

Un aspect particulier de cette structure est le rôle de la molécule d'eau. Nous n'avons pas pu situer les atomes d'hydrogène par diffraction des rayons X. Cependant, chaque atome d'oxygène appartient au polyèdre de coordination de deux cations sodium; l'angle Na—O—Na (104°) est en bon accord avec ce qui peut être attendu pour un environnement tétraédrique. Une étude par spectroscopie infrarouge qui ne sera pas développée ici nous a permis de montrer que chaque groupement O—H de la molécule d'eau était engagé dans une liaison hydrogène faible d'énergie différente, l'une de type O—H...F l'autre O—H...Br; il est alors possible de situer un atome d'hydrogène entre O et F(2) les angles F(2)—O—Na et F(2)—O''—Na étant respectivement de 112° et de 106°. Trois des directions OH<sub>2</sub>E<sub>2</sub> du tétraèdre étant alors définies la deuxième direction O—H est alors imposée, elle est approximativement dirigée vers l'atome de brome Br'' (Fig. 1).

L'ensemble des résultats que nous avons mis en évidence pour NaSbBrF<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O est comparable à ceux de NaSbClF<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. Ces deux sels ne sont cependant pas isotypes.

La coordination 8 autour de l'antimoine(III) suivant la géométrie du dodécaèdre est à notre connaissance inédite pour tous les composés de l'antimoine(III); elle constitue un intermédiaire entre le type 7 octaèdre monocapé 3.3.1 observé dans de très nombreux fluoroantimonates (Fourcade, 1975) et la coordination 9

présente dans CsSbBrF<sub>3</sub> (Ducourant, Jumas, Fourcade & Mascherpa, 1977).

#### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORLFS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- DUCOURANT, B., BONNET, B., FOURCADE, R. & MASCHERPA, G. (1976a). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1089–1092.
- DUCOURANT, B., BONNET, B., FOURCADE, R. & MASCHERPA, G. (1976b). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **283**, 203–206.
- DUCOURANT, B., FOURCADE, R. & MASCHERPA, G. (1977). *J. Fluorine Chem.* A paraître.
- DUCOURANT, B., FOURCADE, R., PHILIPPOT, E. & MASCHERPA, G. (1975). *Rev. Chim. Minér.* **12**, 485–492.
- DUCOURANT, B., FOURCADE, R., PHILIPPOT, E. & MASCHERPA, G. (1976). *Rev. Chim. Minér.* **13**, 433–439.
- DUCOURANT, B., JUMAS, J. C., FOURCADE, R. & MASCHERPA, G. (1977). *Rev. Chim. Minér.* **14**, 76–82.
- FOURCADE, R. (1975). Thèse, Montpellier, n° 11726.
- GILLESPIE, R. J. (1972). *Molecular Geometry*. London: Van Nostrand-Reinhold.
- KIMBALL, G. E. (1940). *J. Chem. Phys.* **8**, 188.
- LIPPARD, S. J. (1967). *Progr. Inorg. Chem.* **8**, 109–193.

*Acta Cryst.* (1977). **B33**, 3696–3703

## Structure Moléculaire et Cristalline de l'Alcaloïde Crinamine

PAR R. ROQUES

*Laboratoire de Cristallographie, Université d'Abidjan, BP 4322, Côte d'Ivoire*

ET J. P. DECLERCQ ET G. GERMAIN

*Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique*

(Reçu le 5 mai 1977, accepté le 17 mai 1977)

Crinamine, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>, extracted from bulbs of *Crinum jagus*, crystallizes in the monoclinic space group *P2*<sub>1</sub> with *a* = 10.886 (3), *b* = 11.021 (6), *c* = 12.674 (5) Å, β = 93.7 (2)° and *Z* = 4 (m.p. 199–200°C). The structure was solved by direct methods and refined by least squares to a final *R* of 0.071 for 2894 observed reflexions. The present crystal structure determination confirms the molecular conformation proposed by DeAngelis & Wildman [*Tetrahedron* (1969), **25**, 5099–5112].

### Introduction

Cet alcaloïde extrait de *Crinum jagus* nous a été fourni par le Laboratoire de Chimie Organique de l'Université

d'Abidjan afin de l'identifier et d'en définir la structure. Après purification et cristallisation dans le chloroforme, la très faible quantité de substance obtenue nous a permis de faire uniquement une microanalyse

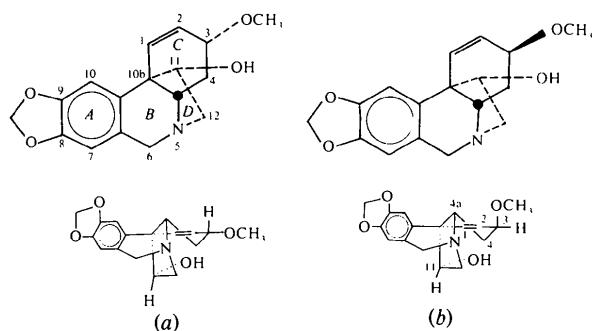


Fig. 1. Configuration (a) de la crinamine et (b) de l'haemanthamine.

élémentaire, un spectre de masse et une étude par diffraction des rayons X. Le spectre de masse et l'analyse élémentaire nous ont conduit à lui attribuer la formule globale  $C_{17}H_{19}NO_4$ . A cette même formule globale correspondent deux structures proposées par Fales & Wildman (1960) et DeAngelis & Wildman (1969): la crinamine (Fig. 1a) et l'haemanthamine (Fig. 1b). La structure de l'haemanthamine a été confirmée par Clardy, Hauser, Dahm, Jacobson & Wildman (1970) lors d'une étude du *p*-bromobenzoate d'haemanthamine par diffraction des rayons X.

Le présent travail confirme la conformation moléculaire proposée pour la crinamine.

Au cours de la même extraction avaient été obtenus les alcaloïdes suivants dont les structures ont été déterminées antérieurement: la lycorine (Roques, Piquion, Fourme & André, 1974), l'ambelline (Roques, Lapasset, Fourme, André & Renaud, 1976) et la des-*N*-méthyl-galanthamine (Roques & Lapasset, 1976).

### Partie expérimentale

Les cristaux se présentent sous la forme de parallélépipèdes de couleur jaunâtre. Celui employé pour nos mesures avait les dimensions suivantes:  $0,20 \times 0,27 \times 0,33$  mm.

#### Données cristallographiques

Système cristallin: monoclinique, groupe spatial  $P2_1$ ,  $a = 10,886$  (3),  $b = 11,021$  (6),  $c = 12,674$  (5) Å,  $\beta = 93,7$  (2)°,  $Z = 4$ .

Les intensités ont été mesurées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Siemens. Ces mesures ont été effectuées à 21°C en utilisant le rayonnement Cu  $K\alpha$  filtré par un monochromateur au graphite. Nous avons collecté 3030 réflexions ( $\theta_{\max} = 65^\circ$ ). Compte tenu des dimensions homogènes du cristal, il n'a pas été fait de correction d'absorption.

#### Détermination et affinement de la structure

La structure a été résolue par le système de pro-

Tableau 1. Ensemble des phases de départ (°)

L'énantiomorphe est fixé par 723.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>E</i>	$\varphi$	Origine
7	7	-3	2,59	315	
7	2	3	2,32	45	
12	3	3	2,28	0	
2	1	3	3,77	45	
2	2	6	3,25	45	
8	2	-4	2,26	135	
4	0	6	2,10	180	

Tableau 2. Coordonnées ( $\times 10^4$ ) des atomes de carbone, azote et oxygène de la crinamine

Les écarts-type sont entre parenthèses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Molécule I			
C(1)	6644 (5)	7849 (0)	5880 (5)
C(2)	6162 (6)	7827 (0)	6806 (6)
C(3)	5501 (6)	8902 (7)	7266 (5)
C(4)	5107 (6)	9849 (7)	6422 (5)
C(4a)	6187 (5)	10106 (6)	5736 (5)
N(5)	5884 (4)	10947 (5)	4863 (4)
C(6)	7055 (6)	11432 (6)	4498 (6)
C(6a)	8008 (5)	10484 (6)	4386 (5)
C(7)	9120 (6)	10872 (0)	3962 (5)
C(8)	9998 (6)	9984 (8)	3872 (5)
C(9)	9800 (6)	8772 (7)	4135 (5)
C(10)	8736 (6)	8370 (7)	4576 (6)
C(10a)	7829 (5)	9277 (6)	4708 (5)
C(10b)	6604 (5)	8945 (6)	5161 (5)
C(11)	5644 (5)	8860 (6)	4209 (5)
C(12)	5251 (5)	10221 (6)	4034 (5)
O(13)	11188 (4)	10131 (6)	3539 (4)
C(14)	11606 (7)	8885 (10)	3398 (7)
O(15)	10855 (4)	8077 (6)	3989 (4)
O(16)	4454 (5)	8409 (6)	7767 (4)
O(17)	3942 (8)	9264 (11)	8480 (7)
O(18)	4545 (4)	8209 (4)	4390 (4)
Molécule II			
C(1)	1452 (6)	2803 (6)	10990 (5)
C(2)	965 (6)	2944 (7)	11923 (5)
C(3)	431 (6)	4124 (8)	12289 (5)
C(4)	119 (6)	5024 (7)	11390 (5)
C(4a)	1204 (5)	5074 (6)	10676 (5)
N(5)	958 (5)	5852 (5)	9747 (4)
C(6)	2153 (6)	6142 (6)	9313 (5)
C(6a)	3003 (6)	5083 (7)	9262 (5)
C(7)	4129 (7)	5263 (7)	8782 (5)
C(8)	4870 (6)	4269 (8)	8710 (5)
C(9)	4583 (6)	13132 (0)	9098 (6)
C(10)	3505 (6)	2922 (0)	9594 (6)
C(10a)	2717 (5)	3953 (0)	9684 (5)
C(10b)	1488 (5)	3813 (6)	10201 (5)
C(11)	488 (6)	3714 (6)	9272 (5)
C(12)	192 (6)	5071 (7)	8982 (6)
O(13)	6042 (4)	4199 (7)	8304 (4)
C(14)	6343 (7)	2920 (9)	8303 (7)
O(15)	5521 (5)	2300 (6)	8957 (5)
O(16)	-657 (5)	3812 (6)	12846 (4)
C(17)	-1115 (8)	4818 (11)	13431 (7)
O(18)	-654 (4)	3179 (4)	9528 (4)

grammes *MULTAN* 74 (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1974).

Les facteurs d'échelle et de température globaux ont été calculés par la méthode de Wilson. Les moyennes statistiques calculées sont en bon accord avec les valeurs théoriques valables pour un groupe spatial non centrosymétrique. 300 réflexions pour lesquelles  $E > 1,56$  ont été utilisées. L'ensemble des réflexions de départ qui a conduit à la solution est donné dans le Tableau 1. Il correspond au COMBINED FOM le plus élevé.

Le calcul de la synthèse de Fourier correspondante a révélé 29 atomes lourds. Un recyclage par la formule de la tangente n'a conduit à aucun résultat. Par contre, un calcul de facteurs de structure portant sur toutes les réflexions et la synthèse de Fourier correspondante a

révélé 14 atomes supplémentaires. Le dernier atome est apparu après un deuxième cycle analogue.

L'affinement par moindres carrés (Busing, Martin & Levy, 1962) a porté sur les atomes autres que les hydrogènes. Tous les hydrogènes ont pu être localisés par Fourier-différence. Nous leur avons attribué l'agitation thermique isotrope des atomes auxquels ils sont liés. Les paramètres trouvés à l'issue de l'affinement sont consignés dans les Tableaux 2 et 3.

Nous avons utilisé les facteurs de diffusion atomique de Doyle & Turner (1968) pour les atomes de carbone, azote et oxygène et ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène. La valeur finale du facteur de reliabilité  $R$  vaut 0,071 pour 2894 réflexions observées.\*

### Description de la structure

Les distances interatomiques et les écarts-type sont donnés sur la Fig. 2. Les angles de valence sont sur la Fig. 3. Les écarts-type calculés maxima sur les angles sont de 0,5 et 0,6° entre atomes lourds et entre hydrogènes respectivement.

La jonction entre les cycles *B* et *C* est *trans*. Les carbones chiraux C(4a), C(10b) et C(11) sont *S* tandis que C(3) est *R*. L'hydroxyle en position 11 est *endo* par rapport au cycle cyclohexénique. Ceci confirme les hypothèses de DeAngelis & Wildman (1969) basées sur une étude de spectres de dichroïsme circulaire. Le méthoxy en position 3 est en orientation pseudo-équatoriale. Il est à remarquer qu'une étude des modèles moléculaires de Dreiding met en évidence une interconversion facile du cycle cyclohexénique *C* entre la forme demi-chaise déformée (Fig. 4a) et la forme bateau (Fig. 4b). Une étude en solution est en cours car la forme bateau doit être stabilisée par la forte liaison hydrogène O—H...OCH qui peut se créer entre ces deux groupements. Le Tableau 4 donne les plans moyens principaux des deux molécules. Le cycle aromatique de la deuxième molécule est moins déformé que celui de la première. De même le cycle *E* de la deuxième molécule s'écarte peu du plan du cycle *A*. Les atomes C(10b), C(11), C(12) et N(5) sont dans un même plan conférant à l'hétérocycle pentagonal *D* une conformation enveloppe idéale.

La Fig. 5 donne les angles de torsion dans la convention de Klyne & Prelog (1960).

Tableau 3. Coordonnées ( $\times 10^4$ ) des atomes d'hydrogène

Molécule I	x	y	z
H(101)	6900	6950	5850
H(102)	6200	7100	7300
H(103)	6350	9300	7700
H(104)	4750	10650	6700
H(204)	4400	9500	6000
H(104a)	7000	10400	6100
H(106)	7350	12100	5000
H(206)	6900	11800	3700
H(107)	9400	11700	4000
H(110)	8500	7490	4600
H(111)	5850	8430	3450
H(112)	4400	10200	4000
H(212)	5400	10540	3350
H(114)	12600	8800	3750
H(214)	11500	8650	2600
H(117)	3500	10000	7900
H(217)	3300	8800	8650
H(317)	4600	9700	9000
H(118)	4700	7440	4550
Molécule II			
H(101)	1700	1900	10900
H(102)	1000	2350	12600
H(103)	1150	4400	12750
H(104)	-100	5900	11600
H(204)	-500	4470	10850
H(104a)	1900	5100	11000
H(106)	2700	6800	9750
H(206)	2000	6500	8600
H(107)	4200	5950	8400
H(110)	3350	2100	9900
H(111)	750	3150	8700
H(112)	-750	5130	9100
H(212)	500	5400	8400
H(114)	7150	2500	8500
H(214)	6100	2400	7450
H(117)	-1500	5600	12900
H(217)	-1700	4500	14000
H(317)	-300	5200	14000
H(118)	-450	2490	9850

\* 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 32789; 31 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.

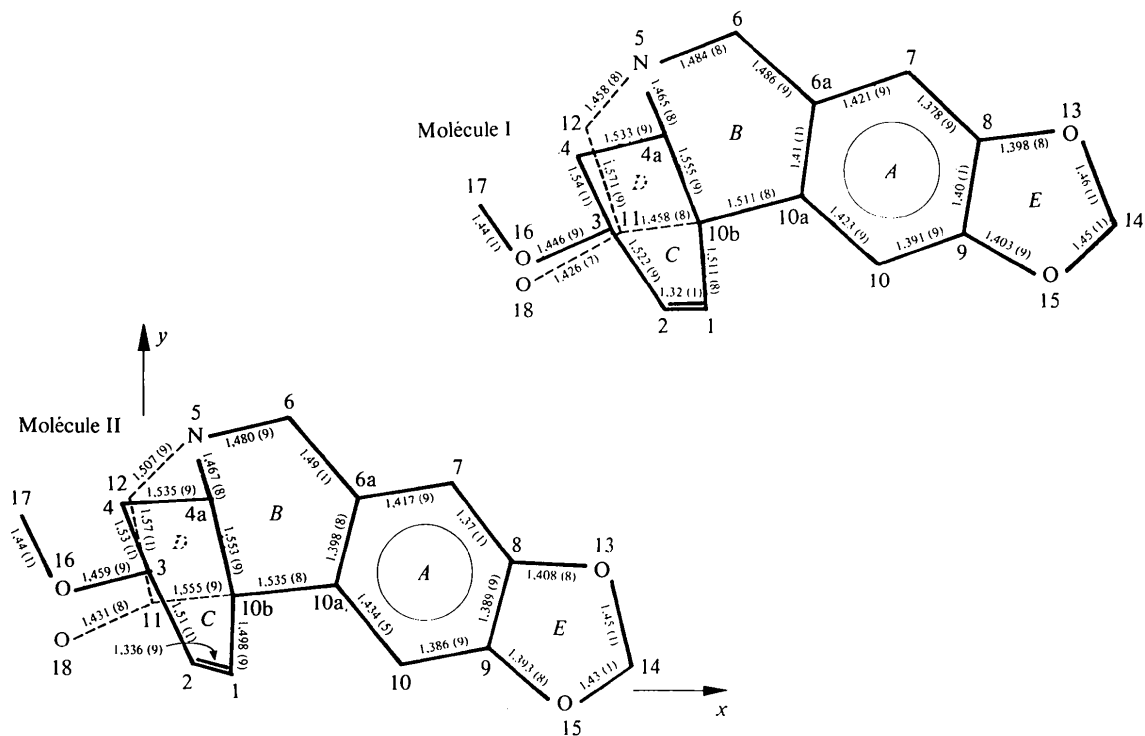
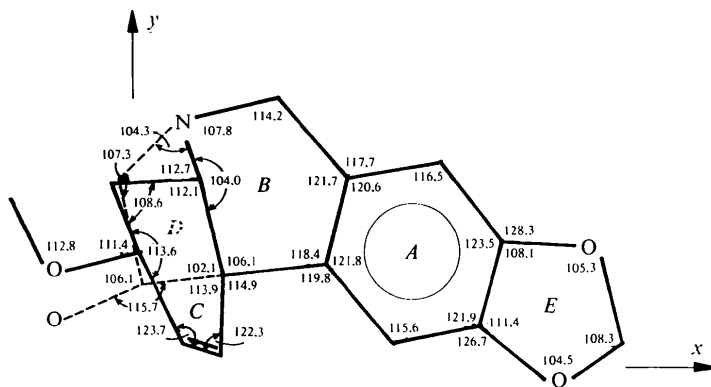
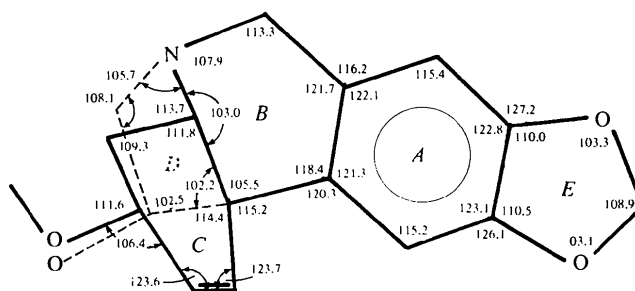


Fig. 2. Distances de liaison (Å) de la crinamine.

- ∠ 6, 5, 12 110.4
- ∠ 18, 11, 10b 115.9
- ∠ 18, 11, 12 106.2
- ∠ 1, 10b, 4a 111.9
- ∠ 11, 10b, 10a 106.4
- ∠ 2, 3, 4 112.3



- ∠ 6, 5, 12 110.3
- ∠ 10a, 10b, 11 105.7
- ∠ 1, 10b, 4a 113.0
- ∠ 10b, 11, 12 103.5
- ∠ 16, 3, 2 106.6

Fig. 3. Angles de valence (°) de la crinamine.

Tableau 4. *Plans moyens importants et distances en Å des atomes à ces plans*

L'espace est rapporté à trois axes orthonormés  $Oz$  suivant  $c$ ,  $Oy$  suivant  $b$  et  $Ox$  suivant  $a^*$ . Les astérisques signalent les atomes dont les coordonnées ont servi au calcul de plan moyen.

Molécule I	Plan 1	Plan 2	Plan 3	Molécule II	Plan 4	Plan 5	Plan 6
C(1)	0,60	-0,00*		C(1)	0,56	0,01*	-0,73
C(2)	1,47	0,00*		C(2)	1,39	-0,01*	
C(3)	1,98	-0,00*		C(3)	1,86	0,00*	
C(4)	1,09	-0,44		C(4)	0,98	-0,42	
C(4a)	0,76	0,31	-0,63	C(4a)	0,71	0,31	-0,63
N(5)	-0,15	-0,10	-0,01*	N(5)	-0,20	-0,09	-0,01*
C(6)	-0,03			C(6)	-0,06		
C(6a)	-0,02*			C(6a)	-0,02*		
C(7)	-0,00*			C(7)	0,01*		
C(8)	0,02*			C(8)	0,00*		
C(9)	-0,02*			C(9)	-0,00*		
C(10)	0,00*			C(10)	-0,00*		
C(10a)	0,02*			C(10a)	0,01*		
C(10b)	0,01	0,00	0,01*	C(10b)	-0,01	-0,00*	0,01*
C(11)	-1,44		-0,02*	C(11)	-1,48		-0,01*
C(12)	-1,49		0,02*	C(12)	-1,57		0,01*
O(13)	0,11			O(13)	0,06		
C(14)	-0,17			C(14)	-0,14		
O(15)	0,05			O(15)	0,04		
O(16)	2,06	-0,89		O(16)	1,90	-0,88	
C(17)	2,87	-0,71		C(17)	2,59	-0,76	
O(18)	-1,79		-1,21	O(18)	-1,86		0,01

## Equations des plans

$$\begin{aligned} 1 & 0,3967X + 0,2003Y + 0,8958Z - 10,2543 = 0 \\ 2 & 0,8663X + 0,3202Y + 0,3833Z - 11,7002 = 0 \\ 3 & 0,7371X + 0,1517Y - 0,6586Z - 2,7701 = 0 \end{aligned}$$

## Angles des plans

$$\begin{aligned} \text{Plan 1 avec plan 2} & 41,3^\circ \\ \text{Plan 2 avec plan 3} & 64,2 \\ \text{Plan 1 avec plan 3} & -74,5 \end{aligned}$$

## Equations des plans

$$\begin{aligned} 4 & 0,4646X + 0,2378Y + 0,8530Z - 12,6983 = 0 \\ 5 & 0,8976X + 0,2726Y + 0,3464Z - 7,0411 = 0 \\ 6 & 0,7223X + 0,0122Y - 0,6914Z + 7,6558 = 0 \end{aligned}$$

## Angles des plans

$$\begin{aligned} \text{Plan 4 avec plan 5} & 39,0^\circ \\ \text{Plan 5 avec plan 6} & 65,7 \\ \text{Plan 4 avec plan 6} & -75,5 \end{aligned}$$

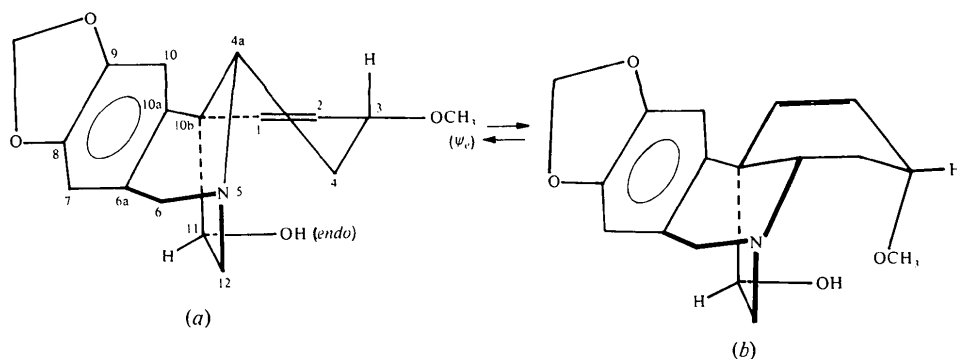


Fig. 4. Conformation (a) demi-chaise et (b) bateau.

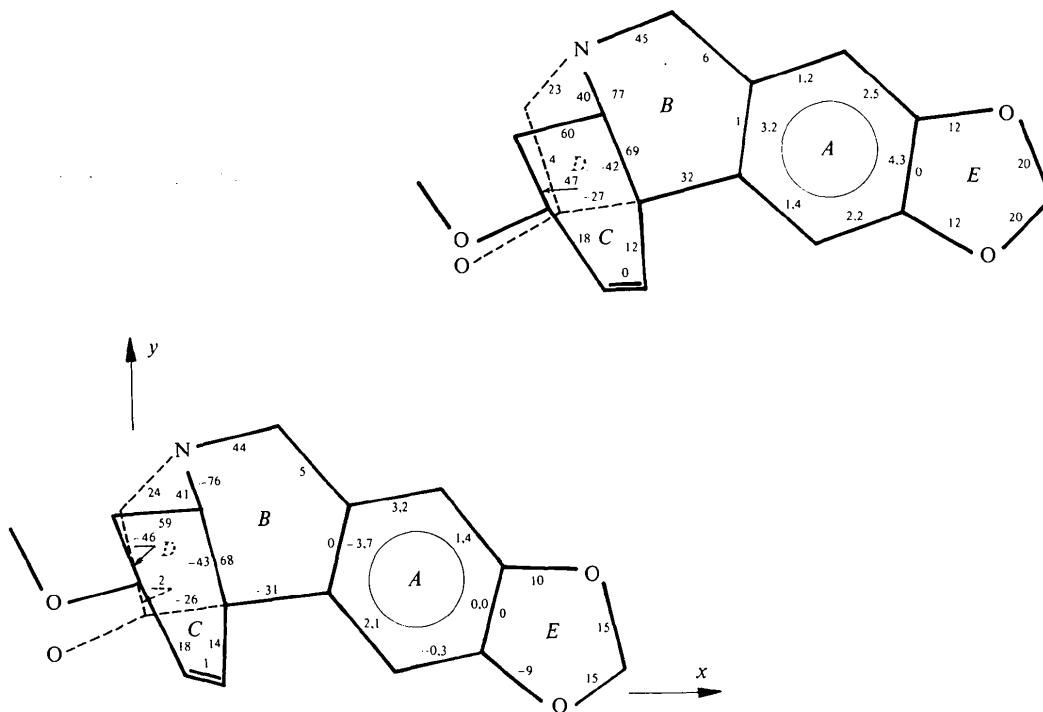


Fig. 5. Angles de torsion ( $^{\circ}$ ) de la crinamine.

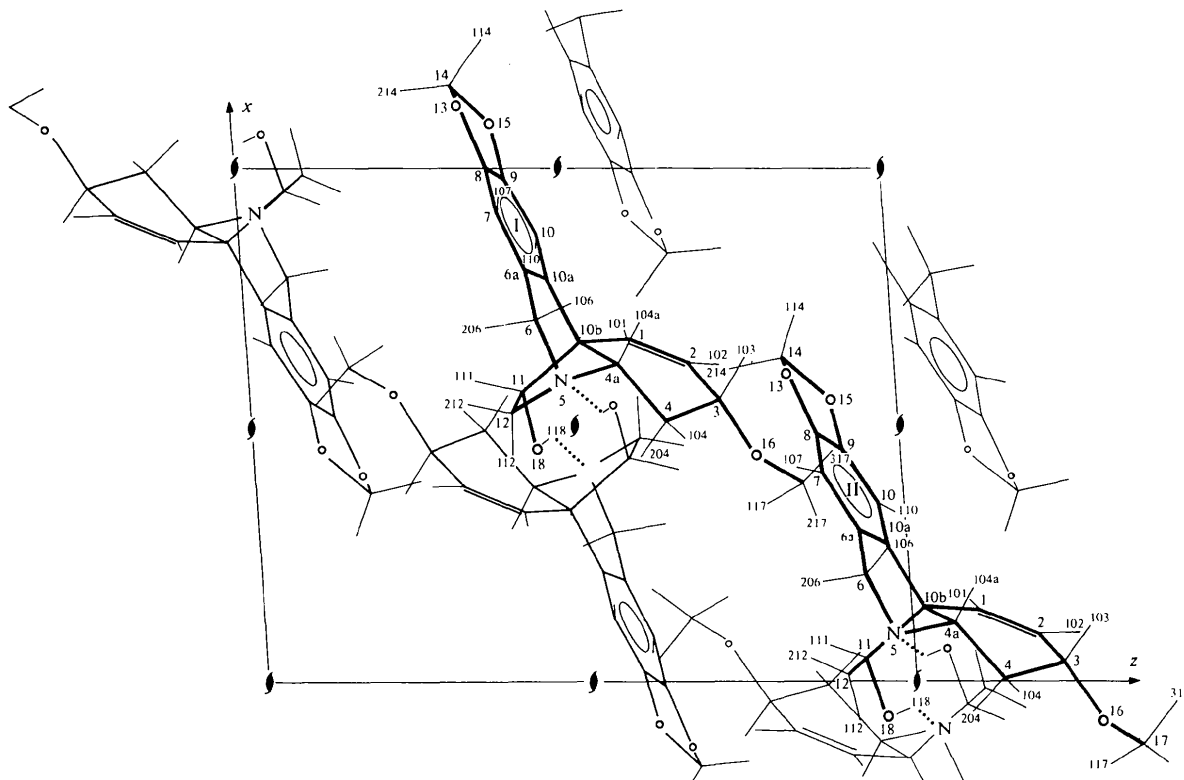


Fig. 6. Projection de la structure de la crinamine sur le plan *ac* suivant l'axe *b*.

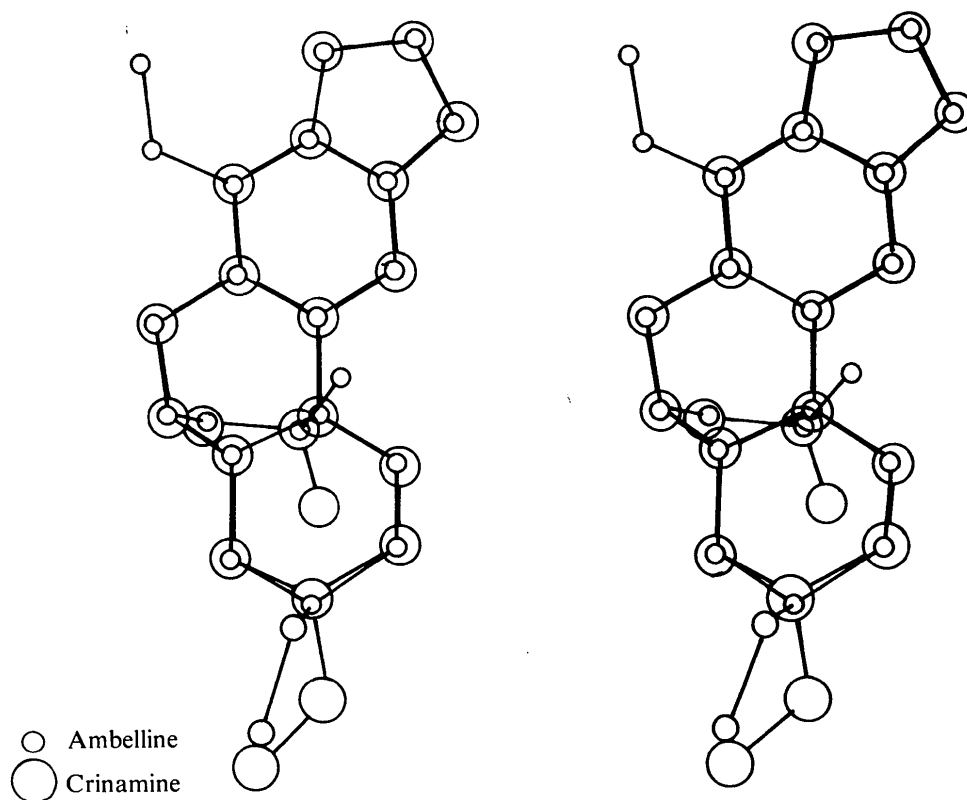


Fig. 7. Superposition des structures de la crinamine et de l'ambelline.

Tableau 5. *Liaisons hydrogène intermoléculaires de la crinamine*

Code de symétrie: nul  $x, y, z$ ; (a)  $1 - x, -\frac{1}{2} + y, 2 - z$ ; (b)  $1 - x, -\frac{1}{2} + y, 1 - z$ .

Liaison hydrogène	Distances (Å)		Angle (°)
	H...N	O...N	O...H...N
O(18,I)-H(118,I)...N(5,I,b)	1,930	2,718	147,5
O(18,II)-H(118,II)...N(5,II,a)	1,965	2,752	147,4

Le Tableau 5 donne les caractéristiques des liaisons hydrogène O-H...N représentées à la Fig. 6.

La Fig. 7 montre la superposition des squelettes de l'ambelline et de la crinamine effectuée grâce au programme *BMFIT* (Nyburg, 1974). Le fragment commun aux deux molécules introduit dans le calcul est constitué par les six carbones du noyau benzénique, les coordonnées de tous les atomes de l'ambelline ayant été

inversées. On constate que la superposition est bonne pour les cycles *A, B, D* et *E*. Le cycle *C* enveloppe dans le cas de la crinamine ne se superpose pas à celui de l'ambelline où il est bateau. La comparaison de ces deux structures énantiomères au niveau des cycles *A, B, C, D* et *E* met en relief le changement de conformation du cycle *C*.

La Fig. 8 donne les principales projections de Newman suivant les liaisons notées au-dessous de chaque représentation.

Nous remercions Mlle J. Piquion du Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences d'Abidjan qui a extrait ce composé. Nous remercions également le Professeur Gay et tout particulièrement M Bravic (Université de Bordeaux) qui nous ont permis d'effectuer les mesures d'intensité. Nos remerciements vont également au Professeur Walish (Université de Sarre, Sarrebruck) pour la microanalyse élémentaire et M Longuevialle (Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, Gif-sur-Yvette) pour la spectrométrie de masse. L'un de nous (JPD) titulaire d'un

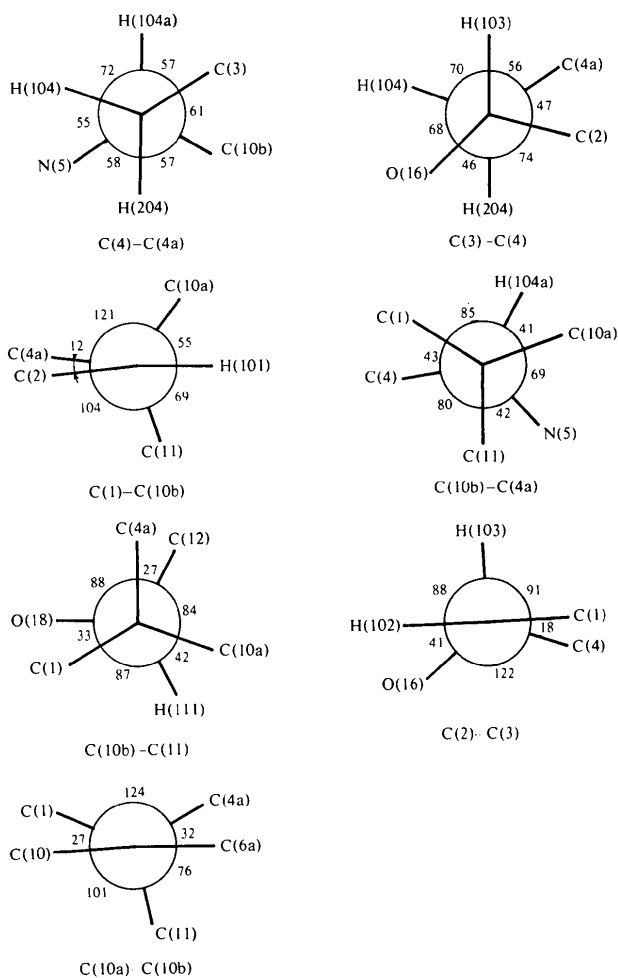


Fig. 8. Projections de Newman de la crinamine.

mandat du Fonds National de la Recherche Scientifique marque sa gratitude envers cette Institution. Nous remercions la Direction de l'OCM à Abidjan qui nous a permis d'effectuer tous les calculs sur ses ordinateurs.

### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CLARDY, J., HAUSER, F. M., DAHM, D., JACOBSON, R. A. & WILDMAN, W. C. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 6337-6339.
- DEANGELIS, G. G. & WILDMAN, W. C. (1969). *Tetrahedron*, **25**, 5099-5112.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390-397.
- FALES, H. M. & WILDMAN, W. C. (1960). *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 197-205.
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521-523.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN 74, a System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- NYBURG, S. C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 251-253.
- ROQUES, R. & LAPASSET, J. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 579-582.
- ROQUES, R., LAPASSET, J., FOURME, R., ANDRÉ, D. & RENAUD, M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1394-1398.
- ROQUES, R., PIQUION, J., FOURME, R. & ANDRÉ, D. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 296-299.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.