

the enantiomer of the correct absolute configuration as determined in the present paper and described in our previous note.

#### References

- AHMED, F. R. (1966). *SFLF* Program, NRC-10. National Research Council, Ottawa.
- EALICK, S. E., VAN DER HELM, D. & WEINHEIMER, A. J. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1618–1626.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
- HOSSAIN, M. B. & VAN DER HELM, D. (1969). *Recl Trav. Chim. Pays-Bas*, 88, 1413–1423.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KARLSSON, R. (1977a). *Acta Cryst.* B33, 2032–2034.
- KARLSSON, R. (1977b). *Acta Cryst.* B33, 2027–2031.
- KAZLAUSKAS, R., MURPHY, P. T., WELLS, R. J., SCHÖNHOLZER, P. & COLL, J. C. (1978). *Aust. J. Chem.* 31, 1817–1824.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.
- VAN DER HELM, D., EALICK, S. E. & BURKS, J. E. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1013–1018.
- VAN DER HELM, D., ENWALL, E. L., WEINHEIMER, A. J., KARN, T. K. B. & CIERESZKO, L. S. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1558–1560.
- WEINHEIMER, A. J., MATSON, J. A., VAN DER HELM, D. & POLING, M. (1977). *Tetrahedron Lett.* pp. 1295–1298.
- WEINHEIMER, A. J., MATSON, J. A., HOSSAIN, M. B. & VAN DER HELM, D. (1977). *Tetrahedron Lett.* pp. 2923–2926.

*Acta Cryst.* (1979). B35, 666–669

## Structure et Stéréochimie d'Alcaloïdes Indoliques.

### IV.\* Structure de l'Andranginine

PAR CLAUDE RICHE ET CLAUDINE PASCARD-BILLY

*Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, 91190 Gif-sur-Yvette, France*

(Reçu le 21 juin 1978, accepté le 30 octobre 1978)

#### Abstract

The crystal structure of andranginine,  $C_{21}H_{22}N_2O_2$ ,  $M_r = 334$ , a novel indole alkaloid extracted from *Craspidospermum verticillatum* Boj. var. *petiolare*, has been determined from three-dimensional X-ray diffraction data. Unit-cell dimensions are  $a = 8.418$  (4),  $b = 7.786$  (4),  $c = 26.009$  (9) Å,  $\beta = 100.13$  (8)°. The space group is  $P2/c$  and  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.322$  Mg m<sup>-3</sup>,  $V = 1678$  Å<sup>3</sup>. The refinement converged at  $R = 0.051$  with 2145 observed intensities. The methoxycarbonyl group at C(16) and the nitrogen lone pair at N(4) are *trans* with respect to the H atom at C(21). In the crystal two molecules form a dimer through the hydrogen bond N(1)–H...O=C of 2.90 Å.

#### Introduction

L'andranginine,  $C_{21}H_{22}N_2O_2$  ( $M_r = 334$ ,  $F = 513$  K,  $[\alpha]_D^{25} = 0^\circ$ ), est un des alcaloïdes isolés des feuilles de *Craspidospermum verticillatum* Boj. var. *petiolare* (Kan-Fan, Das, Husson & Potier, 1974). La formule

dans la Fig. 1 a été attribuée à l'andranginine (Kan-Fan, Massiot, Ahond, Das, Husson, Potier, Scott & Wei, 1974) et la stéréochimie H(21)  $\alpha$  et méthoxycarbonyl en C(16)  $\alpha$  a été proposée par analogie avec des travaux précédents (Scott & Wei, 1972). La synthèse biomimétique de ce composé avait, en effet, été réalisée indépendamment par ces auteurs.

La détermination de la structure cristalline de l'andranginine a été entreprise pour établir la stéréochimie en C(16) et C(21).

L'andranginine cristallise sous la forme d'un racémique. L'importance de l'absence d'activité optique pour ce composé naturel a déjà été soulignée (Kan-Fan, Massiot *et al.*, 1974). Elle suggère en effet l'intervention d'une étape non-enzymatique lors de la biosynthèse.

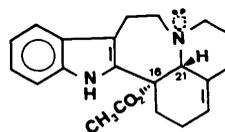


Fig. 1. Stéréochimie de l'andranginine.

\* Partie III: Damak & Riche (1977).

Partie expérimentale

Les cristaux ont été préparés par évaporation lente dans une solution de méthanol. Ils se présentent sous la forme de plaquettes parallélépipédiques transparentes.

Données cristallographiques

$C_{21}H_{22}N_2O_2$ ,  $M_r = 334$ , monoclinique,  $P2/c$ ,  $a = 8,418$  (4),  $b = 7,786$  (4),  $c = 26,009$  (9) Å,  $\beta = 100,13$  (8)°,  $D_c = 1,322$  Mg m<sup>-3</sup>,  $V = 1678$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ .

Les paramètres de la maille ont été affinés par la méthode des moindres carrés à partir de données diffractométriques. Le système cristallin et le groupe d'espace ont été déterminés à partir de clichés de Weissenberg. Les extinctions systématiques ( $l = 2n$  sur  $h0l$ ) correspondent aux deux groupes spatiaux:  $Pc$  et  $P2/c$ .

Les réflexions ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles: Philips PW 1100, en utilisant un cristal de dimensions  $0,5 \times 0,4 \times 0,3$  mm. Les caractéristiques de cet enregistrement sont: radiation Cu  $K\alpha$  (monochromateur au graphite), balayage:  $\theta-2\theta$ , vitesse:  $0,1^\circ s^{-1}$ , angle de balayage ( $1,5 + 0,16 \text{ tg } \theta$ )° et mesure du fond continu: 5 s de part et d'autre de la réflexion.

Sur un total de 3047 réflexions mesurées jusqu'à  $\theta = 68^\circ$  et corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation, 2145 répondant au critère  $I > 3\sigma(I)$  ont été utilisées pour la détermination et l'affinement de la structure.

Tableau 1. Coordonnées atomiques des atomes non-hydrogène ( $\times 10^4$ )

	x	y	z
N(1)	6002 (2)	2442 (2)	6833 (1)
C(2)	5010 (2)	1878 (2)	6380 (1)
C(3)	2088 (2)	-206 (3)	4927 (1)
N(4)	2258 (2)	521 (2)	5453 (1)
C(5)	2532 (2)	2375 (3)	5442 (1)
C(6)	4263 (2)	2960 (3)	5439 (1)
C(7)	5245 (2)	2923 (2)	5977 (1)
C(8)	6455 (2)	4162 (2)	6183 (1)
C(9)	7222 (2)	5497 (3)	5965 (1)
C(10)	8383 (2)	6437 (3)	6283 (1)
C(11)	8773 (2)	6105 (3)	6818 (1)
C(12)	8027 (2)	4813 (3)	7045 (1)
C(13)	6882 (2)	3837 (3)	6720 (1)
C(14)	1665 (2)	-2054 (3)	4924 (1)
C(15)	1886 (2)	-2959 (3)	5359 (1)
C(16)	3915 (2)	335 (2)	6387 (1)
C(17)	4874 (2)	-1086 (3)	6732 (1)
C(18)	3843 (2)	-2635 (3)	6804 (1)
C(19)	2906 (2)	-3204 (3)	6292 (1)
C(20)	2711 (2)	-2274 (3)	5859 (1)
C(21)	3408 (2)	-473 (3)	5833 (1)
C(22)	2529 (2)	847 (2)	6663 (1)
O(23)	2751 (2)	1485 (2)	7091 (1)
O(24)	1077 (1)	519 (2)	6404 (0)
C(25)	-274 (2)	1050 (3)	6645 (1)

Résolution et affinement de la structure

La statistique des facteurs de structure normalisés suggérant la présence d'un centre de symétrie, la structure a été résolue puis affinée dans le groupe spatial  $P2/c$ .

Pour résoudre la structure, nous avons utilisé la méthode d'addition symbolique (Karle & Karle, 1966) et huit phases symboliques ont été choisies. Les valeurs numériques de celles-ci ont été déterminées en calculant la fonction des phases (Riche, 1973) après un et deux cycles d'addition symboliques (programme *DEVIN*; Riche, 1973). Les 25 atomes de la molécule sont apparus sur la première synthèse de Fourier calculée avec les facteurs de structure normalisés.

Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique ont été affinés par la méthode des moindres carrés (matrice complète, programme *ORFLS*, Busing, Martin & Levy, 1962). Les atomes d'hydrogène ont été aisément localisés sur une série différence. Leurs coordonnées ainsi que leurs facteurs de température isotrope ont été affinés. Les facteurs résiduels en fin d'affinement étaient de 5,1% pour le  $R$  conventionnel et de 4% pour le  $R$  pondéré.\*

Les facteurs de diffusion atomique pour les atomes de carbone et d'oxygène étaient ceux de Doyle &

\* 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 34067: 17 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 2. Coordonnées atomiques ( $\times 10^3$ ) et coefficient d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène

	x	y	z	$B$ (Å <sup>2</sup> )
H(1)	617	193	715	4,94
H(3A)	117	44	470	3,47
H(3B)	311	-4	478	4,27
H(5A)	214	293	577	3,38
H(5B)	177	281	513	3,03
H(6A)	423	416	531	4,33
H(6B)	474	224	517	4,08
H(9)	696	570	559	3,48
H(10)	886	731	614	4,03
H(11)	958	684	705	3,84
H(12)	833	458	741	3,60
H(14)	116	-262	458	4,97
H(15)	150	-409	536	3,98
H(17A)	540	-62	709	2,84
H(17B)	577	-142	657	2,81
H(18A)	313	-238	705	5,17
H(18B)	460	-354	697	5,94
H(19)	249	-430	629	3,86
H(21)	444	-62	571	2,34
H(25A)	-18	50	698	9,42
H(25B)	-136	87	636	9,16
H(25C)	-12	236	671	10,84

Turner (1968). Les valeurs pour l'hydrogène ont été prises dans les tableaux publiés par Stewart, Davidson & Simpson (1965). L'expression minimisée était  $S = \sum w_H(F_o - F_c)^2$  dans laquelle  $w_H = 1/\sigma_H^2$ .

Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans les Tableaux 1 et 2. Les distances interatomiques et les angles de valence sont dans les Tableaux 3 et 4. Les angles de torsion sont indiqués sur la Fig. 2, les équations des plans moyens et les distances à ces plans sont dans le Tableau 5.

### Discussion

La structure moléculaire de l'andraginine est représentée en perspective sur la Fig. 3. Le groupement méth-

Tableau 3. Distances interatomiques (Å)

Ecart-type moyen: 0,003 Å.

N(1)–C(2)	1,390	C(11)–C(12)	1,373
N(1)–C(13)	1,375	C(12)–C(13)	1,392
C(2)–C(7)	1,370	C(14)–C(15)	1,319
C(2)–C(16)	1,516	C(15)–C(20)	1,463
C(3)–N(4)	1,464	C(16)–C(17)	1,558
C(3)–C(14)	1,482	C(16)–C(21)	1,560
N(4)–C(5)	1,462	C(16)–C(22)	1,527
N(4)–C(21)	1,476	C(17)–C(18)	1,516
C(5)–C(6)	1,528	C(18)–C(19)	1,489
C(6)–C(7)	1,495	C(19)–C(20)	1,325
C(7)–C(8)	1,437	C(20)–C(21)	1,526
C(8)–C(9)	1,396	C(22)–O(23)	1,203
C(8)–C(13)	1,402	C(22)–O(24)	1,313
C(9)–C(10)	1,375	O(24)–C(25)	1,453
C(10)–C(11)	1,398		

Tableau 4. Angles de valence (°)

Ecart-type moyen: 0.3°.

C(2)–N(1)–C(13)	109,5	C(8)–C(13)–C(12)	122,4
N(1)–C(2)–C(7)	108,4	C(3)–C(14)–C(15)	121,1
N(1)–C(2)–C(16)	121,1	C(14)–C(15)–C(20)	122,8
C(7)–C(2)–C(16)	130,5	C(2)–C(16)–C(17)	108,4
N(4)–C(3)–C(14)	111,4	C(2)–C(16)–C(21)	112,2
C(3)–N(4)–C(5)	110,8	C(2)–C(16)–C(22)	108,4
C(3)–N(4)–C(21)	111,6	C(17)–C(16)–C(21)	106,0
C(5)–N(4)–C(21)	116,3	C(17)–C(16)–C(22)	105,9
N(4)–C(5)–C(6)	116,6	C(21)–C(16)–C(22)	115,6
C(5)–C(6)–C(7)	111,1	C(16)–C(17)–C(18)	112,7
C(2)–C(7)–C(6)	126,7	C(17)–C(18)–C(19)	110,6
C(2)–C(7)–C(8)	107,5	C(18)–C(19)–C(20)	124,3
C(6)–C(7)–C(8)	125,2	C(15)–C(20)–C(19)	121,6
C(7)–C(8)–C(9)	134,1	C(15)–C(20)–C(21)	114,9
C(7)–C(8)–C(13)	107,0	C(19)–C(20)–C(21)	123,3
C(9)–C(8)–C(13)	118,9	N(4)–C(21)–C(16)	116,6
C(8)–C(9)–C(10)	118,9	N(4)–C(21)–C(20)	107,4
C(9)–C(10)–C(11)	121,1	C(16)–C(21)–C(20)	112,0
C(10)–C(11)–C(12)	121,3	C(16)–C(21)–C(22)	122,5
C(11)–C(12)–C(13)	117,3	C(16)–C(22)–O(23)	115,3
N(1)–C(13)–C(8)	107,6	O(23)–C(22)–O(24)	122,3
N(1)–C(13)–C(12)	130,1	C(22)–O(24)–C(25)	116,9

oxycarbonyl en C(16) et le doublet de l'atome d'azote en N(4) sont en position relative *trans* par rapport à l'atome d'hydrogène en C(21). La jonction des cycles C, D et E est donc *trans trans trans*.

Tableau 5. Distances (Å) aux principaux plans moyens

Equations des plans moyens dans un système orthonormé (parallèle à *a, b, c\**)

$$\begin{aligned} \text{Plan A: } & 0,7581x - 0,6275y - 0,1775z + 2,8540 = 0 \\ \text{Plan B: } & 0,7503x - 0,6381y - 0,1727z + 2,8465 = 0 \\ \text{Plan C: } & 0,7668x - 0,6142y - 0,1867z + 2,9578 = 0 \\ \text{Plan D: } & 0,9440x - 0,2597y - 0,2033z + 2,9786 = 0 \\ \text{Plan E: } & 0,8876x - 0,3943y - 0,2379z + 3,2285 = 0 \end{aligned}$$

Distances aux plans

Plan A					
N(1)	0,016	C(2)	0,021	C(7)	-0,016
C(8)	-0,015	C(9)	-0,003	C(10)	0,024
C(11)	0,006	C(12)	-0,020	C(13)	-0,013
Plan B					
C(8)	0,001	C(9)	-0,008	C(10)	0,008
C(11)	-0,000	C(12)	-0,008	C(13)	0,008
N(1)*	0,057	C(2)*	0,067	C(7)*	0,013
Plan C					
N(1)	0,000	C(2)	0,005	C(7)	-0,008
C(8)	0,008	C(13)	-0,005	C(9)	0,046*
C(10)	0,083*	C(11)	0,050*	C(12)	-0,003*
C(6)	-0,214*	C(16)	0,031*		
Plan D					
C(3)	-0,012	C(14)	0,028	C(15)	-0,028
C(20)	0,013	C(18)	0,086*	C(19)	-0,057*
C(21)	0,226*				
Plan E					
C(21)	-0,002	C(20)	0,004	C(19)	-0,004
C(18)	0,002	C(15)	0,106*	C(14)	0,104*
C(3)	-0,150*				

\* Non inclus dans le calcul du plan.

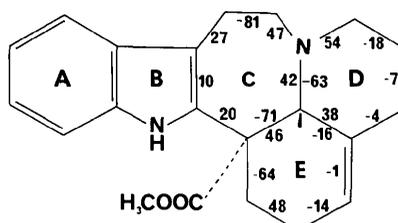


Fig. 2. Principaux angles de torsion endocyclique (°).

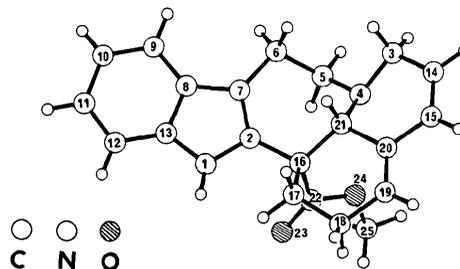


Fig. 3. Vue en perspective de l'andraginine.

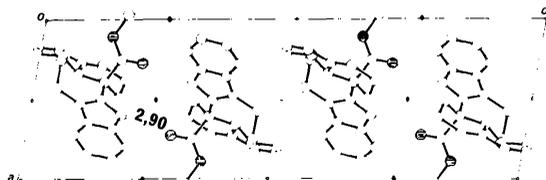


Fig. 4. Projection  $xOz$ . Les atomes d'azote sont représentés par des cercles pointillés, les atomes d'oxygène par des cercles hachurés.

Comme cela a déjà été observé (Riche, 1974; Falkenberg & Carlström, 1971) le noyau indolique est légèrement plié le long de la liaison C(13)–C(9). Le benzène et le pyrrole sont plans et les normales à ces deux plans font entre elles un angle de  $1,8^\circ$ . Le cycle à sept chaînons C est dans une conformation demi-chaise. Le cycle E adopte la conformation demi-chaise idéale du cyclohexène (Bucourt & Hainaut, 1965) alors que le cycle D adopte une conformation sofa. Le système des doubles liaisons conjuguées 14–15 et 19–20, n'est plan qu'en première approximation, l'angle entre les deux normales aux plans moyens des doubles liaisons 14–15 (plan D, Tableau 5) et 20–19 (plan E, Tableau 5) étant de  $8,5^\circ$ . Par ailleurs, les quatre atomes C(16), C(2), C(7) et C(6) ne sont pas coplanaires.

Le groupement méthoxycarbonyl est pratiquement plan, le méthyle C(25) étant à  $0,06 \text{ \AA}$  du plan moyen des quatre autres atomes. Notons que l'atome d'oxygène O(24) éclipe parfaitement l'atome C(21) [angle de torsion C(21)–C(16)–C(22)–O(24) =  $1^\circ$ ]. Cette conformation, *a priori* peu favorable, est probablement stabilisée par le système de liaisons hydrogène. Dans le

crystal, en effet, les molécules forment des dimères autour d'un axe binaire (Fig. 4). Deux molécules sont liées entre elles par deux liaisons hydrogène du type N(1)–H...O(24) dont les caractéristiques géométriques sont: N...O =  $2,90$ , N–H =  $0,89$ , H...N =  $2,06 \text{ \AA}$  et N–H...O =  $158^\circ$ .

Les auteurs remercient MM H.-P. Husson et P. Potier pour leur intérêt constant au cours de ce travail.

#### Références

- BUCOURT, R. & HAINAUT, D. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1366–1378.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 DAMAK, M. & RICHE, C. (1977). *Acta Cryst.* B33, 3415–3418.  
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 390–397.  
 FALKENBERG, G. & CARLSTRÖM, D. (1971). *Acta Cryst.* B27, 411–418.  
 KAN-FAN, C., DAS, B. C., HUSSON, H.-P. & POTIER, P. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2839–2841.  
 KAN-FAN, C., MASSIOT, G., AHOND, A., DAS, B. C., HUSSON, H.-P., POTIER, P., SCOTT, A. I. & WEI, C.-C. (1974). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 164–165.  
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* 21, 849–859.  
 RICHE, C. (1973). *Acta Cryst.* A29, 133–137.  
 RICHE, C. (1974). *Acta Cryst.* B30, 610–616.  
 SCOTT, A. I. & WEI, C.-C. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* 94, 8263–8267.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.

*Acta Cryst.* (1979). B35, 669–675

## A Skewed Bicyclo[3.3.1]nonane. X-ray and Neutron Diffraction Studies of 9-Thiabicyclo[3.3.1]nonane-2,6-dione and Molecular-Mechanics Calculations for Bicyclo[3.3.1]nonane Derivatives

BY MOIRA J. BOVILL, PHILIP J. COX, HOWARD P. FLITMAN, MICHAEL H. P. GUY, ANDREW D. U. HARDY, PETER H. MCCABE, MARIE A. MACDONALD, GEORGE A. SIM AND DAVID N. J. WHITE

*Chemistry Department, The University, Glasgow G12 8QQ, Scotland*

(Received 4 May 1978; accepted 1 November 1978)

#### Abstract

The crystal structure of 9-thiabicyclo[3.3.1]nonane-2,6-dione has been determined from X-ray and neutron diffraction measurements. The crystals are orthorhombic, with  $a = 10.731(4)$ ,  $b = 6.806(1)$ ,  $c =$

$10.771(2) \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ , space group *Pbcn*. The molecule has  $C_2$  symmetry in the crystal. Full-matrix least-squares refinement converged at  $R = 0.053$  for 556 X-ray and  $R = 0.093$  for 455 neutron reflections. The molecule has a twin-chair conformation with the rings appreciably distorted from ideal cyclohexane geometry,

0567-7408/79/030669-07\$01.00

© 1979 International Union of Crystallography