

Iodométhylate d'Isocorydine

PAR SIAKA TOURÉ

Département de Physique, Université d'Abidjan, 04 BP 322 Abidjan 04, Côte d'Ivoire

G. GERMAIN

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Louvain-la-Neuve, Belgique

ET L. A. DJAKOURE

Laboratoire de Chimie Organique Biologique, Université d'Abidjan, 04 BP 322 Abidjan 04, Côte d'Ivoire

(Reçu le 31 octobre 1984, accepté le 9 juillet 1985)

Abstract. $C_{21}H_{26}NO_4^+ \cdot I^-$, $M_r = 483 \cdot 1$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 7 \cdot 161$ (4), $b = 11 \cdot 701$ (3), $c = 25 \cdot 632$ (12) Å, $V = 2147 \cdot 7$ (2) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1 \cdot 48$ (3), $D_x = 1 \cdot 49$ g cm⁻³, Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0 \cdot 71069$ Å, $\mu = 13 \cdot 94$ cm⁻¹, $F(000) = 980$, $T = 298$ K, final $R = 0 \cdot 027$ for 1770 reflections. The title compound is a natural product with an aporphine type of structure. The nitrogen atom is bonded to four carbon atoms with its bond angles and distances close to those of an sp^3 carbon atom.

Introduction. Ce composé est une substance naturelle extraite de *Rhigiocarya racemifera* au laboratoire de Chimie Organique Biologique. Le problème était de savoir s'il est de type morphinandienone, berberine ou aporphine. Il était donc nécessaire d'entreprendre une étude par rayons X. Des tests de physiologie générale ont été réalisés, à partir de ce produit, sur des lapins et des rats de même que des tests de neurophysiologie sur des singes (Bailli, 1983). Si la recherche de structure porte sur l'iodométhylate, c'est pour des raisons de cristallisation et de purification, la base pure extraite étant associée à d'autres substances qui restent à identifier.

Partie expérimentale. Densité mesurée par flottaison dans un mélange de benzène et de tétrachlorure de carbone; cristal parallélépipédique $0,5 \times 0,3 \times 0,2$ mm; diffractomètre Syntex; paramètres de la maille mesurés à partir de 15 réflexions avec $6 < 2\theta < 22^\circ$; pas de correction d'absorption; valeur maximale de $\sin\theta/\lambda$ atteinte au cours des mesures = $0,56$ Å⁻¹; $h_{\max} = 8$; $k_{\max} = 13$; $l_{\max} = 28$; réflexion de référence: 062 mesurée toutes les 50 réflexions; pas de variation significative; seules les réflexions indépendantes ont été mesurées, soit 1854 réflexions uniques. 84 réflexions avec $I < 2,5\sigma(I)$ considérées comme inobservées; la position de l'atome d'iode a été déterminée par les méthodes directes (MUL TAN80; Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980); les autres atomes lourds déterminés par Fourier différence à l'aide du programme SHELX76 (Sheldrick, 1976); ce

même programme a été utilisé pour affiner la structure par moindres carrés (utilisant les facteurs de structure F) et pour déterminer les positions des atomes d'hydrogène par Fourier différence, exception faite de H(251) et H(252) placés en positions théoriques; affinement anisotrope pour les atomes non hydrogène; non affinement des atomes d'hydrogène; valeurs finales de $R = 0,027$; $wR = 0,027$; $w = 1$; max. Δ/σ du dernier cycle d'affinement est de 0,025; pour le dernier calcul de Fourier différence, nous avons les pics suivants: max. = $0,147$, min. = $-0,305$ e Å⁻³; le facteur de diffusion de l'ion I^- a été tiré des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974); pour les autres atomes les valeurs de f sont celles du programme SHELX76; pas de détermination de configuration absolue.*

Discussion. Les coordonnées atomiques sont données dans le Tableau 1 et les longueurs de liaison et angles de valence dans le Tableau 2. La molécule est représentée dans la Fig. 1 et une projection suivant [001] dans la Fig. 2.

Le composé est de type aporphine; les deux cycles C(1)C(2)C(3)C(16)C(15)C(14) et C(8)C(9)C(10)C(11)C(12)C(13) sont des cycles phényle. Le composé cristallisé étant un iodométhylate un groupement CH_3 supplémentaire est lié à l'atome d'azote, qui de ce fait porte une charge positive; nous avons ainsi un azote quaternaire avec pour les longueurs de liaison C—N une moyenne de $1,523$ Å et pour les angles C—N—C une moyenne de $109,5^\circ$; il y a donc un allongement des liaisons C—N puisque pour les atomes d'azote non quaternaires, les liaisons C—N ont une longueur moyenne de $1,48$ Å dans ces substances naturelles (Roques, 1977).

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des autres longueurs de liaison et angles de valence et des autres courtes distances interatomiques ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42362: 33 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.

L'empilement cristallin comporte une liaison hydrogène H(191)O(24ⁱⁱⁱ) où (iii) est la molécule homologue de code de symétrie $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$ avec H...O = 2,418 Å; il existe une autre liaison H...O légèrement plus longue: H(182)O(17^{iii-a}) = 2,579 Å où (iii-a) correspond au code de symétrie $(\frac{1}{2}+x)-1, \frac{1}{2}-y, -z$. L'environnement de I⁻ est caractérisé par une liaison de van der Waals C(22^{iv})...I⁻ égale à 3,932 Å, et par une autre liaison H(51^{iv-a})...I⁻ égale à 3,011 Å où (iv) est la molécule de code de symétrie $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^5$ pour I⁻ et $\times 10^4$ pour les autres atomes) et facteurs de température isotrope

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
I	22017 (7)	57425 (4)	19096 (2)	3,8
C(1)	6227 (11)	1686 (6)	719 (3)	2,9
C(2)	5551 (11)	2789 (6)	851 (3)	3,0
C(3)	4492 (12)	2947 (6)	1290 (3)	3,6
C(4)	2828 (14)	2187 (6)	2075 (3)	4,5
C(5)	2862 (12)	1224 (6)	2452 (2)	3,3
N(6)	2649 (9)	81 (5)	2172 (2)	2,8
C(6a)	4385 (10)	-106 (7)	1824 (3)	2,8
C(7)	4157 (12)	-1138 (6)	1473 (3)	3,3
C(8)	6760 (11)	-2388 (6)	1178 (3)	3,4
C(9)	8509 (12)	-2569 (6)	947 (3)	3,6
C(10)	9444 (11)	-1642 (6)	729 (3)	2,9
C(11)	8691 (9)	-526 (6)	763 (2)	2,5
C(12)	6899 (10)	-357 (5)	986 (2)	2,5
C(13)	5988 (11)	-1319 (6)	1201 (3)	2,9
C(14)	6003 (9)	777 (6)	1066 (2)	2,6
C(15)	4828 (9)	944 (6)	1500 (2)	2,6
C(16)	4114 (11)	2009 (6)	1608 (3)	3,2
O(17)	7155 (8)	1556 (4)	251 (2)	3,6
C(18)	5995 (14)	1452 (10)	-188 (3)	5,8
O(19)	9839 (7)	319 (4)	600 (2)	3,5
O(20)	11136 (7)	-1703 (4)	488 (2)	3,8
C(21)	11967 (13)	-2796 (7)	441 (3)	4,6
C(22)	876 (10)	53 (7)	1860 (3)	3,8
C(23)	2585 (12)	-843 (7)	2590 (3)	4,2
O(24)	5954 (10)	3607 (4)	487 (2)	4,2
C(25)	5772 (17)	4768 (6)	657 (3)	5,0

Tableau 2. Certains des longueurs de liaison (Å) et angles de valence (°)

C(1)–C(2)	1,419 (9)	C(4)–C(5)	1,484 (10)
C(2)–C(3)	1,371 (10)	C(5)–N(6)	1,525 (8)
C(3)–C(16)	1,393 (10)	N(6)–C(22)	1,501 (10)
C(15)–C(16)	1,374 (10)	N(6)–C(23)	1,523 (9)
C(15)–C(14)	1,408 (9)	N(6)–C(6a)	1,545 (9)
C(14)–C(1)	1,398 (9)	C(6a)–C(15)	1,517 (10)
C(1)–O(17)	1,380 (8)	C(6a)–C(7)	1,515 (10)
O(17)–C(18)	1,405 (10)	C(7)–C(13)	1,500 (11)
C(2)–O(24)	1,366 (8)	C(13)–C(12)	1,413 (9)
O(24)–C(25)	1,433 (9)	C(12)–C(14)	1,489 (10)
C(16)–C(4)	1,526 (10)		
C(15)–C(16)–C(4)	120,4 (7)	C(22)–N(6)–C(23)	109,5 (6)
C(16)–C(4)–C(5)	113,4 (7)	C(23)–N(6)–C(6a)	109,2 (6)
C(4)–C(5)–N(6)	111,0 (5)	C(22)–N(6)–C(6a)	111,7 (4)
C(5)–N(6)–C(6a)	108,4 (6)	C(1)–C(14)–C(12)	122,8 (6)
N(6)–C(6a)–C(15)	111,7 (6)	C(12)–C(14)–C(15)	119,4 (6)
C(6a)–C(15)–C(16)	123,1 (6)	C(14)–C(15)–C(6a)	116,4 (6)
C(5)–N(6)–C(22)	110,8 (6)	C(15)–C(6a)–C(7)	110,1 (6)
C(5)–N(6)–C(23)	107,1 (5)	N(6)–C(6a)–C(7)	111,6 (6)
		C(6a)–C(7)–C(13)	107,1 (6)

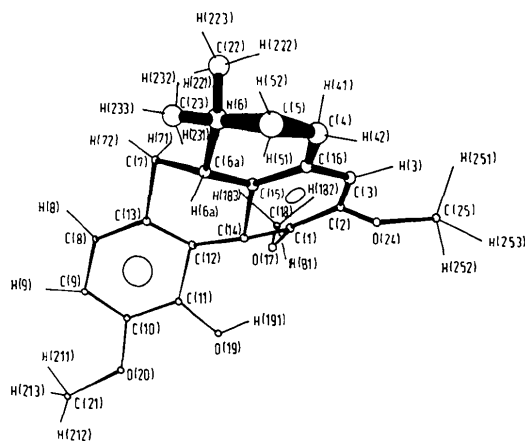


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule.

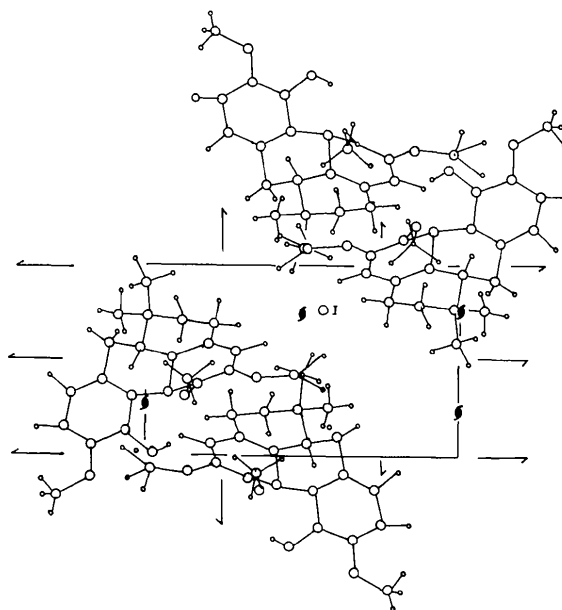


Fig. 2. Projection suivant [001].

Références

- BAILLI, S. (1983). Thèse de Doctorat d'Etat. Univ. d'Abidjan, Côte d'Ivoire.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- ROQUES, R. (1977). *Etude Structurale d'Alcaloïdes Extraits d'Amoryllidacées et d'Annonacées*. Univ. de Toulouse, France.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.