

## Stéréochimie de l'Homaline

PAR ODETTE LEFEBVRE-SOUBEYRAN

Laboratoire de Cristallogénie, CNRS, Tour 44, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

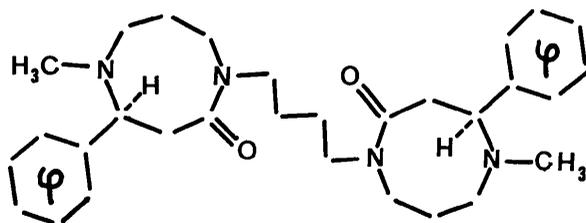
(Reçu le 11 septembre 1975, accepté le 26 septembre 1975)

Homaline,  $C_{30}H_{42}O_2N_4$ , is an alkaloid derived from spermine. It is a symmetrical dimer with two macrocyclic lactams bonded by a  $C_4$  link. The molecular stereochemistry was determined by an X-ray crystallographic study. Crystals are monoclinic, space group  $P2_1$ ,  $a = 17.36$ ,  $b = 13.68$ ,  $c = 5.98$  Å,  $\beta = 101.72^\circ$ ,  $Z = 2$ . Reflexions were collected by an automatic diffractometer and the structure was solved with the *MULTAN* program. The molecule is very long. The two half molecules show a very similar conformation with an exception at the bonding of the  $C_4$  link and the two cyclic lactams. There is a torsion angle of  $180^\circ$  between the two N-C bonds of the central link. The four nitrogen atoms are in  $sp^2$  configuration. The two free electrons of these atoms are delocalized for the amide group and for the N-CH<sub>3</sub> groups. Crystalline cohesion is maintained by van der Waals interactions.

## Introduction

Un nouveau groupe d'alcaloïdes, dérivé de la spermine ou de la spermidine, a pu être défini par le rapprochement de plusieurs alcaloïdes découverts récemment (depuis 1968) dans certains végétaux (Badawi *et al.*, 1973). Un trait significatif de la structure de ces composés est constitué par la présence d'un ou deux lactames macrocycliques.

L'homaline isolée dans des espèces du genre *Homalium* (Païs, Ratle, Sarfati & Jarreau, 1968a), appartient à la série des dérivés de la spermine. C'est un dimère symétrique dont la formule a été établie par dégradation d'Hofmann (Païs, Ratle, Sarfati & Jarreau, 1968b) puis par synthèse totale (Païs, Sarfati, Jarreau & Goutarel, 1972).



Dans la même série, trois alcaloïdes mineurs extraits d'un *Homalium* de Nouvelle Calédonie (Païs, Sarfati, Jarreau & Goutarel, 1973) présentent une formule très voisine, déduite de celle de l'homaline en substituant aux noyaux benzéniques une chaîne  $C_5H_{11}$  ou  $C_7H_{15}$ . Le motif central constitué par les deux hétérocycles et la chaîne en  $C_4$  représente un enchaînement caractéristique des alcaloïdes des *Homalium*. L'analyse de la structure cristalline de l'homaline apporte des précisions sur la stéréochimie mal définie de ces molécules et, plus particulièrement, sur la conformation des hétérocycles.

Cette étude fait suite à l'étude stéréochimique de la vobtusine, alcaloïde dimère dérivé de l'indole (Lefebvre-Soubeyran, 1973).

## Etude cristallographique

## Conditions expérimentales

De formule brute,  $C_{30}H_{42}O_2N_4$ , l'homaline cristallise facilement en formant de longues aiguilles transparentes dans un réseau dont les caractéristiques sont données par le Tableau 1. Les paramètres de la maille élémentaire ont été affinés par moindres carrés à partir de la mesure précise de l'angle de Bragg d'une trentaine de réflexions.

Tableau 1. Caractères radiocristallographiques

Système monoclinique

Groupe spatial non centrosymétrique  $P2_1$ 

$a = 17,36$ Å	$\sigma = 0,006$
$b = 13,68$	$\sigma = 0,006$
$c = 5,98$	$\sigma = 0,003$
$\beta = 101,72^\circ$	$\sigma = 0,05$
$V = 1391$ Å <sup>3</sup>	
$Z = 2$ (soit 1 molécule par unité asymétrique)	

Un cristal de dimension  $0,2 \times 0,2 \times 0,5$  mm a été prélevé et monté suivant la direction de l'allongement (axe  $OX$ ) sur un diffractomètre automatique Siemens (AED) couplé à un ordinateur DEC-PDP8. Avec la radiation  $Cu K\alpha$  les réflexions ont été mesurées jusqu'à un angle  $\theta$  de  $70^\circ$ , par la méthode dite 'des 5 valeurs', due à Hoppe. Pendant toute la durée de l'enregistrement, malgré plusieurs interruptions, la variation d'intensité de la tache de référence autour d'une valeur moyenne n'a pas excédé 4,5 %.

Pour chaque intensité de réflexion, un écart type  $\sigma(I)$  a été calculé à partir de l'erreur statistique de comptage et l'intensité était considérée comme 'nulle' si l'on trouvait  $I > 2,7\sigma(I)$ . Sur les 2766 intensités collectées, 186 étaient inférieures au seuil ainsi défini. Etant donné le volume et la composition chimique du cristal, aucune correction d'absorption n'a été effectuée sur les intensités et seules les corrections de Lorentz-polarisation ont été prises en compte pour calculer les facteurs de structure.

## Détermination de la structure

La structure a été résolue par la méthode de multiso- lution (Germain & Woolfson, 1968) à l'aide du pro- gramme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) associé à un programme de calcul et d'inter- prétation automatique des séries Fourier tridimension- nelles (Declercq, Germain, Main & Woolfson, 1973).

La normalisation des facteurs de structure ne donne pas, *a priori*, des résultats très favorables. Le facteur de température calculé par la méthode de Wilson (1942) est relativement élevé ( $B \approx 5 \text{ \AA}^2$ ) et la distribu- tion des '*E*' (Tableau 2) n'est pas nette.

Pour obtenir un bon départ au calcul des phases un

ensemble de 396 réflexions ayant un facteur de struc- ture normalisé assez fort ( $E > 1,4$ ) a été retenu et la procédure de multiso- lution a été appliquée à 3 réflexions d'espace. La famille de phases qui a permis de trouver la structure représentait la solution la plus probable compte tenu des figures de mérite calculées par le programme, *ABS FOM*,  $\psi_0$  et *R* (Karle, Drago- nette & Brenner, 1965) pour les 64 solutions générées.

	Valeur min.	Valeur max.	Solution (1)
<i>ABS FOM</i>	0,82	1,24	1,04
$\psi_0$	18,11	26,45	20,37
<i>R</i> <sub>Karle</sub>	0,34	0,47	0,34

Tableau 2. Distribution des '*E*'

	Moyennes théoriques (Karle, Dragonette & Brenner, 1965)		Valeurs expérimentales
	Centrosym.	Non-centrosym.	
$\langle E \rangle$	0,798	0,886	0,845
$\langle  E^2 - 1  \rangle$	0,968	0,736	0,839
$ E  > 3$	0,3 %	0,01 %	0,2 %
$ E  > 2$	4,6 %	1,8 %	3,4 %
$ E  > 1$	31,7 %	36,8 %	32,4 %

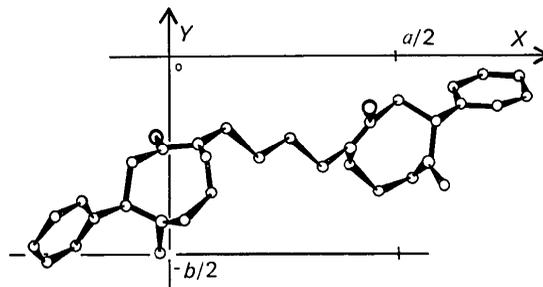
Fig. 1. Projection suivant *z* de la molécule d'homaline.

Tableau 3(a). Paramètres atomiques: atomes 'lourds'

Coordonnées fractionnaires ( $\times 10^4$ ), coefficients  $\beta_{ij}$  du tenseur d'anisotropie thermique ( $\times 10^4$ ). Les écarts-type sont entre parenthèses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
O	-244 (1)	7900 (0)	4700 (4)	32 (1)	110 (2)	346 (7)	-7 (1)	23 (2)	-71 (3)
N(1)	615 (1)	7801 (2)	2318 (4)	28 (1)	91 (2)	243 (6)	-9 (1)	3 (2)	9 (3)
N(2)	-208 (2)	5773 (3)	1137 (5)	42 (1)	100 (2)	365 (9)	20 (1)	23 (3)	57 (4)
C(1)	1952 (2)	7463 (3)	4723 (5)	27 (1)	93 (3)	256 (8)	-5 (1)	15 (2)	-10 (4)
C(2)	1258 (2)	8162 (3)	4082 (5)	28 (1)	88 (2)	307 (9)	-9 (1)	3 (2)	3 (4)
C(3)	-113 (2)	7732 (3)	2792 (5)	28 (1)	65 (2)	320 (2)	-2 (1)	3 (2)	-3 (4)
C(4)	-780 (2)	7411 (2)	906 (5)	27 (1)	69 (2)	308 (9)	-1 (1)	-6 (2)	-4 (4)
C(5)	-928 (2)	6317 (2)	1121 (5)	32 (1)	70 (2)	242 (8)	-2 (1)	15 (2)	11 (3)
C(6)	154 (2)	5865 (4)	-818 (7)	39 (1)	116 (4)	336 (11)	10 (2)	20 (3)	-34 (5)
C(7)	911 (2)	6470 (4)	-331 (7)	40 (1)	154 (5)	318 (11)	-1 (2)	49 (3)	-50 (6)
C(8)	804 (2)	7549 (4)	86 (5)	39 (1)	128 (4)	248 (9)	-15 (2)	24 (3)	30 (5)
C(9)	-1636 (2)	5954 (2)	-608 (5)	29 (1)	66 (2)	299 (9)	-1 (1)	18 (2)	-17 (3)
C(10)	-2071 (2)	5173 (3)	11 (6)	34 (1)	67 (2)	461 (13)	-2 (1)	31 (3)	2 (4)
C(11)	-2716 (2)	4811 (3)	-1520 (8)	33 (1)	65 (2)	609 (17)	-2 (1)	22 (4)	-28 (5)
C(12)	-2939 (2)	5197 (3)	-3650 (8)	35 (1)	81 (3)	560 (16)	3 (2)	0 (4)	-96 (6)
C(13)	-2517 (2)	5960 (4)	-4283 (7)	47 (1)	106 (3)	343 (11)	-5 (2)	-12 (3)	-37 (5)
C(14)	-1873 (2)	6347 (3)	-2784 (6)	47 (1)	84 (2)	286 (9)	-8 (2)	0 (3)	-4 (4)
C(15)	-44 (5)	4992 (6)	2496 (16)	99 (4)	150 (6)	1321 (49)	68 (4)	195 (12)	293 (15)
O'	4372 (1)	8679 (2)	6632 (4)	38 (1)	120 (2)	335 (7)	-1 (1)	8 (2)	80 (3)
N'(1)	3881 (1)	7743 (2)	9109 (4)	26 (1)	76 (2)	225 (6)	-1 (1)	13 (2)	0 (3)
N'(2)	5678 (2)	7294 (3)	10944 (6)	39 (1)	75 (2)	606 (13)	-4 (1)	71 (3)	-70 (4)
C'(1)	2556 (2)	7881 (3)	6688 (5)	28 (1)	75 (2)	288 (8)	-5 (1)	14 (2)	6 (4)
C'(2)	3318 (2)	7294 (3)	7224 (5)	28 (1)	87 (2)	257 (8)	-2 (1)	12 (2)	-16 (4)
C'(3)	4379 (2)	8419 (3)	8626 (5)	27 (1)	75 (2)	301 (9)	7 (1)	8 (2)	30 (4)
C'(4)	4966 (2)	8860 (3)	10565 (6)	33 (1)	59 (2)	391 (12)	0 (1)	7 (3)	15 (4)
C'(5)	5758 (2)	8340 (3)	10770 (6)	27 (1)	91 (3)	328 (10)	-4 (1)	26 (2)	-12 (4)
C'(6)	5350 (2)	6917 (3)	12810 (7)	37 (1)	64 (2)	470 (13)	11 (1)	0 (3)	17 (5)
C'(7)	4499 (2)	6565 (3)	12166 (6)	41 (1)	59 (2)	387 (11)	1 (1)	17 (3)	21 (4)
C'(8)	3891 (2)	7352 (3)	11402 (5)	28 (1)	72 (2)	248 (8)	2 (1)	18 (2)	4 (3)
C'(9)	6411 (2)	8769 (3)	12671 (6)	27 (1)	75 (2)	367 (10)	-2 (1)	12 (2)	-4 (4)
C'(10)	6257 (2)	9233 (3)	14581 (7)	30 (1)	94 (3)	498 (14)	0 (1)	14 (3)	-43 (5)
C'(11)	6859 (2)	9563 (4)	16265 (8)	49 (2)	112 (3)	495 (15)	-3 (2)	12 (4)	-78 (6)
C'(12)	7630 (2)	9442 (4)	16075 (9)	35 (1)	120 (4)	601 (19)	-9 (2)	-27 (4)	-76 (7)
C'(13)	7794 (2)	8967 (5)	14218 (9)	25 (1)	156 (5)	704 (22)	-7 (2)	14 (4)	-86 (9)
C'(14)	7180 (2)	8655 (4)	12474 (8)	31 (1)	143 (4)	562 (16)	-9 (2)	27 (4)	-83 (7)
C'(15)	5946 (7)	6639 (5)	9605 (14)	188 (8)	100 (5)	696 (27)	48 (5)	183 (13)	-22 (10)

Tableau 3(b). Paramètres atomiques: atomes d'hydrogène

Coordonnées fractionnaires ( $\times 10^3$ ). Les écarts-type sont entre parenthèses. Les facteurs de température isotrope  $B$  sont ceux des atomes 'lourds' liés. Ils n'ont pas été affinés pour les atomes d'hydrogène.

	$x$	$y$	$z$	$B$
H <sub>1</sub> (01)	178 (2)	679 (3)	531 (5)	4,4
H <sub>2</sub> (01)	218 (2)	733 (3)	373 (6)	4,4
H <sub>1</sub> (02)	92 (2)	828 (3)	529 (6)	4,7
H <sub>2</sub> (02)	138 (2)	883 (3)	338 (6)	4,7
H <sub>1</sub> (04)	-71 (2)	752 (2)	46 (6)	4,0
H <sub>2</sub> (04)	-127 (2)	776 (2)	108 (5)	4,0
H(05)	-109 (2)	617 (2)	261 (5)	4,0
H <sub>1</sub> (06)	26 (2)	516 (3)	121 (6)	5,5
H <sub>2</sub> (06)	-18 (2)	610 (3)	204 (7)	5,5
H <sub>1</sub> (07)	127 (2)	612 (3)	106 (7)	6,5
H <sub>2</sub> (07)	120 (2)	646 (3)	143 (7)	6,5
H <sub>1</sub> (08)	136 (2)	781 (3)	19 (5)	4,9
H <sub>2</sub> (08)	34 (2)	783 (3)	121 (6)	4,9
H(10)	-184 (2)	485 (3)	181 (6)	4,9
H(11)	-298 (2)	422 (3)	83 (6)	5,5
H(12)	-346 (2)	499 (3)	513 (6)	5,1
H(13)	-260 (2)	627 (3)	592 (7)	6,2
H(14)	-157 (2)	689 (3)	324 (6)	5,0
H <sub>1</sub> (15)	-46 (2)	406 (3)	194 (6)	5,0
H <sub>2</sub> (15)	48	470 (3)	264 (6)	5,0
H <sub>3</sub> (15)	-37 (2)	487 (3)	359 (6)	5,0
H <sub>1</sub> '(01)	228 (2)	789 (2)	802 (5)	4,1
H <sub>2</sub> '(01)	265 (2)	857 (3)	632 (5)	4,1
H <sub>1</sub> '(02)	318 (2)	674 (3)	768 (6)	4,1
H <sub>2</sub> '(02)	354 (2)	726 (2)	598 (6)	4,1
H <sub>1</sub> '(04)	483 (2)	882 (3)	1196 (6)	4,2
H <sub>2</sub> '(04)	502 (2)	950 (3)	1035 (5)	4,2
H'(05)	589 (2)	849 (3)	954 (6)	4,6
H <sub>1</sub> '(06)	535 (2)	747 (3)	1412 (6)	5,2
H <sub>2</sub> '(06)	561 (2)	639 (3)	1331 (6)	5,2
H <sub>1</sub> '(07)	436 (2)	622 (3)	1364 (6)	4,5
H <sub>2</sub> '(07)	436 (2)	598 (3)	1105 (6)	4,5
H <sub>1</sub> '(08)	394 (2)	787 (2)	1252 (5)	3,8
H <sub>2</sub> '(08)	331 (2)	707 (2)	1130 (5)	3,8
H'(10)	580 (2)	933 (3)	1478 (6)	5,4
H'(11)	676 (2)	992 (3)	1748 (7)	6,2
H'(12)	795 (3)	963 (3)	1698 (8)	7,0
H'(13)	820 (3)	890 (4)	1381 (7)	7,4
H'(14)	719 (2)	820 (3)	1099 (7)	7,4
H <sub>1</sub> '(15)	630 (3)	705 (4)	956 (9)	6,3
H <sub>2</sub> '(15)	587 (2)	601 (3)	911 (8)	6,3
H <sub>3</sub> '(15)	616 (3)	695 (3)	816 (8)	6,3

La transformée de Fourier correspondante a permis d'identifier 33 atomes sur les 36 atomes 'lourds' de la molécule. Un nouveau calcul d'affinement des phases a fait apparaître un atome supplémentaire et les deux derniers atomes qui appartenaient aux groupes 'méthyle' ont été localisés sur une série différence, de même que tous les atomes d'hydrogène.

Les paramètres atomiques [Tableaux 3 (a) et 3 (b)] ont été affinés par moindres carrés en tenant compte de l'anisotropie d'agitation thermique. Le programme utilisé était une version locale de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) qui travaille en matrice complète et minimise la quantité  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ . On a utilisé les tables de diffusion atomique relevées dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) pour les atomes C, N et O et calculées par Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes H. La pondération des observations a d'abord été effectuée

en ne tenant compte que de l'écart type  $\sigma(F_o)$  évalué à partir de  $\sigma(I)$ :  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ . On obtient, en fin de convergence, les valeurs  $R = 0,050$  et  $w\Delta^2/(N-m) = 6,5$ .

En corrigeant la loi de pondération suivant le schéma de Cruickshank (1965), le facteur  $R$  prend la valeur 0,048. La déviation maximum de la densité électronique sur une série différence est alors de l'ordre de  $0,2 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ .\*

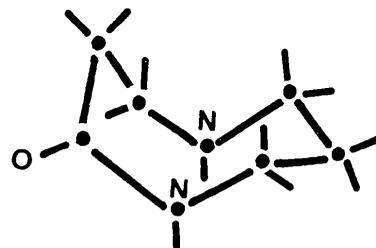
### Résultats et discussion

La molécule d'homaline (Fig. 1) présente une forme très allongée qui peut s'inscrire dans un cylindre de  $3 \text{ Å}$  de diamètre sur  $20 \text{ Å}$  de longueur.

Une analyse géométrique de la structure moléculaire fait apparaître, pour les deux moitiés 'A' et 'B' du dimère, une grande similitude stéréochimique.

Aux erreurs près, les longueurs de liaison (Fig. 2) et les angles de valence (Fig. 3) sont identiques et ne s'écartent pas des valeurs caractéristiques généralement observées (Sutton, 1965).

Les conformations des hétérocycles (Fig. 4) sont également tout à fait comparables. Elles se rapprochent d'une conformation 'chaise-bateau' de symétrie  $C_s$ , les deux atomes d'azote formant charnière, perpendiculairement au pseudomiroir.



Des calculs d'énergie conformationnelle (Kitai-gorodskii, 1973) ont montré que, dans le cas du cyclo-octane, cette conformation  $C_s$  est l'une des trois plus probables (après  $D_2$  et  $D_4$ ). Les plans moyens des cycles octagonaux font avec les plans des noyaux benzéniques un angle de  $98^\circ$  pour la partie 'A' et de  $97^\circ$  pour la partie 'B'.

C'est au niveau du motif central qu'apparaît une différence structurale notable entre les deux parties monomères. La chaîne de jonction  $N(1) \cdots N'(1)$  est approximativement plane (Fig. 5), mais son plan moyen fait un angle dièdre de  $49^\circ$  avec le plan de l'hétérocycle 'A' et de  $66^\circ$  avec le plan de l'hétérocycle 'B'. En fait, comme l'indique clairement les projections de Newman (Fig. 6), la liaison  $N'(1)C'(2)$  présente une torsion de  $180^\circ$  par rapport à la liaison  $N(1)C(2)$ . La

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31415: 19 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

construction d'un modèle moléculaire ne permet pas d'expliquer, par des raisons d'encombrement stérique, ce retournement du cycle octaédrique à sa jonction avec la chaîne. On peut seulement remarquer qu'il favorise l'allongement maximum de la molécule et penser que la stéréochimie de cet enchaînement se retrouve chez les autres alcaloïdes du genre *Homalium*.

Tableau 4. Configuration des atomes d'azote

Distance de ces atomes au plan formé par les 3 atomes auxquels ils sont liés.

Atome central	Plan de base	Distance	Ecart-type
N(1)	C(2), C(3), C(8)	0,009	0,003
N'(1)	C'(2), C'(3), C'(8)	0,035	0,003
N(2)	C(5), C(6), C(15)	0,155	0,003
N'(2)	C'(5), C'(6), C'(15)	0,040	0,003

N.B. Dans le cas d'un atome d'azote  $sp^3$ , la distance de l'atome central au plan de base est de l'ordre de 0,6 Å.

La configuration des atomes d'azote présente un intérêt particulier. Le Tableau 4, qui donne pour chacun d'eux, leur distance au plan formé par les trois atomes auxquels ils sont liés, permet d'en rendre compte.

Comme on devait s'y attendre, les atomes N(1) et N'(1) qui appartiennent à des groupes amides sont en configuration plane. Il est plus inattendu de trouver cette même configuration pour les atomes N(2) et N'(2). Si l'on rapproche ce résultat du raccourcissement significatif de la liaison N-CH<sub>3</sub> (1,34 Å), il faut admettre que le doublet libre des atomes d'azote est délocalisé et qu'il y a hybridation de la liaison N-C par résonance entre les deux structures:  $>N-CH_3$  et  $>N^+=\overset{-}{C}H_3$ .

On peut observer que dans la partie 'A', l'un des atomes d'hydrogène du groupe -CH<sub>3</sub> est très éloigné

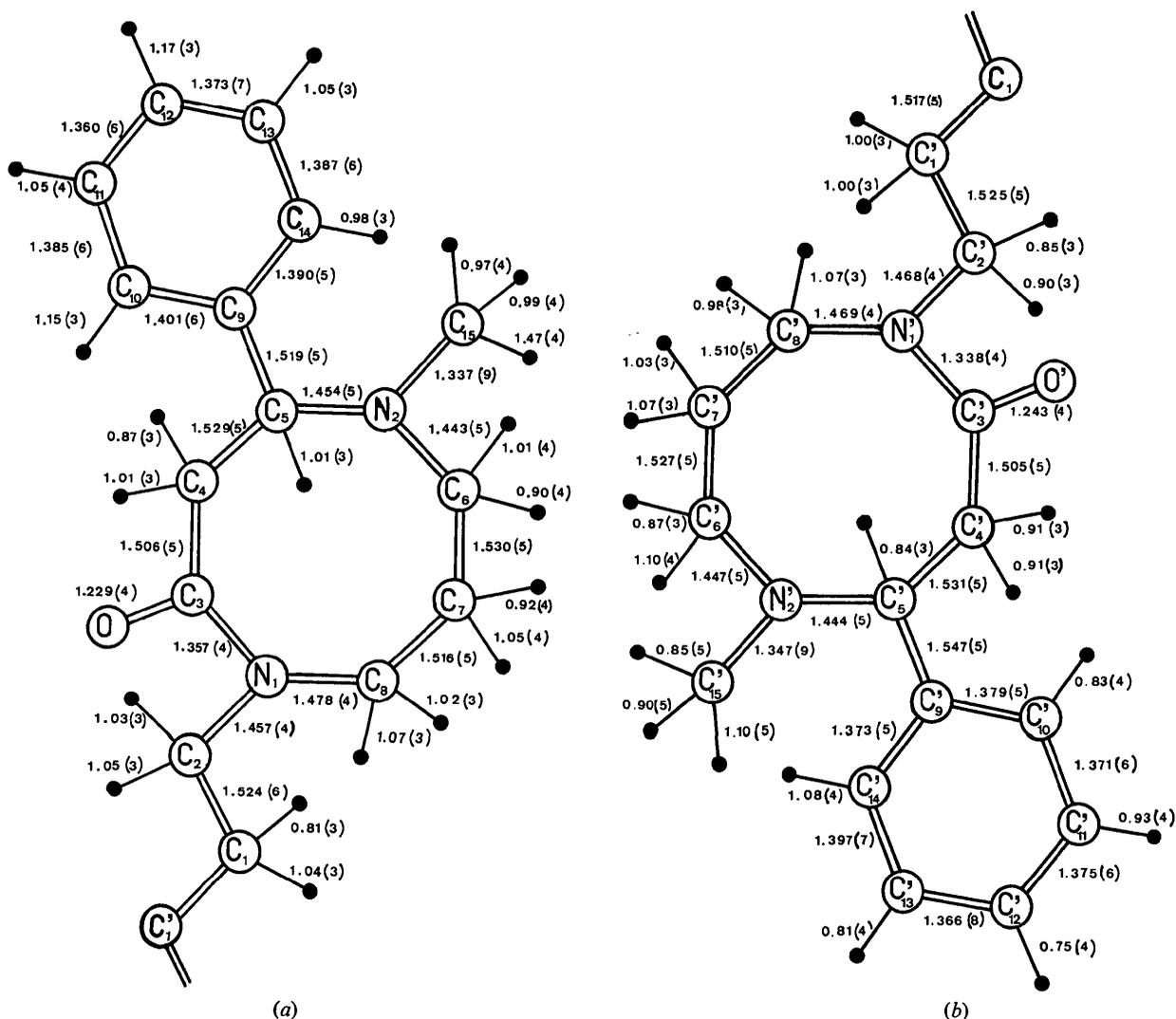


Fig. 2. Longeurs de liaison en Å - écart-type entre parenthèses. (a) Partie A. (b) Partie B.

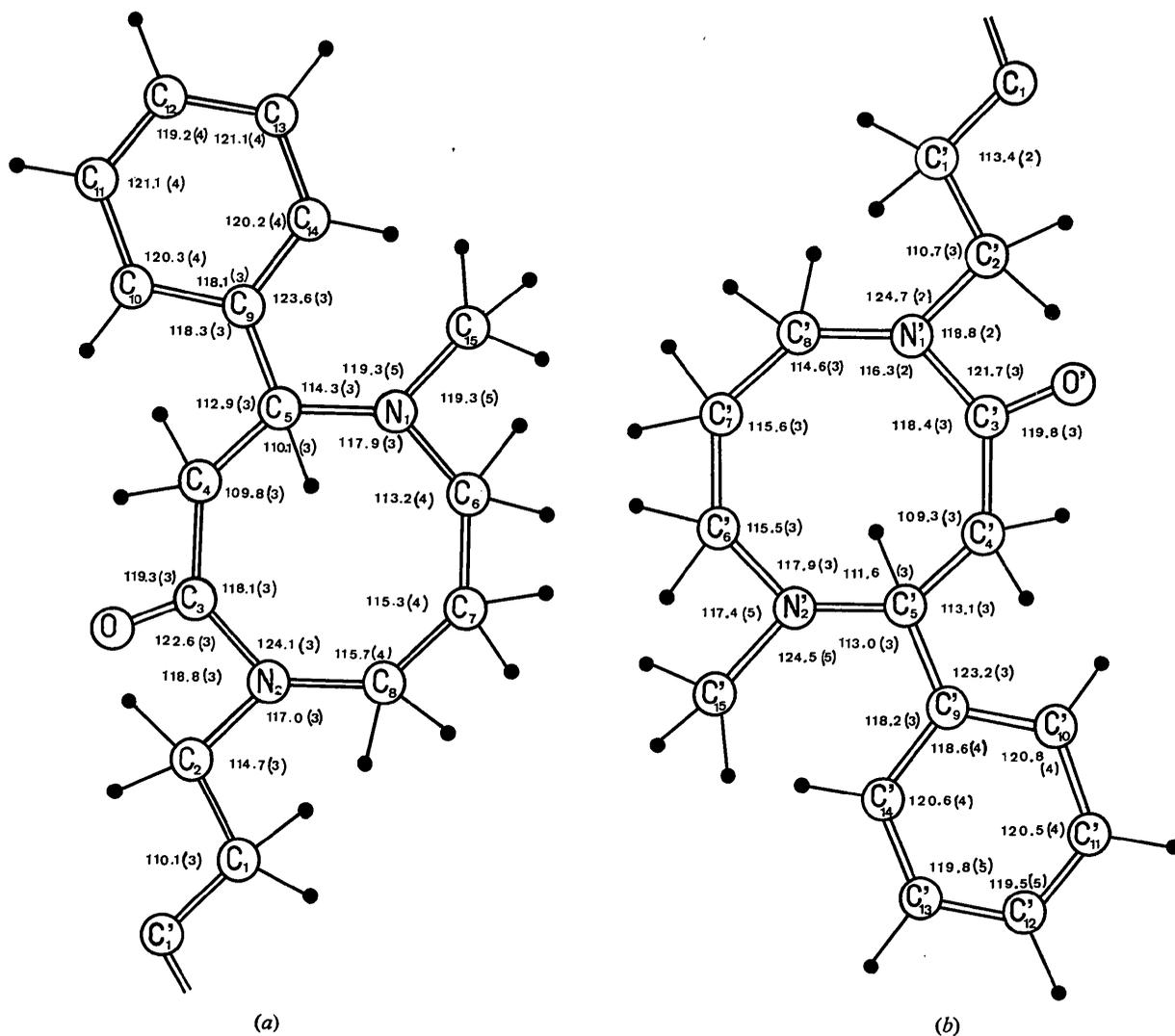


Fig. 3. Angles de valence en ( $^{\circ}$ ) – écart-type entre parenthèses. (a) Partie A. (b) Partie B.

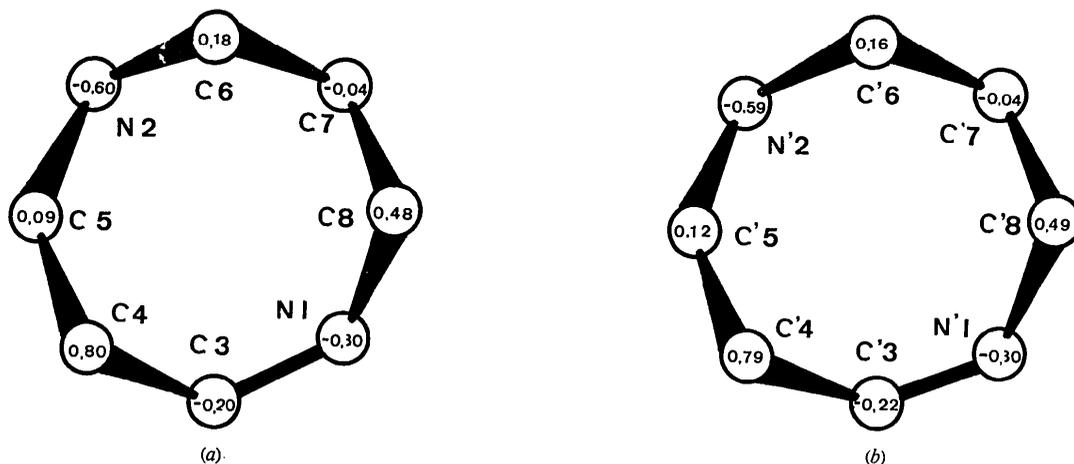


Fig. 4. Conformation des cycles octaédriques – distances (en Å) des différentes atomes au plan moyen de cycle. L'écart-type est inférieur à 0,01 Å. (a) Partie A. (b) Partie B.

de l'atome de carbone auquel il est lié (1,47 Å). La délocalisation des électrons apparaît plus complète dans la partie 'B' pour laquelle la configuration plane de l'atome d'azote est plus marquée et les trois liaisons C-H du groupe méthyle sont équivalentes.

Dans l'édifice cristallin, les molécules présentent une organisation en chevrons, la cohésion étant assurée par des interactions de van der Waals au niveau du noyau benzénique de la partie 'A', des deux groupes amides et des deux groupes méthyle.

L'auteur remercie Monsieur Jarreau et Mademoiselle Païs qui ont procuré les cristaux, ainsi que Mademoiselle Stora pour l'intérêt qu'elle a porté à cette étude.

### Références

- BADAWI, M. M., BERNANER, K., VAN DEN BROCK, P., GROGER, D., GUGGISBERG, A., JOHNE, S., KOMPIS, I., SCHEIDER, F., VEITH, H.-J., HESSE, M. & SCHMIDT, H. (1973). *Pure Appl. Chem.* **33**, 81-108.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, pp. 114-115. Oxford: Pergamon Press.
- DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 231-234.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 91-96.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, pp. 202-203. Birmingham: Kynoch Press.
- KARLE, I. L., DRAGONETTE, K. S. & BRENNER, S. A. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 713-716.
- KITAIGORODSKII, A. I. (1973). *Molecular Crystals and Molecules*, p. 403. New York: Academic Press.
- LEFEBVRE-SOUBEYRAN, O. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2855-2863.
- PAÏS, M., RATLE, G., SARFATI, R. & JARREAU, F. X. (1968a). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **266**, 37-40.
- PAÏS, M., RATLE, G., SARFATI, R. & JARREAU, F. X. (1968b). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **267**, 82-83.
- PAÏS, M., SARFATI, R., JARREAU, F. X. & GOUTAREL, R. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **272**, 1728-1729.
- PAÏS, M., SARFATI, R., JARREAU, F. X. & GOUTAREL, R. (1973). *Tetrahedron*, **29**, 1001-1010.

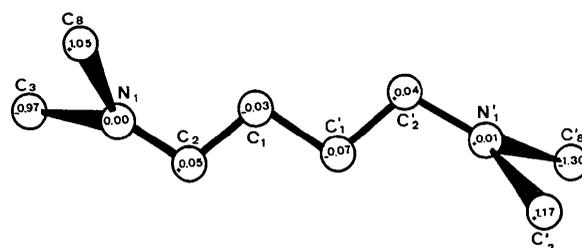


Fig. 5. Conformation de la chaîne centrale. Distances (en Å) des différents atomes au plan moyen de la chaîne. L'écart-type est inférieur à 0,01 Å.

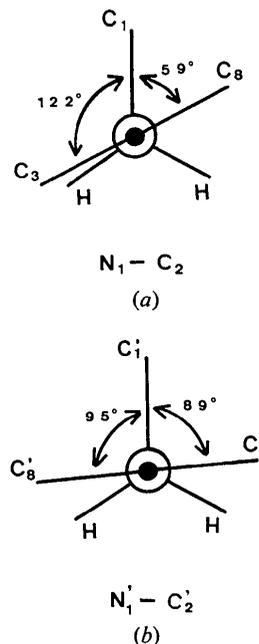


Fig. 6. Projection de Newman des liaisons N-C de la chaîne centrale. (a) Liaison N(1)C(2), (b) liaison N'(1)C'(2).

- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.
- SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. London: The Chemical Society.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151-152.