

Fig. 2. Projection of the structure along *b*.

Neidle & Sainsbury, 1983) reveals virtually no significant differences. But a few C—C lengths are partially double bonded: C(6)—C(5), C(8)—C(9) and C(10)—C(11). The exocyclic angles around C(10) are markedly asymmetric. The four-fused-ring system is planar within experimental errors, as are ellipticine derivatives themselves. The methoxy group is placed nearly on the mean plane of the all-ring system whereas the I anion is outside the plane ($\delta = 0.7 \text{ \AA}$) at 3.558 (7) \AA from the N(7) atom and at 2.71 (7) \AA from H(107). The distances are shorter than the sum of accepted van der Waals radii of N (1.60), I (2.15) and H (1.2 \AA) atoms (Whuler, Brouty & Spinat, 1980; Nyburg & Faerman, 1985). The formation of a linear hydrogen bond N—H \cdots I is also evidenced by the value 140 (5) $^\circ$ for the angle N(7)—H(107) \cdots I. The most pronounced feature

of the crystal structure is the alternating stacking (parallel to *b*) of two four-fused-ring systems related by a center of inversion (Fig. 2). A characteristic of the stacking mode is the prominent overlapping between the pyridine and benzene rings from both sides of the molecule. The ring separation is alternately 3.39 and 3.34 \AA . Stacks are linked to I ions by the hydrogen bonds described above and to themselves by weak van der Waals forces.

References

- AGGARWAL, A., NEIDLE, S. & SAINSBURY, M. (1983). *Acta Cryst.* C39, 631–633.
 COURSEILLE, C., Busetta, B. & HOSPITAL, M. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2628–2631.
 COURSEILLE, C., Busetta, B. & HOSPITAL, M. (1981). *Acta Cryst.* B37, 1760–1762.
 COURSEILLE, C., Busetta, B. & HOSPITAL, M. (1982). *Cryst. Struct. Commun.* 11, 889–892; 893–896; 897–900.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 LAUGA, P., DELBARRE, A. & ROQUES, B. P. (1981). *Biochimie*, 63, 967–973.
 LE PECQ, J. B., DAT-XUONG, N., GOSSE, C. & PAOLETTI, C. (1974). *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 71, 5078–5082.
 NYBURG, S. C. & FAERMAN, C. H. (1985). *Acta Cryst.* B41, 274–279.
 PAOLETTI, C., LE PECQ, J. B., DAT-XUONG, N., JURET, P., GARNIER, H., AMIEL, J. L. & ROUESSE, J. (1980). *Recent Results Cancer Res.* 74, 107–123.
 PELAPRAT, D., OBERLIN, R., LE GUEN, I. & ROQUES, B. P. & LE PECQ, J. B. (1980). *J. Med. Chem.* 23, 1330–1335.
 WHULER, A., BROUTY, C. & SPINAT, P. (1980). *Acta Cryst.* B36, 1267–1272.

Acta Cryst. (1988). C44, 2156–2158

Structure de la Panarine Dihydratée, un Nouvel Alcaloïde Extrait d'un Curare Vénézuélien

PAR L. DUPONT, O. DIDEBERG ET M. SBIT

Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique B5, Université de Liège au Sart Tilman, 4000 Liège, Belgique

ET J. QUETIN-LECLERCQ ET L. ANGENOT

Laboratoire de Pharmacognosie, Institut de Pharmacie F1, Université de Liège, rue Fusch 5, 4000 Liège, Belgique

(Reçu le 20 juin 1988, accepté le 5 juillet 1988)

Abstract. Panarine dihydrate isolated from a kind of Venezuelan curare, $C_{20}H_{22}N_2O_2 \cdot 2H_2O$, $M_r = 358.44$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 9.125$ (5), $b = 13.414$ (8), $c = 14.953$ (7) \AA , $V = 1830.3$ (1) \AA^3 , $Z = 4$, $D_x =$

1.300 g cm^{-3} , $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107 \text{ \AA}$, $\mu = 0.53 \text{ cm}^{-1}$, $T = 290 \text{ K}$, $F(000) = 768$. Final $R = 0.045$ for 2007 observed reflections. Structure solved by direct methods. Panarine has a conformation very similar to

that of macusine-A with a 3 α -cis configuration. The positive charge on the quaternary nitrogen coexists with a negative charge on a carboxylate group. Molecules are linked together through van der Waals interactions and five hydrogen bonds involving water molecules.

Introduction. La panarine (Fig. 1) est un nouvel alcaloïde indolique quaternaire isolé d'un échantillon de curare, préparé à partir du *Strychnos toxifera* Rob. Schomb. ex Lindley (Boom, 1987), par la tribu Panare vivant dans la partie ouest de l'Estado Bolivar au Venezuela.

Cet alcaloïde a été purifié par une méthode assez récente: la chromatographie contre courant à grande vitesse (HSCCC: 'high-speed counter-current chromatography') (Ito, 1986). Il a ensuite été étudié par UV, IR, spectrométrie de masse et RMN, mais une analyse cristallographique a été nécessaire pour établir sa structure particulière due à la formation d'un sel interne. La configuration absolue de cette nouvelle molécule a été établie par dichroïsme circulaire.

Il faut noter que les composés naturels possédant une charge positive et une charge négative portées par des atomes en γ sont très rares.

Partie expérimentale. Cristallisé dans un mélange 90%–10% de méthanol–eau. Cristal incolore: 0,5 \times 0,5 \times 0,3 mm. Paramètres de la maille déterminés à partir de 19 réflexions ($24,4 \leq 2\theta \leq 34,3^\circ$). Diffractomètre Siemens, 3732 réflexions mesurées, $2\theta \leq 70^\circ$, Mo K α monochromatisée au graphite, balayage ω , 3703 réflexions indépendantes, $0 \leq h \leq 13$, $0 \leq k \leq 21$, $0 \leq l \leq 24$, $R_{int} = 0,01$. Réflexions de référence: $1279 \leq F_o(222) \leq 1353$, $1400 \leq F_o(\bar{2}\bar{2}\bar{2}) \leq 1475$. Corrections d'absorption par la méthode semi-empirique de North, Phillips & Mathews (1968): facteurs de transmission compris entre 0,95 et 0,99. Structure déterminée avec *SHELXS86* (Sheldrick, 1986). Affinement basé sur F (matrice entière des équations normales) avec *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Facteurs de diffusion sont ceux de *SHELX*. Facteurs de température anisotrope affinés pour les atomes non-hydrogène. H placés à des positions standard, excepté ceux des molécules d'eau, obtenus par Fourier-

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) des atomes non hydrogène et les B_{eq} , avec les écarts-type

$B_{eq} = \frac{8}{3}\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ où a_i est la constante de la maille directe. La correction de température $q_r = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a_1^2 + \dots + 2U_{13}kla_1^*a_3^* + \dots)]$.

	x	y	z	$B_{eq} (\text{\AA}^2)$
N(1)	-330 (3)	-275 (2)	-4601 (2)	3,3 (1)
C(2)	422 (3)	-405 (2)	-5394 (2)	2,7 (1)
C(3)	353 (3)	335 (2)	-6142 (2)	2,8 (1)
N(4)	1708 (3)	158 (2)	-6713 (2)	2,9 (1)
C(5)	1768 (3)	-948 (2)	-6977 (2)	2,8 (1)
C(6)	2121 (3)	-1592 (2)	-6159 (2)	3,0 (1)
C(7)	1195 (3)	-1276 (2)	-5382 (2)	2,8 (1)
C(8)	955 (3)	-1715 (2)	-4526 (2)	2,9 (1)
C(9)	1493 (4)	-2568 (2)	-4093 (2)	3,6 (1)
C(10)	1003 (4)	-2779 (3)	-3231 (2)	4,1 (1)
C(11)	8 (4)	-2161 (3)	-2807 (2)	4,3 (1)
C(12)	-513 (4)	-1293 (3)	-3202 (2)	3,9 (1)
C(13)	-25 (3)	-1083 (2)	-4062 (2)	3,0 (1)
C(14)	-1025 (3)	221 (2)	-6738 (2)	3,0 (1)
C(15)	-601 (3)	-296 (2)	-7618 (2)	2,7 (1)
C(16)	288 (3)	-1237 (2)	-7410 (2)	2,6 (1)
C(17)	501 (4)	-1888 (2)	-8259 (2)	3,1 (1)
C(18)	-848 (4)	268 (3)	-9632 (3)	4,9 (1)
C(19)	306 (4)	622 (3)	-9002 (2)	4,0 (1)
C(20)	387 (3)	390 (2)	-8131 (2)	3,1 (1)
C(21)	1598 (3)	786 (2)	-7555 (2)	3,5 (1)
C(22)	3053 (4)	485 (3)	-6221 (3)	4,2 (1)
O(1)	1747 (3)	-2122 (3)	-8484 (2)	6,2 (1)
O(2)	-665 (3)	-2162 (2)	-8640 (2)	3,9 (1)
O(3)	-1519 (3)	-8565 (2)	-3915 (2)	5,2 (1)
O(4)	-712 (3)	-2344 (3)	-517 (2)	6,8 (1)

différence. Facteur B global affiné pour les H = 5,7 (2) \AA^2 [7,0 (5) \AA^2 pour les H des méthyles considérés comme des groupes rigides]. Facteur R final = 0,045 pour 2007 réflexions considérées comme observées [$I > 2,5\sigma(I)$]: $wR = 0,053$ avec $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0,00118F_o^2]$. $\Delta/\sigma \leq 0,2$. Limites des hauteurs de pic dans la série de Fourier-différence finale: -0,2 et 0,2 e \AA^{-3} . Les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotrope équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1.* La Fig. 2 montre une vue stéréoscopique de la molécule.

Discussion. Les distances et les angles interatomiques (Tableau 2) ne s'écartent pas de façon significative de ceux observés dans la structure de la macusine-A (McPhail, Robertson & Sim, 1963). Celle-ci est un alcaloïde quaternaire isolé de *Strychnos toxifera*, qui diffère de la panarine par la présence en position 16 des groupements $-\text{CH}_2\text{OH}$ et $-\text{C}=\text{O}\cdot\text{OCH}_3$ au lieu de $-\text{COO}^-$ et $-\text{H}$. La valeur moyenne des distances dans le cycle benzène, 1,396 (2) \AA , et la moyenne des liaisons simples $\text{C}(sp^3)-\text{C}(sp^3)$, 1,539 (2) \AA , sont conformes aux valeurs attendues [respectivement 1,395 (3) et

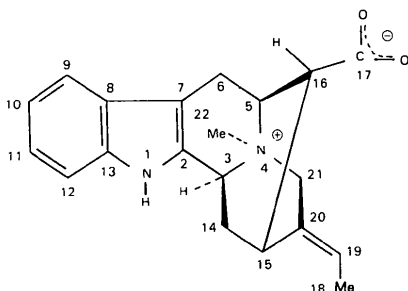


Fig. 1. La panarine: formule et numérotation atomique.

* Les listes des facteurs de structure, les facteurs d'agitation thermique anisotrope et les coordonnées des atomes H ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51220: 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.

1,541 (3) Å dans *Molecular Structures and Dimensions* (1972)]. Les moyennes équivalentes dans la macusine-A sont 1,41 (2) et 1,57 (2) Å. La moyenne des quatre liaisons C(sp³)-N vaut 1,518 (4) Å [macusine-A: 1,49 (2); tubocurarine (Reynolds & Palmer, 1976): 1,521 (12) Å]. Aux deux distances C(sp²)-N(1) correspond une valeur moyenne égale à 1,380 (4) Å [1,373 (7) Å dans l'usambarensine (Dideberg, Dupont & Angenot, 1975); 1,371 (9) Å dans la strychnopentamine (Dupont, Lamotte, Dideberg, Campsteyn, Vermeire & Angenot, 1977)]. La double liaison C-C du groupe éthylidène, 1,341 (5) Å, ne diffère pas de façon significative de la valeur 1,337 (6) Å donnée par *Molecular Structures and Dimensions* (1972). La distance C(sp²)-C(sp²) = 1,427 (4) Å et la moyenne des distances C(sp³)-C(sp²) [1,499 (4) Å] sont proches des valeurs proposées par exemple par Lide (1962): 1,434 (4) et 1,501 (4) Å respectivement. La charge négative se trouve sur le groupement C(17)OO⁻, avec cependant des paramètres géométriques pour ce dernier, intermédiaires entre ceux d'un groupe -COO⁻ pur [$d(\text{C}-\text{O}) = 1,25$ (2) Å; C-C-O = 117 (2)°] et d'un groupe -COOH typique [$d(\text{C}-\text{OH})$: 1,31 (2); $d(\text{C}=\text{O})$: 1,21 (3) Å; C-C-OH: 112 (2) et C-C=O: 123 (2)°] (Borthwick, 1980). Cette dissymétrie résulte en partie des liaisons hydrogène impliquant O(1) et O(2). Une situation similaire a été observée par exemple dans la structure de la bêtaïne de l'hydroxycarbonyl méthyl-3 phénylacétylamino-5 thiazolium (Dupont, Dideberg, Sbit, Pirotte & Delarge, 1988). La jonction des cycles C et D est du type 3a cis comme dans l'usambarensine et la macusine-A. La cohésion est assurée par les contacts de van der Waals et par cinq liaisons hydrogène dont les caractéristiques géométriques sont les suivantes: N(1)H(1)...O(3ⁱ) (i: x, 1+y, z) 2,737 (4), N(1)-H(1) 0,99 (4), O(3ⁱ)-H(1) 1,82 (4) Å, N(1)-H(1)-O(3ⁱ) = 153 (4)°; O(1)...[H(41)O(4)]ⁱⁱ (ii: $\frac{1}{2}+x$, $-\frac{1}{2}-y$, $-1-z$) 2,850 (3), O(1)-H(41ⁱⁱ) 2,07 (4), O(4)-H(41) 1,04 (2) Å, O(1)-H(41ⁱⁱ)-O(4ⁱⁱ) 130 (4)°; O(2)...[H(32)O(3)]ⁱⁱⁱ (iii: $-\frac{1}{2}-x$, $-1-y$, $-\frac{1}{2}+z$) 2,779 (3), O(2)-H(32ⁱⁱⁱ) 1,79 (4), O(3)-H(32) 1,00 (4) Å, O(2)-H(32ⁱⁱⁱ)-O(3ⁱⁱⁱ) 172 (4)°; O(2)...[H(42)O(4)]^{iv} (iv: x, y, -1+z) 2,818 (3), O(2)-H(42^{iv}) 1,89 (4), O(4)-H(42) 0,97 (4) Å, O(2)-H(42^{iv})-O(4^{iv}) 158 (4)°; O(3)H(31)...O(4^v) (v: -x, $-\frac{1}{2}+y$, $-\frac{1}{2}-z$) 2,746 (3), O(3)-H(31) 1,13 (4), H(31)-O(4^v) 1,86 (4) Å, O(3)-H(31)-O(4^v) 132 (4)°.

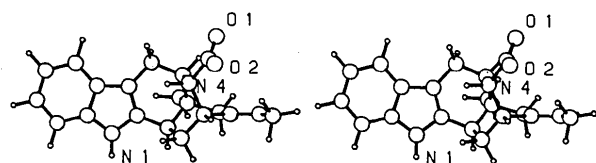


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la molécule.

Tableau 2. Distances (Å) et angles de valence (°) avec les écarts-type entre parenthèses

C(2)-N(1)	1,381 (4)	C(13)-C(8)	1,414 (4)
C(13)-N(1)	1,379 (4)	C(10)-C(9)	1,394 (5)
C(3)-C(2)	1,498 (4)	C(11)-C(10)	1,384 (5)
C(7)-C(2)	1,364 (4)	C(12)-C(11)	1,390 (5)
N(4)-C(3)	1,521 (3)	C(13)-C(12)	1,390 (4)
C(14)-C(3)	1,549 (4)	C(15)-C(14)	1,536 (4)
C(5)-N(4)	1,537 (4)	C(16)-C(15)	1,533 (4)
C(21)-N(4)	1,518 (4)	C(20)-C(15)	1,500 (4)
C(22)-N(4)	1,496 (4)	C(17)-C(16)	1,553 (4)
C(6)-C(5)	1,532 (4)	O(1)-C(17)	1,226 (4)
C(16)-C(5)	1,547 (4)	O(2)-C(17)	1,262 (4)
C(7)-C(6)	1,497 (4)	C(19)-C(18)	1,490 (5)
C(8)-C(7)	1,427 (4)	C(20)-C(19)	1,341 (5)
C(9)-C(8)	1,402 (4)	C(21)-C(20)	1,500 (4)
C(13)-N(1)-C(2)	107,6 (2)	C(10)-C(9)-C(8)	118,7 (3)
C(3)-C(2)-N(1)	122,5 (2)	C(11)-C(10)-C(9)	120,8 (3)
C(7)-C(2)-N(1)	110,7 (2)	C(12)-C(11)-C(10)	122,1 (3)
C(7)-C(2)-C(3)	126,8 (2)	C(13)-C(12)-C(11)	117,0 (3)
N(4)-C(3)-C(2)	106,3 (2)	C(8)-C(13)-N(1)	108,2 (2)
C(14)-C(3)-C(2)	113,5 (2)	C(12)-C(13)-N(1)	129,4 (3)
C(14)-C(3)-N(4)	108,8 (2)	C(12)-C(13)-C(8)	122,4 (3)
C(5)-N(4)-C(3)	108,9 (2)	C(15)-C(14)-C(3)	109,4 (2)
C(21)-N(4)-C(3)	108,9 (2)	C(16)-C(15)-C(14)	109,4 (2)
C(21)-N(4)-C(5)	109,0 (2)	C(20)-C(15)-C(14)	108,3 (2)
C(22)-N(4)-C(3)	110,2 (2)	C(20)-C(15)-C(16)	106,9 (2)
C(22)-N(4)-C(5)	112,3 (3)	C(15)-C(16)-C(5)	109,9 (2)
C(22)-N(4)-C(21)	107,4 (2)	C(17)-C(16)-C(5)	111,9 (2)
C(6)-C(5)-N(4)	110,2 (2)	C(17)-C(16)-C(15)	111,4 (2)
C(16)-C(5)-N(4)	108,6 (2)	O(1)-C(17)-C(16)	119,0 (3)
C(16)-C(5)-C(6)	112,1 (2)	O(2)-C(17)-C(16)	115,3 (3)
C(7)-C(6)-C(5)	110,0 (2)	O(2)-C(17)-O(1)	125,7 (3)
C(6)-C(7)-C(2)	121,6 (3)	C(20)-C(19)-C(18)	125,3 (3)
C(8)-C(7)-C(2)	106,6 (2)	C(19)-C(20)-C(15)	127,4 (3)
C(8)-C(7)-C(6)	131,7 (2)	C(21)-C(20)-C(15)	111,5 (2)
C(9)-C(8)-C(7)	134,2 (3)	C(21)-C(20)-C(19)	121,1 (3)
C(13)-C(8)-C(7)	106,8 (2)	C(20)-C(21)-N(4)	109,2 (2)
C(13)-C(8)-C(9)	119,0 (3)		

Les auteurs remercient M. M. Vermeire pour son assistance au niveau des mesures diffractométriques.

Références

- BOOM, B. M. (1987). *J. Washington Acad. Sci.* **77**, 178-182.
 BORTHWICK, P. W. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 628-632.
 DIDEBERG, O., DUPONT, L. & ANGENOT, L. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1571-1575.
 DUPONT, L., DIDEBERG, O., SBIT, M., PIROTTÉ, B. & DELARGE, J. (1988). A paraître.
 DUPONT, L., LAMOTTE, J., DIDEBERG, O., CAMPSTEYN, H., VERMEIRE, M. & ANGENOT, L. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1801-1807.
 ITO, Y. (1986). *Crit. Rev. Anal. Chem.* **17**, 65-143.
 LIDE, D. R. JR (1962). *Tetrahedron*, **17**, 125-134.
 MCPHAIL, A. T., ROBERTSON, J. M. & SIM, G. A. (1963). *Proc. Chem. Soc.* pp. 1832-1837.
Molecular Structures and Dimensions (1972). Utrecht: A. Oosthoek's Uitgevers Mij Publ.
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351-359.
 REYNOLDS, C. D. & PALMER, R. A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1431-1438.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
 SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELX86*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Göttingen, République Fédérale d'Allemagne.