–C(4)–O(4)	–164,69	O(4)–C(4)–C(5)–C(7)	72,78		
H(72)–O(7)–C(7)–H(60)	166,96	O(4)–C(4)–C(5)–N(1)	–164,69		

Tableau 5. Distances (Å) de quelques atomes au plan moyen des atomes du cycle pentagonal N(1)–C(5)

L'équation du plan est $-0,3426x + 0,9385y - 0,0434z = 10,5654$ où x , y et z sont les coordonnées en Å dans le système d'axes a , b , c .

N(1)	0,045 (2)	C(4)	0,285 (2)	C(7)	0,482 (2)
C(2)	0,131 (2)	C(5)	–0,197 (2)	O(3)	0,271 (2)
C(3)	–0,264 (2)	C(6)	–0,711 (2)	O(4)	–0,152 (2)

dues; on peut notamment comparer le cycle à cinq pièces à celui décrit par Karle (1970) dans la structure du 2,3-*cis*-3,4-*trans* dihydroxy-3,4 L-proline ou par Koetzle, Lehmann & Hamilton (1973) dans le hydroxy-4 L-proline, malgré la présence dans ces deux derniers composés du groupe NH_2^+ . La conformation du cycle pentagonal est intermédiaire entre la forme demi-chaîse et la forme enveloppe comme le montre le calcul des paramètres de Cremer & Pople (1975): $\varphi = -82^{\circ}$ ($270^{\circ} < \varphi < 288^{\circ}$), $q = 0,46$; les substituants des carbones du cycle sont successivement en position *trans* l'une par rapport à l'autre, comme le prévoyait l'étude de Welter *et al.* (1976) mais l'utilisation de la diffusion anormale des atomes d'oxygène n'a pas permis de préciser si la configuration absolue est 2(*R*), 3(*R*), 4(*R*), 5(*R*) ou 2(*S*), 3(*S*), 4(*S*), 5(*S*).

Liaisons intermoléculaires

Le Tableau 6 reprend les distances intermoléculaires inférieures à 4 Å.

On remarque que tous les atomes d'oxygène participent à des liaisons hydrogène; la géométrie de ces liaisons est donnée dans le Tableau 7. Il y a en plus quelques contacts de van der Waals. Les Figs. 5 et 6

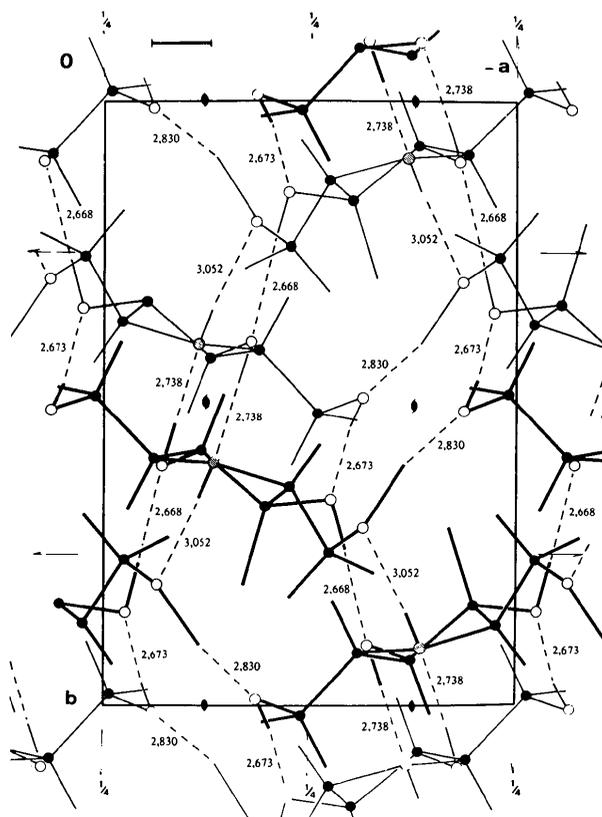


Fig. 5. Disposition des molécules dans la maille (projection parallèle à l'axe c) et longueurs des liaisons hydrogène (Å).

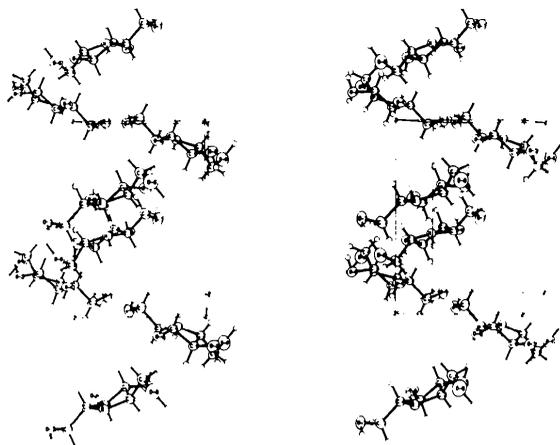


Fig. 6. Vue stéréographique de la structure. L'axe *c* est dirigé vers le lecteur; l'axe *a* est horizontal. Les atomes non-hydrogène sont représentés par leur ellipsoïde de probabilité égale à 50% (Johnson, 1965).

Tableau 6. Distances intermoléculaires (Å) inférieures à 4 Å avec leurs déviations standard

Notation des positions: O(3)—O(4) $3/\bar{1}10$ signifie que O(3) se trouve dans la position équivalente 1 et O(4) dans la position équivalente 3 translattée de une maille dans la sens $-x$ et de une maille dans le sens $+y$. Les positions équivalentes sont:
 (1) x, y, z ; (2) $\frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z$; (3) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z$; (4) $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

N(1)—O(4)	$2/\bar{2}10$	2,738	C(4)—O(3)	$3/010$	3,560
N(1)—O(6)	$3/011$	3,052	C(6)—O(7)	$1/\bar{1}00$	3,366
C(2)—O(4)	$2/\bar{2}10$	3,415	C(7)—O(3)	$2/\bar{2}20$	3,436
C(2)—O(7)	$1/\bar{1}00$	3,429	O(3)—O(7)	$2/\bar{2}2\bar{1}$	2,673
C(3)—O(4)	$3/\bar{1}10$	3,294	O(3)—O(4)	$3/\bar{1}10$	2,668
C(3)—O(3)	$3/010$	3,678	O(6)—O(7)	$1/\bar{1}00$	2,830

Tableau 7. Géométrie des liaisons hydrogène

	$d_{(O-O \text{ ou } O-N)}$	$d_{(H-O \text{ ou } H-N)}$	α (\angle OHO ou \angle OHN)
O(3)H...O(4)	2,668 (2) Å	1,77 (5) Å	178 (4)°
O(6)H...O(7)	2,830 (3)	1,68 (5)	172 (3)
O(4)H...N(1)	2,738 (2)	1,80 (5)	176 (5)
O(7)H...O(3)	2,673 (3)	1,88 (5)	173 (5)
N(1)H...O(6)	3,052 (3)	2,18 (4)	174 (4)

montrent comment sont disposées les molécules dans la maille.

Les auteurs remercient M le Professeur Toussaint pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et M M. Vermeire pour l'étude préliminaire et la sélection de l'échantillon.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. National Research Council, Ottawa, Canada.
- CREMER, D. & POPLE, J. A. (1975). *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). Dans *Computing Methods and the Phase Problem*, édité par R. PEPINSKY, J. M. ROBERTSON & J. C. SPEAKMAN. Oxford: Pergamon Press.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- KARLE, I. L. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 765–769.
- KOCH, M. H. J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 67–70.
- KOETZLE, T. F., LEHMANN, M. S. & HAMILTON, W. C. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 231–236.
- PREWITT, C. T. (1967). *SFLS* program, State Univ. of New York, Stony Brook, Long Island, New York 11790, USA.
- WELTER, A., JADOT, J., DARDENNE, G., MARLIER, M. & CASIMIR, J. (1976). *Phytochemistry*, **15**, 747–749.