

- DUAX, W. L., WEEKS, C. M. & ROHRER, D. C. (1976). *Topics in Stereochemistry*, pp. 271–383. New York: John Wiley.
- HURT, C. J., CALABRESE, J. C. & WEST, R. (1975). *J. Organomet. Chem.* **91**, 273–278.
- KARLE, J., HAUPTMAN, H. & CHRIST, C. L. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 757–761.
- MAIN, P. (1976). *Crystallographic Computing Techniques*, edited by F. R. AHMED, pp. 97–105. Copenhagen: Munksgaard.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN 77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. York, England, and Louvain, Belgium.
- NAGY, J. (1977). *Period. Polytech. Chem. Eng.* **21**, 211–219.
- PÁRKÁNYI, L., SASVÁRI, K. & BARTA, I. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 883–887.
- SHELDRICK, G. M. (1977). *SHELX 77. A Program for Crystal Structure Determination*. Univ. of Cambridge, England.
- SMITH, Z., SEIP, H. M., HENGGE, E. & BAUER, G. (1976). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **30**, 697–702.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 3682–3685

Structure Cristalline de l'Oxymétavincadiformine $C_{21}H_{26}N_2O_4$

PAR NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France

RENÉ CÉOLIN

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté de Pharmacie, 2bis boulevard Tonnelé, 37032 Tours CEDEX, France

ET GUY CROQUELOIS, NICOLE KUNESCH ET JACQUES POISSON

Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France

(Reçu le 9 juin 1978, accepté le 1 août 1978)

Oxymétavincadiformine is orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, with $a = 9.711(3)$, $b = 13.812(5)$, $c = 13.955(4)$ Å. $Z = 4$, $D_c = 1.313$ g cm⁻³. Data were collected on an automatic diffractometer using Mo $K\alpha$ radiation. The structure was solved by direct methods and refined by a least-squares procedure to a final R of 0.049 for 1887 independent reflections. The H atoms were located and their positional parameters refined. The molecule contains a benzene, two other six-membered rings and two five-membered rings; its shape, rather closed, is stabilized by an intramolecular hydrogen bond.

Introduction

Croquefois, Kunesch & Poisson (1974) et Croquefois (1975) ont préparé l'oxymétavincadiformine $C_{21}H_{26}N_2O_4$ par une transposition oxydative de la vincadiformine sous l'action de l'acide *m*-chloro-perbenzoïque et ont déterminé sa formule stéréochimique. Le but de l'étude cristallographique est de vérifier la structure proposée (Fig. 1).

Le cristal utilisé mesure environ $0,40 \times 0,40 \times 0,24$ mm. Il a été obtenu en taillant à la lame de rasoir un échantillon issu de la recristallisation du produit dans le mélange éther-acétone.

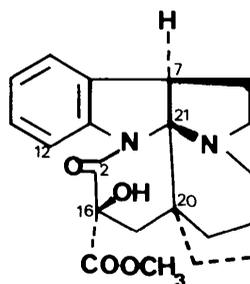


Fig. 1. Oxymétavincadiformine.

Données cristallographiques et mesure de l'intensité des réflexions

Les diagrammes d'oscillation et de Weissenberg révèlent un réseau de symétrie orthorhombique. Les extinctions systématiques correspondent au groupe spatial $P2_12_1$. Les paramètres cristallins indiqués ci-après ont été déterminés avec un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 utilisant le rayonnement $\text{Mo } K\alpha$ à partir des données angulaires de 15 réflexions. Ces paramètres sont: $a = 9,711$ (3), $b = 13,812$ (5) et $c = 13,955$ (4) Å. Ils permettent d'envisager la présence de quatre molécules par maille. En effet, dans cette hypothèse, la masse volumique calculée prend la valeur $D = 1,313 \text{ g cm}^{-3}$.

2562 réflexions indépendantes appartenant au domaine défini par les relations: $0 \leq \theta \leq 28^\circ$, $0 \leq h \leq 12$ et $0 \leq k, l \leq 18$, ont été mesurées avec le diffractomètre déjà cité. 1887 ont été conservées pour l'affinement de la structure; leurs intensités vérifient l'inégalité $I > 2\sigma(I)$.

Pour vérifier périodiquement la stabilité des conditions de fonctionnement du diffractomètre au cours des mesures, les réflexions d'indices 046, $25\bar{4}$ et $22\bar{6}$ ont été contrôlées toutes les 150 réflexions; l'écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure correspondants est égal à 0,012. Compte tenu du rayonnement utilisé, il n'a pas été fait de correction d'absorption.

Détermination de la structure

La structure a été résolue par la méthode de la multi-solution à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Les phases de 160 facteurs de structure normalisés dont les modules vérifient la relation $E \geq 1,76$ ont été calculées à partir de la séquence: $901 \pi/2$, $12,3,4 5\pi/4$, $340 \pi/2$, $360 \pi/2$, $478 \pi/4$ et $241 7\pi/4$. Les atomes d'oxygène, les atomes d'azote ainsi que 12 atomes de carbone ont pu être identifiés parmi les maximums de la synthèse de Fourier correspondante. Les autres atomes de carbone ont ensuite été localisés en analysant les sections de densité électronique. Le programme d'affinement utilisé est le programme XRAY (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972). Lorsque tous les 'atomes lourds' ont été affectés de coefficients d'agitation thermique anisotrope, une série de Fourier des différences ($F_o - F_c$) a fourni les positions approchées des atomes d'hydrogène. Les coefficients d'agitation thermique isotrope qui ont été attribués à ces derniers sont ceux des atomes de carbone auxquels ils sont liés. Ces coefficients n'ont pas été soumis à l'affinement. La valeur finale obtenue pour le facteur $R = \frac{\sum |F_o - |F_c||}{\sum F_o}$ est égale à 0,049.*

* 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 33851: 12 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques relatives*

Les coordonnées des atomes d'hydrogène ont été multipliées par 10^3 et celles des autres atomes par 10^4 .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
N(1)	5061 (3)	5178 (2)	9090 (2)	H(3')	245 (5)	511 (3)	665 (3)
C(2)	6132 (4)	4563 (3)	9248 (3)	H(3'')	263 (4)	389 (3)	672 (3)
C(3)	3161 (5)	4536 (4)	6807 (4)	H(5')	248 (4)	446 (3)	912 (3)
N(4)	3586 (3)	4517 (3)	7841 (3)	H(5'')	159 (4)	418 (3)	824 (3)
C(5)	2343 (4)	4659 (3)	8439 (4)	H(6')	152 (4)	608 (3)	891 (3)
C(6)	2020 (4)	5751 (3)	8361 (3)	H(6'')	137 (4)	592 (3)	774 (3)
C(7)	3463 (4)	6227 (3)	8285 (3)	H(7)	355 (4)	670 (3)	775 (3)
C(8)	3908 (4)	6615 (3)	9246 (3)	H(9)	303 (4)	788 (3)	932 (3)
C(9)	3549 (5)	7480 (3)	9691 (3)	H(10)	379 (4)	823 (3)	1095 (3)
C(10)	4053 (5)	7664 (4)	10599 (4)	H(11)	515 (4)	707 (3)	1171 (3)
C(11)	4858 (5)	6991 (4)	11067 (3)	H(12)	580 (4)	566 (3)	1097 (3)
C(12)	5208 (4)	6119 (3)	10643 (3)	H(14')	406 (4)	461 (3)	556 (3)
C(13)	4741 (4)	5961 (3)	9714 (3)	H(14'')	491 (4)	400 (3)	616 (3)
C(14)	4352 (5)	4634 (4)	6136 (4)	H(15')	455 (4)	624 (3)	625 (3)
C(15)	5187 (5)	5541 (3)	6367 (3)	H(15'')	604 (4)	555 (3)	589 (3)
C(16)	6564 (4)	3970 (3)	8365 (3)	H(17')	681 (4)	424 (3)	692 (3)
C(17)	6770 (4)	4670 (3)	7514 (3)	H(17'')	773 (4)	490 (3)	760 (3)
C(18)	7597 (5)	6785 (4)	7023 (3)	H(18')	737 (4)	687 (3)	646 (3)
C(19)	6408 (4)	6480 (3)	7668 (3)	H(18'')	803 (4)	743 (3)	722 (2)
C(20)	5709 (4)	5505 (3)	7409 (3)	H(8''')	852 (4)	638 (3)	708 (3)
C(21)	4469 (4)	5355 (3)	8102 (3)	H(19')	575 (4)	702 (3)	770 (3)
C(22)	7946 (5)	3492 (3)	8622 (3)	H(19'')	674 (4)	641 (3)	831 (3)
O(23)	7786 (3)	2624 (2)	8998 (3)	H(24')	930 (4)	235 (3)	985 (3)
C(24)	9034 (6)	2153 (4)	9336 (4)	H(24'')	983 (4)	229 (3)	888 (3)
O(25)	9022 (3)	3870 (3)	8513 (4)	H(24''')	877 (4)	152 (3)	936 (3)
O(26)	5595 (3)	3234 (2)	8188 (3)	H(26)	485 (4)	355 (3)	803 (3)
O(27)	6712 (4)	4480 (3)	10012 (2)				

Les coordonnées atomiques relatives, les principales distances interatomiques et les angles que font entre elles les liaisons issues d'un même atome sont rassemblés respectivement dans les Tableaux 1, 2 et 3. Chaque atome d'hydrogène est affecté du même indice que l'atome de carbone sur lequel il est fixé. La numérotation adoptée est indiquée sur la Fig. 2. La Fig. 3 représente la projection de la structure sur la face (100).

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

N(1)—C(2)	1,361 (5)	C(22)—O(25)	1,179 (6)
N(1)—C(13)	1,423 (5)	O(23)—C(24)	1,454 (7)
N(1)—C(21)	1,513 (5)	C(3)—H(3')	1,08 (4)
C(2)—C(16)	1,538 (6)	C(3)—H(3'')	1,04 (4)
C(2)—O(27)	1,210 (5)	C(5)—H(5')	1,00 (4)
C(3)—N(4)	1,501 (6)	C(5)—H(5'')	1,02 (4)
C(3)—C(14)	1,494 (7)	C(6)—H(6')	1,02 (4)
N(4)—C(5)	1,481 (6)	C(6)—H(6'')	1,10 (4)
N(4)—C(21)	1,486 (5)	C(7)—H(7)	1,00 (4)
C(5)—C(6)	1,543 (7)	C(9)—H(9)	0,92 (4)
C(6)—C(7)	1,552 (6)	C(10)—H(10)	0,96 (4)
C(7)—C(8)	1,507 (6)	C(11)—H(11)	0,95 (4)
C(7)—O(21)	1,572 (5)	C(12)—H(12)	0,98 (4)
C(8)—C(9)	1,391 (6)	C(14)—H(14')	0,85 (4)
C(8)—C(13)	1,377 (6)	C(14)—H(14'')	1,03 (4)
C(9)—C(10)	1,381 (7)	C(15)—H(15')	1,16 (4)
C(10)—C(11)	1,380 (7)	C(15)—H(15'')	1,06 (4)
C(11)—C(12)	1,384 (7)	C(17)—H(17')	1,01 (4)
C(12)—C(13)	1,391 (6)	C(17)—H(17'')	0,99 (4)
C(14)—C(15)	1,527 (7)	C(18)—H(18')	0,83 (4)
C(15)—C(20)	1,541 (5)	C(18)—H(18'')	1,02 (4)
C(16)—C(17)	1,543 (6)	C(18)—H(18''')	1,06 (4)
C(16)—C(22)	1,538 (6)	C(19)—H(19')	0,98 (4)
C(16)—O(26)	1,408 (5)	C(19)—H(19'')	0,95 (4)
C(17)—C(20)	1,554 (6)	C(24)—H(24')	0,81 (5)
C(18)—C(19)	1,524 (6)	C(24)—H(24'')	1,02 (4)
C(19)—C(20)	1,550 (6)	C(24)—H(24''')	0,91 (4)
C(20)—C(21)	1,558 (5)	O(26)—H(26)	0,87 (4)
C(22)—O(23)	1,317 (6)		

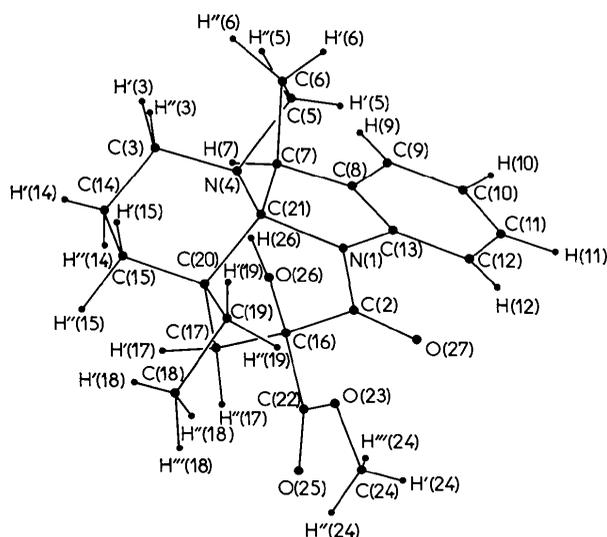


Fig. 2. Numérotation des atomes de la molécule d'oxymétavincadifformine.

Discussion

Les longueurs des liaisons C—C du noyau benzénique vont de 1,377 à 1,391 Å (Tableau 2) et admettent pour longueur moyenne 1,384 Å; elles sont donc très homogènes. Par contre, certains angles formés par trois atomes de carbone voisins appartenant au même noyau, en particulier C(11)—C(12)—C(13) (117°), s'écartent légèrement de la valeur théorique en raison, vraisemblablement, des tensions qui existent dans le cycle à cinq atomes contigu au noyau benzénique. On observe des déformations comparables dans d'autres

Tableau 3. Angles des liaisons (°)

C(2)—N(1)—C(13)	122,8 (3)	C(3)—C(14)—C(15)	110,7 (4)
C(2)—N(1)—C(21)	122,6 (3)	C(14)—C(15)—C(20)	110,3 (4)
C(13)—N(1)—C(21)	110,6 (3)	C(2)—C(16)—C(17)	108,6 (3)
N(1)—C(2)—C(16)	114,2 (3)	C(2)—C(16)—C(22)	106,2 (4)
N(1)—C(2)—O(27)	123,9 (4)	C(2)—C(16)—O(26)	110,0 (3)
C(16)—C(2)—O(27)	121,9 (4)	C(17)—C(16)—C(22)	109,6 (3)
N(4)—C(3)—C(14)	113,0 (4)	C(17)—C(16)—O(26)	113,8 (3)
C(3)—N(4)—C(5)	108,4 (3)	C(22)—C(16)—O(26)	108,3 (3)
C(3)—N(4)—C(21)	112,4 (3)	C(16)—C(17)—C(20)	116,8 (3)
C(5)—N(4)—C(21)	103,2 (3)	C(18)—C(19)—C(20)	115,7 (3)
N(4)—C(5)—C(6)	104,8 (4)	C(15)—C(20)—C(17)	109,4 (3)
C(5)—C(6)—C(7)	103,6 (3)	C(15)—C(20)—C(19)	109,6 (3)
C(6)—C(7)—C(8)	110,4 (3)	C(15)—C(20)—C(21)	109,6 (3)
C(6)—C(7)—C(21)	104,3 (3)	C(17)—C(20)—C(19)	109,4 (3)
C(8)—C(7)—C(21)	103,8 (3)	C(17)—C(20)—C(21)	110,8 (3)
C(7)—C(8)—C(9)	129,1 (4)	C(19)—C(20)—C(21)	108,0 (3)
C(7)—C(8)—C(13)	111,0 (4)	N(1)—C(21)—N(4)	108,5 (3)
C(9)—C(8)—C(13)	119,9 (4)	N(1)—C(21)—C(7)	102,2 (3)
C(8)—C(9)—C(10)	118,6 (4)	N(1)—C(21)—C(20)	107,1 (3)
C(9)—C(10)—C(11)	120,7 (4)	N(4)—C(21)—C(7)	106,1 (3)
C(10)—C(11)—C(12)	121,6 (4)	N(4)—C(21)—C(20)	113,4 (3)
C(11)—C(12)—C(13)	117,0 (4)	C(7)—C(21)—C(20)	118,6 (3)
N(1)—C(13)—C(8)	109,6 (3)	C(16)—C(22)—O(23)	112,4 (4)
N(1)—C(13)—C(12)	128,2 (4)	C(16)—C(22)—O(25)	123,6 (4)
O(23)—C(12)—O(25)	124,0 (4)	C(8)—C(13)—C(12)	122,1 (4)
C(22)—O(23)—C(24)	116,0 (4)		

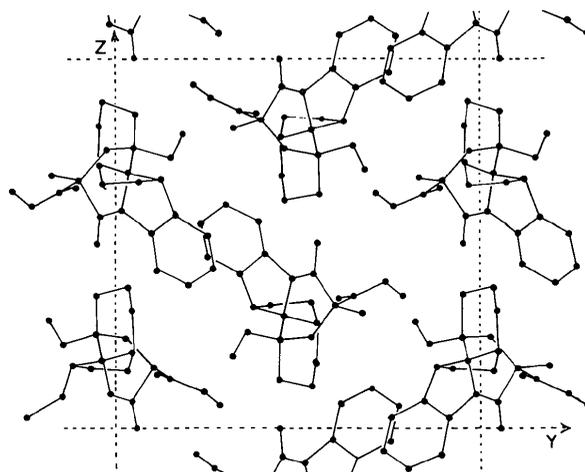


Fig. 3. Projection des molécules d'oxymétavincadifformine sur la face (100).

composés, par exemple dans l'acide 1-benzotriazoleacétique (Giordano & Zagari, 1977). Les liaisons N(1)—C(2), N(1)—C(13) et N(1)—C(21) mesurent respectivement 1,361, 1,423 et 1,513 Å. Le raccourcissement des deux premières peut s'expliquer par une légère délocalisation du doublet π de la liaison C(2)—O(27), longue de 1,210 Å, alors que C(22)—O(25) mesure 1,179 Å. Les trois liaisons N—C réalisées par l'atome N(4) ont, aux incertitudes près, la même longueur (1,481, 1,486 et 1,501 Å) et forment des angles dont les valeurs (108,4, 112,4 et 103,2°) sont relativement proches de celle correspondant à l'hybridation sp^3 idéale. Par ailleurs, l'existence de la liaison hydrogène O(26)—H(26)···N(4) contribue à rapprocher N(4) de la configuration sp^3 la plus régulière.

Les liaisons 'simples' C—C comprennent trois liaisons C(sp^2)—C(sp^3) et 11 liaisons C(sp^3)—C(sp^3). Les longueurs des trois premières vont de 1,507 à 1,538 Å. En ce qui concerne les secondes, si l'on excepte C(7)—C(21) qui fait la jonction entre deux cycles à cinq atomes et dont la très grande longueur (1,572 Å) doit pouvoir s'expliquer par les tensions existant dans ces

Tableau 4. Les plans moyens

(a) Distances (Å) aux plans moyens

Plan 1: défini par les atomes C(8), C(9), C(10), C(11), C(12), C(13)
 $7,9309X + 5,9586Y - 5,3485Z = 2,1004$.
 C(8) 0,00; C(9) -0,01; C(10) 0,01; C(11) 0,00; C(12) -0,01;
 C(13) 0,02; N(1) 0,14; C(2) 0,53; C(21) 0,31; C(7) -0,07;
 N(4) -0,76; C(5) -1,98; C(6) -1,55; C(14) 0,83; C(20) 1,74;
 C(16) 1,00; O(26) -0,12; C(22) 1,67

Plan 2: défini par les atomes C(7), C(8), C(13), N(1), C(21)
 $7,5100X + 7,4365Y - 4,6710Z = 3,4643$.
 C(7) -0,10; C(8) 0,07; C(13) -0,01; N(1) -0,06; C(21) 0,09;
 C(6) -1,58; C(3) -0,90; C(20) 1,46; C(17) 1,58; C(2) 0,21;
 O(26) -0,68; C(22) 1,08

Plan 3: défini par les atomes N(1), C(2), C(17), C(20)
 $6,3246X + 9,8536Y + 3,6088Z = 11,6504$.
 N(1) -0,07; C(2) 0,06; C(17) -0,06; C(20) 0,06; C(21) -0,62;
 C(16) -0,57; O(26) -1,98; C(22) -0,07; O(23) -0,89;
 C(24) -0,45; C(13) 0,73; N(4) -2,11; C(14) -2,11; C(15) -0,61

Plan 4: défini par les atomes N(4), C(21), C(15), C(14)
 $-7,6197X + 8,1787Y - 2,5617Z = -1,0735$.
 N(4) 0,03; C(21) -0,03; C(15) 0,03; C(14) -0,03; C(3) 0,63;
 C(20) -0,67; C(19) -0,47; C(17) -2,19

Plan 5: défini par les atomes N(4), C(5), C(6), C(7), C(21)
 $2,2592X - 1,8781Y + 13,4388Z = 10,7453$.
 N(4) -0,25; C(5) 0,24; C(6) -0,14; C(7) 0,00; C(21) 0,14

(b) Angles entre les plans moyens (°)

Plan 1, plan 2	7,18	Plan 1, plan 3	42,22
Plan 1, plan 4	71,64	Plan 2, plan 4	76,90
Plan 4, plan 5	63,91	Plan 3, plan 4	82,18
Plan 2, plan 3	36,75	Plan 2, plan 5	77,54

Tableau 5. Principales interactions de van der Waals (Å)

C(5)···O(25 ^l)	3,405 (6)	C(24)···C(21 ^h)	3,698 (7)
C(18)···O(27 ^{ll})	3,373 (6)	C(24)···O(27 ^{lv})	3,561 (7)
C(15)···O(27 ^{ll})	3,556 (6)	C(7)···O(26 ^v)	3,570 (5)
C(18)···C(10 ^{lll})	3,686 (7)	C(19)···O(26 ^v)	3,329 (5)
(i) $-1 + x, y, z$		(iv) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 2 - z$	
(ii) $\frac{3}{2} - x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$		(v) $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$	
(iii) $\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, 2 - z$			

deux cycles et plus particulièrement dans C(7)C(8)—C(13)N(1)C(21), elles admettent pour longueur moyenne 1,539 Å, c'est-à-dire une valeur en bon accord avec les valeurs moyennes observées pour ce type de liaison.

Le Tableau 4(a) montre que C(3) et C(20) sont situés de part et d'autre et sensiblement à la même distance (0,63 et 0,67 Å) du plan moyen défini par N(4), C(21), C(15) et C(14). Autrement dit, le cycle C(3)N(4)C(21)C(20)C(15)C(14) possède la forme 'chaise'. Par contre, N(1)C(2)C(16)C(17)C(20)C(21) est du type 'bateau'; en effet, C(16) et C(21) sont du même côté du plan moyen N(1)C(2)C(17)C(20). Le cycle C(7)C(8)C(13)N(1)C(21) est pratiquement plan.

Le Tableau 4(b) indique les angles que font entre eux quelques plans moyens définis au Tableau 4(a) et permet de préciser les orientations relatives des différents cycles contenus dans la molécule.

La liaison O(26)—H(26)···N(4) déjà mentionnée est une liaison intramoléculaire. La distance O(26)—N(4) est égale à 2,680 Å et l'angle O(26)—H(26)—N(4) voisin de 162°. Une autre action intramoléculaire, mise en évidence par la spectroscopie de RMN, est celle qui existe entre H(12) et O(27) et qui esquisse un cycle supplémentaire. Les distances H(12)—O(27) et C(12)—O(27) mesurent respectivement 2,28 et 2,834 Å et l'angle C(12)—H(12)—O(27) est égal à 115°.

La cohésion de la structure cristalline est assurée par des liaisons de van der Waals. Les plus importantes de ces liaisons sont rassemblées dans le Tableau 5.

Références

- CROQUELOIS, G. (1975). Thèse de Doctorat en Pharmacie, Série E, No. 26, Châtenay-Malabry, Univ. de Paris-Sud.
- CROQUELOIS, G., KUNESCH, N. & POISSON, J. (1974). *Tetrahedron Lett.* pp. 4427-4430.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368-376.
- GIORDANO, F. & ZAGARI, A. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1288-1290.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system - version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.