

Iodométhylate d'Isoaffinisine

PAR J. P. DECLERCQ, G. GERMAIN ET M. VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, 1 place L. Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

ET P. WOLLAST ET J. PECHER

Service de Chimie Organique, Université Libre de Bruxelles, 50 avenue Roosevelt, B-1050 Bruxelles, Belgique

(Reçu le 1 juin 1977, accepté le 9 juin 1977)

Abstract. $(C_{22}H_{29}N_2O)^+I^-$, monoclinic, space group $P2_1$, $a = 7.703(2)$, $b = 8.180(2)$, $c = 16.559(4)$ Å, $\beta = 94.08(2)^\circ$, $Z = 2$. The structure, solved by Patterson and heavy-atom methods, was refined by least squares to an R value of 0.04 for 985 observed reflexions. The molecular configuration is only partially consistent with previous predictions based on chemical and spectroscopic arguments.

Introduction. Appliquée à l'iodométhylate d'affinisine, la transposition de Stevens peut conduire à six composés isomères $C_{21}H_{26}N_2O$. L'examen des propriétés spectroscopiques du composé majeur obtenu, l'isoaffinisine (Wollast & Pecher, 1977), permet d'écartier cinq de ces structures sans apporter pour autant une preuve convaincante en faveur de la sixième, l'iso-

affinisine, qui est peu stable à l'air mais donne un iodométhylate stable et bien cristallisé (fus. 245–246 °C).

Nous avons entrepris l'étude radiocristallographique de ce dernier produit afin d'en déterminer la structure de manière certaine. Le spectre de diffraction a été relevé sur un diffractomètre semi-automatique Picker, à quatre cercles (Mo $K\alpha$). 1060 réflexions ont été mesurées jusqu'à une valeur maximum de 2θ égale à 40° . 985 de ces réflexions peuvent être considérées comme observées [$I > 2,5\sigma(I)$]. La structure a été résolue en recherchant d'abord la position de l'atome d'iode, par interprétation de la fonction de Patterson, puis en appliquant la méthode de l'atome lourd.

Une première synthèse de Fourier nous a permis de localiser la plupart des atomes mais nous avons

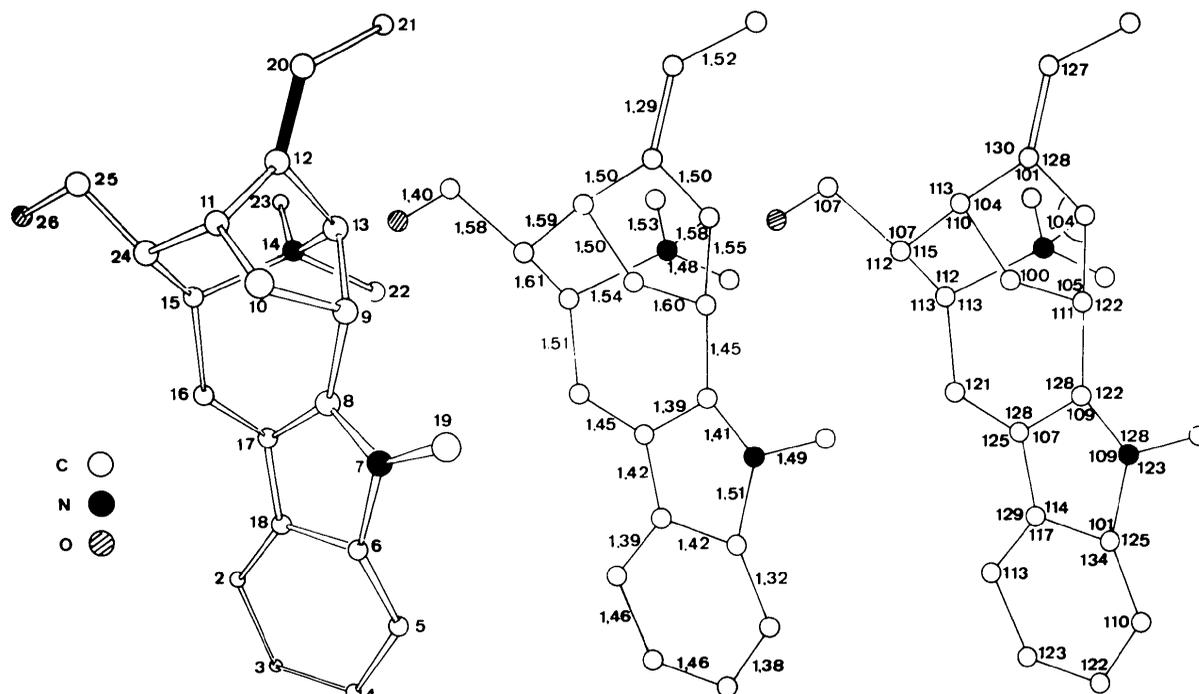


Fig. 1. Numérotation des atomes, distances interatomiques (Å) et angles de valence (°).

Tableau 1. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^4$)

	x	y	z
I(1)	3836 (1)	411 (0)	6355 (0)
C(2)	6944 (13)	1898 (13)	661 (6)
C(3)	8112 (14)	1385 (12)	56 (6)
C(4)	8505 (8)	-332 (10)	-99 (4)
C(5)	7640 (10)	-1598 (9)	253 (4)
C(6)	6540 (10)	-1007 (9)	758 (4)
N(7)	5421 (7)	-2027 (6)	1274 (3)
C(8)	4412 (9)	-987 (9)	1736 (4)
C(9)	3083 (9)	-1612 (9)	2235 (4)
C(10)	1181 (10)	-1330 (11)	1801 (4)
C(11)	406 (8)	-252 (8)	2414 (4)
C(12)	1038 (9)	-970 (9)	3212 (4)
C(13)	2956 (9)	-1046 (9)	3124 (4)
N(14)	3648 (6)	740 (7)	3299 (3)
C(15)	3001 (8)	1967 (9)	2641 (4)
C(16)	4213 (9)	2092 (9)	1966 (4)
C(17)	4810 (7)	629 (9)	1574 (3)
C(18)	6094 (7)	597 (10)	1003 (3)
C(19)	5503 (10)	-3843 (9)	1295 (5)
C(20)	171 (10)	-1671 (10)	3756 (5)
C(21)	918 (13)	-2510 (13)	4519 (5)
C(22)	5574 (9)	739 (8)	3417 (5)
C(23)	3086 (10)	1285 (10)	4122 (4)
C(24)	1022 (10)	1590 (10)	2311 (5)
C(25)	-320 (13)	2697 (12)	2742 (6)
O(26)	134 (9)	4325 (10)	2615 (5)

rencontré dans les synthèses suivantes des difficultés à repérer les quatre carbones C(2), C(3), C(4) et C(5) du cycle benzénique. Ils sont apparus dans les synthèses de Fourier ultérieures avec une netteté suffisante pour amorcer le processus d'affinement. Celui-ci a été mené par un calcul de moindres carrés dans l'approximation des blocs diagonaux (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966). A l'issue de cet affinement nous trouvons les paramètres consignés au Tableau 1, pour les atomes numérotés conformément à la Fig. 1.*

Discussion. L'iodométhylate d'isoaffinisine est un composé ionique où l'anion est l'ion iodure et le cation, un ion organique contenant un azote quaternaire: N(14).

La Fig. 1 et le Tableau 2 donnent des distances interatomiques (Å) et les angles de valence ($^\circ$) dans l'ion moléculaire. Les écarts-type calculés pour les distances sont de l'ordre de 0,010 Å pour la majorité d'entre elles mais ils sont quelque peu supérieurs (0,014 Å) pour les distances entre atomes du cycle benzénique et entre atomes des chaînes latérales, $>CH-CH_2-OH$ et $>C=CH-CH_3$. Les écarts-type sur les angles s'échelonnent entre 0,5 et 1 $^\circ$.

La configuration de la molécule (Fig. 2) est bien celle prédite par Wollast & Pecher (1977) sur la base d'arguments chimiques et spectroscopiques. La con-

figuration absolue est celle adoptée dans les dessins des Figs. 1 et 2, puisque l'affinisine a été corrélée avec la voachalotine, la sarpagine et l'ajmaline (Braekman, Dubois, Balikdjian, Kaisin, Pecher & Martin, 1965). Le noyau de la molécule est formé de la condensation d'un groupe indole avec un système tétracyclique comportant des cycles à 5, 6, 7 et 8 atomes respectivement. On trouve au Tableau 3 les valeurs des angles de torsion relatifs à cette partie de la molécule.

Le fragment indolique, y compris les atomes C(9), C(16) et C(19), est plan, en bonne approximation. Quant aux positions des chaînes latérales, les valeurs des angles de torsion $C(11)-C(24)-C(25)-O(26) = -176^\circ$ et $C(11)-C(12)-C(20)-C(21) = +174^\circ$ permettent d'affirmer que la liaison $C(25)-O(26)$ est pratiquement dans le plan $C(11)-C(24)-C(25)$ et que $C(20)-C(21)$ ne s'écarte guère du plan $C(11)-C(12)-C(20)$. Ce dernier point confirme le caractère de double liaison entre C(12) et C(20) indiqué par la distance de 1,29 Å.

Tableau 2. *Angles de valence* ($^\circ$) *autour de N(14)* et C(13)

C(13)-N(14)-C(22)	110	C(23)-N(14)-C(13)	109
C(15)-N(14)-C(23)	110	C(13)-N(14)-C(15)	113
C(22)-N(14)-C(23)	103	C(9)-C(13)-N(14)	114
C(22)-N(14)-C(15)	111	C(12)-C(13)-N(14)	106

Tableau 3. *Angles de torsion* ($^\circ$) *dans le fragment tétracyclique*

La convention de signe pour les angles de torsion est celle de Klyne & Prelog (1960).

C(17)-C(8)-C(9)-C(10)	+71
C(17)-C(8)-C(9)-C(13)	-53
C(9)-C(8)-C(17)-C(16)	+12
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-119
C(13)-C(9)-C(10)-C(11)	+15
C(8)-C(9)-C(13)-C(12)	+143
C(8)-C(9)-C(13)-N(14)	+29
C(10)-C(9)-C(13)-C(12)	+16
C(10)-C(9)-C(13)-N(14)	-98
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-40
C(9)-C(10)-C(11)-C(24)	+81
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	+52
C(24)-C(11)-C(12)-C(13)	-67
C(10)-C(11)-C(24)-C(15)	-75
C(12)-C(11)-C(24)-C(15)	+41
C(11)-C(12)-C(13)-C(9)	-40
C(11)-C(12)-C(13)-N(14)	+80
C(9)-C(13)-N(14)-C(15)	+45
C(12)-C(13)-N(14)-C(15)	-68
C(13)-N(14)-C(15)-C(16)	-90
C(13)-N(14)-C(15)-C(24)	+38
N(14)-C(15)-C(16)-C(17)	+50
C(24)-C(15)-C(16)-C(17)	-77
N(14)-C(15)-C(24)-C(11)	-25
C(16)-C(15)-C(24)-C(11)	+103
C(15)-C(16)-C(17)-C(8)	0

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32778: 14 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.

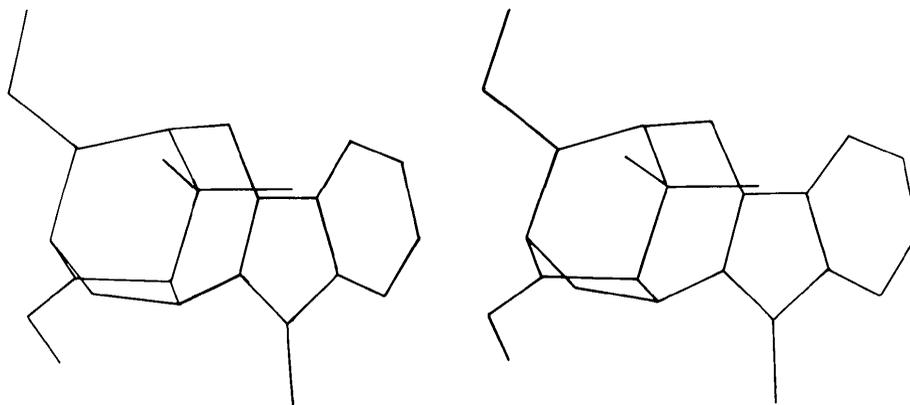


Fig. 2. Vue stéréoscopique de l'ion moléculaire.

Les six liaisons $C(sp^3)-C(sp^3)$ du système tétracyclique ont une longueur moyenne de 1,56 Å. Quatre d'entre elles ont une longueur supérieure à 1,54 Å. Mais, l'écart-type sur les distances est tel qu'il serait téméraire de conclure qu'il s'agit là de manifestation de tensions dans cette partie de la molécule.

Le présent travail confirme que l'isoaffinisine est un produit de transposition de Stevens; de plus, il met en évidence que la transposition s'accompagne d'une inversion imprévue de la configuration géométrique de la double liaison trisubstituée. Celle-ci est *E* dans l'affinisine et *Z* dans l'isoaffinisine.

JPD et PW remercient respectivement le Fonds National de la Recherche Scientifique et l'Institut pour

l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture, pour les mandats qui leur ont été octroyés.

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.
 BRAEKMAN, J. C., DUBOIS, J., BALIKDJIAN, M., KAISIN, M., PECHER, J. & MARTIN, R. H. (1965). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **74**, 253-269.
 KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521.
 WOLLAST, P. & PECHER, J. (1977). En préparation.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 3241-3243

Diméthyl-2,2 Thiényl-5 Dioxanne-1,3 Dione-4,6

PAR R. KAMARA, J. P. DECLERCQ, J. M. DEREPE, G. GERMAIN ET M. VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, 1 place L. Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 2 juin 1977, accepté le 9 juin 1977)

Abstract. $C_{10}H_{10}O_4S$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 5.392$ (1), $b = 14.527$ (3), $c = 13.040$ (3) Å, $V = 1021$ Å³, $D_c = 1.472$ g cm⁻³ and $Z = 4$. The crystal structure was solved from diffractometer data by direct methods (*MULTAN*) and refined by least-squares calculations. The final *R* value is 0.037 for 838 reflexions. In this thienyl derivative of Meldrum's acid the dioxanedione ring is in a flattened-boat conformation.

Introduction. Diverses études conformationnelles ont

été menées sur le diméthyl-2,2 dioxanne-1,3 dione-4,6 (ou acide de Meldrum) (Fig. 1) et sur ses dérivés. Toutefois, à notre connaissance, aucune détermination de structure par diffraction de rayons X n'a été faite à ce jour. C'est la raison qui nous a incité à entreprendre l'étude du dérivé portant un groupement thiényl sur la position 5 de l'acide de Meldrum, dérivé bien cristallisé et adéquat aux mesures de diffraction.

Le groupe spatial a été déterminé sur des clichés de Weissenberg; les paramètres réticulaires finaux et les