

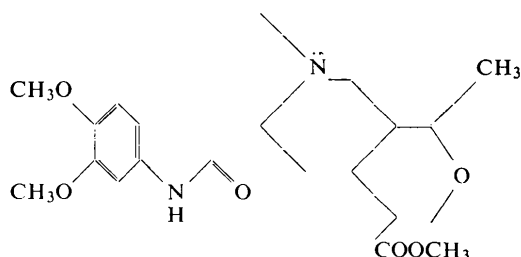
Acta Cryst. (1969). B25, 166

Configuration absolue de la rauvoxinine. Par CLAUDINE PASCARD-BILLY, *Laboratoire de Cristallochimie, 1, rue Victor Cousin, Paris, France*

(Reçu le 24 juin 1968)

Two space groups are possible for the methiodide of rauvoxinine corresponding to two enantiomeric molecules. Anomalous scattering observations show that the space group is $P4_32_12$. The absolute configuration of rauvoxinine is given.

La formule stéréochimique de la rauvoxinine, alcaloïde oxindolique extrait du *Rauwolfia vomitoria* (Pousset & Poisson, 1967), a été déterminée par l'analyse structurale aux rayons X de l'iodométhylate.



Cette structure faisant l'objet d'une publication au *Bulletin de la Société Chimique de France* (Pascard-Billy, 1968), nous n'en rappellerons ici que l'essentiel:

L'iodométhylate de rauvoxinine cristallise dans le système quadratique. Les paramètres de la maille sont:

$a = 8,90$, $c = 62,42$ Å. Les clichés ont été enregistrés avec la longueur d'onde du cuivre (le molybdène ne pouvant être employé à cause du grand paramètre c). Le groupe spatial choisi est $P4_32_12$. La configuration spatiale est celle donnée sur la Fig. 1.

Il restait à déterminer la configuration absolue de la molécule. Ce problème est lié au choix entre le groupe spatial $P4_32_12$ et le groupe énantiomorphe $P4_12_12$. Passer de l'un à l'autre revient à changer le sens de l'axe b . Par conséquent, la résolution de la structure dans le groupe spatial $P4_12_12$ aurait conduit à la molécule énantiomère de celle représentée Fig. 1.

Ces deux groupes ne se distinguent aux rayons X que lorsqu'on introduit la diffusion anormale de l'atome lourd (Bijvoet *et al.*, 1951). Avec le rayonnement du cuivre, le facteur de structure atomique de l'iode comporte une partie imaginaire $\Delta f''$ d'environ 7 électrons. Celle-ci introduit une phase δ . Des réflexions, telles que hkl et khl , qui seraient identiques sans diffusion anormale, prennent des intensités différentes.

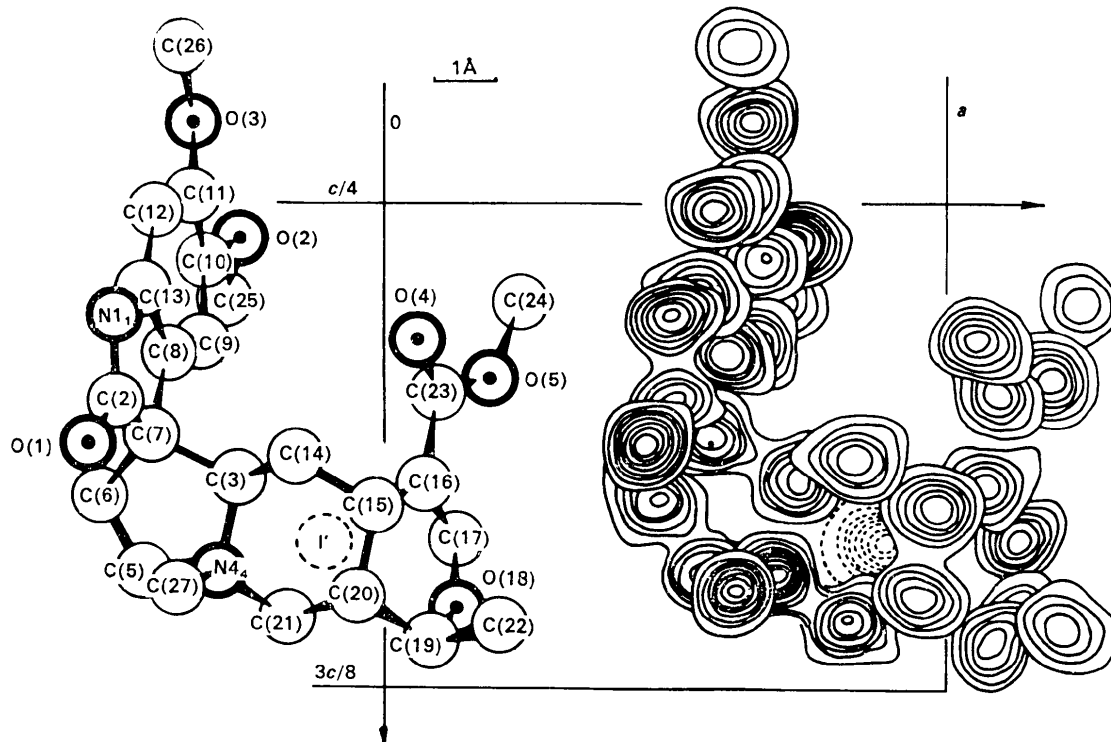


Fig. 1. Sections de densité électronique de l'iodométhylate de rauvoxinine, calculées dans le groupe spatial $P4_32_12$.

L'affinement des positions atomiques dans les deux hypothèses, et en introduisant le facteur de diffusion complexe de l'iode, n'a pu se faire dans notre cas, une partie des réflexions observées ayant été mesurées sans repérage du sens des axes.

Par contre, nous avons pu étudier les intensités observées sur les strates consécutives $h2l$, $h3l$ et $h4l$, et mesurées dans le même quadrant hkl du réseau réciproque.

La comparaison s'est faite sur les rangées hkl et $kh1$ (542 réflexions) avec les deux hypothèses correspondant aux deux groupes spatiaux énantiomorphes.

Pour le calcul des facteurs de structure, nous avons utilisé un programme écrit en Algol (CNRS, 1965).

Nous avons calculé le pourcentage d'erreur :

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

Pour $P4_32_12$ $R = 0,149$

Pour $P4_12_12$ $R = 0,175$

Rappelons que, par ce même programme, si on néglige la diffusion anormale, ce qui revient à prendre pour les facteurs de structure observés la valeur moyenne $F_o(hkl) + F_o(kh1) / 2$, le coefficient d'erreur était de 0,166.

Le Tableau 1 rassemble une centaine de réflexions: $32l$, $23l$, $42l$, $24l$; en regard, les facteurs de structure calculés dans les deux hypothèses. Il est à noter que le facteur de structure $F_c(hkl)$, calculé dans le groupe $P4_32_12$, est le même que $F_c(kh1)$ calculé dans le cas de l'hypothèse correspondant au groupe $P4_12_12$.

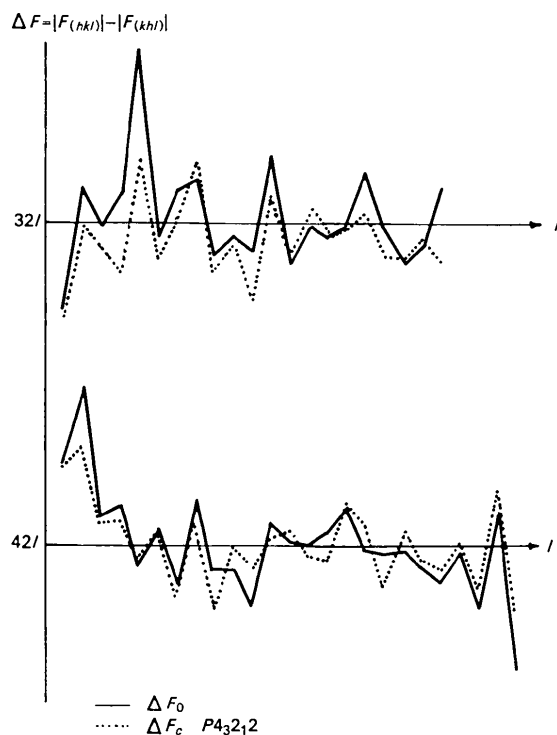


Fig.2. Comparaison entre $\Delta F_o = |F_o(hkl)| - |F_o(kh1)|$ et $\Delta F_c = |F_c(hkl)| - |F_c(kh1)|$ calculé pour $P4_32_12$.

Tableau 1. Facteurs de structure calculés

Indices	F_o		F_c	
	hkl	$kh1$	$P4_32_12$ (hkl) ou $P4_12_12$ ($kh1$)	$P4_32_12$ ($kh1$) ou $P4_12_12$ (hkl)
321	120,0	143,3	113,2	138,2
2	106,7	98,1	102,0	102,3
3	124,1	125,9	130,2	136,8
4	85,7	78,7	67,3	80,3
5	56,1	11,8	46,9	28,7
6	119,1	123,3	83,1	92,7
7	48,5	41,6	27,4	26,2
8	45,8	34,1	49,2	32,6
9	144,3	152,8	140,2	152,9
10	114,6	118,5	106,1	111,2
11	153,9	161,3	141,2	161,1
12	54,3	36,8	46,6	38,5
13	152,5	163,7	142,6	149,8
14	69,7	70,0	70,5	65,9
15	117,8	122,9	109,1	110,6
16	26,7	29,2	11,5	9,2
17	93,2	80,2	67,4	64,9
18	116,7	118,8	96,3	104,1
19	63,4	73,7	45,9	54,7
20	28,8	35,4	29,5	33,1
21	71,6	62,6	59,7	69,7
422	122,8	100,8	130,8	109,8
3	111,2	71,0	109,1	83,1
4	100,1	92,5	105,6	99,5
5	110,1	99,8	95,7	89,3
6	80,8	86,1	80,8	86,1
7	157,3	153,4	144,9	141,4
8	61,2	70,9	50,8	63,2
9	161,9	149,0	155,7	146,7
10	105,6	111,7	106,5	123,4
11	55,2	60,1	56,7	57,6
12	55,7	71,8	84,4	90,8
13	90,1	83,4	78,8	77,3
14	64,3	62,7	78,5	74,5
15	30,6	30,7	30,6	32,3
16	87,5	84,0	84,1	86,9
17	114,9	103,8	109,2	97,1
18	59,1	59,7	62,5	56,8
19	75,0	77,1	64,2	75,0
20	75,9	76,1	64,3	60,2
21	135,1	140,5	123,5	126,9
22	23,4	32,3	42,9	49,0
23	108,7	109,5	102,8	104,3
24	24,0	39,8	52,4	63,8
25	73,0	63,2	69,7	55,1
26	77,9	110,6	77,3	93,4

Nous avons représenté graphiquement sur la Fig. 2, pour chaque valeur de l , $\Delta F_o = |F_o(hkl)| - |F_o(kh1)|$, et $\Delta F_c = |F_c(hkl)| - |F_c(kh1)|$ correspondant à $P4_32_12$. La courbe déduite de $P4_12_12$ correspondrait à des ΔF_c de signe contraire.

Cette Figure met en évidence l'accord entre les facteurs de structure observés dans notre système de référence, et les facteurs de structure calculés dans le cas du groupe spatial $P4_32_12$.

La configuration absolue de la molécule de rauvoxinine correspond donc à celle arbitrairement choisie dans notre précédent article, et est représentée sur la Fig. 1. On peut considérer que ce travail apporte une confirmation définitive au problème de la configuration absolue de la famille des alcaloïdes oxindoliques.

L'auteur est reconnaissant à M. Pousset et à M. le Professeur Poisson de leur intérêt soutenu au cours de ce travail.

References

- POUSSET, J. L. & POISSON, J. (1967). *Bull. Soc. chim. Fr.*, p. 2766.
 PASCARD-BILLY, C. (1968). *Bull. Soc. chim. Fr.* p. 3289.
 BIJVOET, J. M. *et al.* (1951). *Nature, Lond.* **168**, 271.
 CNRS (1965). Institut Blaise Pascal. Publication FP/19.1.65/AI.