Une étude plus détaillée du mode d'apparition des polytypes hexagonaux de sulfure de titane sera publiée ultérieurement.

Références

- DORNBERGER-SCHIFF, K. & FARKAS-JAHNKE, M. (1970). Acta Cryst. A 26, 24–34.
- FARKAS-JAHNKE, M. & DORNBERGER-SCHIFF, K. (1970). Acta Cryst. A 26, 35–41.
- HÄGG, G. (1943). Ark. Kem. Miner. Geol. Sverig. 16B, 1. KAKINOKI, J., KODERA, E. & AIKAMI, T. (1969). Acta Cryst. A25, 385–386.
- KIFLAWI, I., KALMAN, Z. H., MARDIX, S. & STEINBERGER, I. T. (1972). Acta Cryst. B28, 2110–2115.

LEGENDRE, J. J. (1976). Thèse, Paris.

- LEGENDRE, J. J., MORET, R., TRONC, E. & HUBER, M. (1975a). J. Appl. Cryst. 8, 352–355.
- LEGENDRE, J. J., MORET, R., TRONC, E. & HUBER, M. (1975b). J. Appl. Cryst. 8, 603–608.
- MORET, R. & HUBER, M. (1976). Acta Cryst. B32, 1302-1303.
- NORRBY, L. J. & FRANZEN, H. F. (1970). J. Solid State Chem. 2, 36-41.
- TOKONAMI, M. & HOSOYA, S. (1965). Acta Cryst. 18, 908– 916.
- TRONC, E. (1972). Thèse, Paris.
- TRONC, E. & HUBER, M. (1973). J. Phys. Chem. Solids, 34, 2045.
- TRONC, E., MORET, R., LEGENDRE, J. J. & HUBER, M. (1975). Acta Cryst. B31, 2800–2804.

Acta Cryst. (1976). B32, 3213

Structure Cristalline de la (\pm) -Lupanine

PAR HERVÉ DOUCERAIN, ANGÈLE CHIARONI ET CLAUDE RICHE

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190-Gif/Yvette, France

(Reçu le 18 mai 1976, accepté le 31 mai 1976)

(±)-Lupanine crystallizes in the space group $P2_1/c$ with Z=4 and a=12.822 (8), b=7.776 (5), c=13.816 (9) Å, $\beta=96.5$ (1)°. The structure has been solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares procedures to an R value of 0.059. Ring C is in a boat conformation and the C/D ring junction is *trans*.

Introduction

La lupanine est un alcaloïde appartenant à la famille des lupins (Leonard, 1953). Dans ce groupe d'alcaloïdes, l' α -isospartéine (Przybylska & Barnes, 1953), l'hydroxy-7 β -isospartéine (Pinkerton & Steinrauf, 1967), le N(16)-oxyde de spartéine (Srivastava & Przybylska, 1969), le N(16)-oxyde de lupanine (Kałuski, Guzev, Struchkov, Skolik, Baranowski & Wiewiorowski, 1972) et le chlorure du complexe de β -spartéine Cu^{II} (Childers, Folting, Merritt & Streib, 1975) ont déjà fait l'objet d'études cristallographiques.

Dans le cas de la lupanine, les spectres RMN et IR (Wiewiorowski, Edwards & Bratek-Wiewiorowska, 1967; Skolik, Krueger & Wiewiorowski, 1968) ont montré que le cycle C adoptait en solution la conformation bateau. Afin de confirmer ce résultat et d'établir la stéréochimie précise de ce composé, nous avons entrepris la détermination de la structure cristalline de la (\pm) -lupanine.

Partie expérimentale

L'enregistrement des intensités a été effectué selon la technique de balayage ∂ -2 ∂ , à l'aide d'un diffractomètre Philips PW1100, utilisant la radiation Cu K $\bar{\alpha}$.

Les principales données cristallographiques sont rassemblées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Données cristallographiques

Formule brute	$C_{15}H_{24}N_{2}O$	а	12,822 (8) Å
Masse moléculaire	248,2	b	7,776 (5)
Système cristallin	Monoclinique	с	13,816 (9)
Groupe spatial	$P2_1/c$	β	96,5 (1)°
Ζ	4	d_x	$1,20 \mathrm{g}\mathrm{cm}^{-3}$

Sur un total de 2473 réflexions mesurées, 1867 répondant au critère $I > 3\sigma(I)$, $\sigma(I)$ étant l'erreur statistique de comptage (Stout & Jensen, 1968), ont été considérées comme observées.

La structure a été résolue à l'aide du programme

MULTAN (Germain, Main & Woolfson, 1971). Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur une série de Fourier différence et introduits dans l'affinement avec un facteur de température équivalent à celui de l'atome porteur. Les divers paramètres de la structure ont été affinés par la méthode des moindres carrés (matrice complète) en minimisant l'expression: $\sum w(F_o - F_c)$, jusqu'à une valeur finale du facteur résiduel de 0,059.* Les facteurs de diffusion atomique de Doyle & Turner (1968) pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène, de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène, ont été utilisés.

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température sont rassemblés dans les Tableaux 2 et 3.

Discussion

La Fig. 1 représente la molécule vue en perspective et donne la numérotation des atomes. Sur la Fig. 2 sont reportés les distances interatomiques, les angles de valence et les angles de torsion endocycliques.

Par rapport au pont méthylénique C(7)-C(8)-C(9), les atomes d'hydrogène reliés à C(6) et C(11) sont respectivement en position *cis* et *trans*, et le doublet de l'atome d'azote N(16) en position *cis*. Cela entraîne une jonction *trans* des cycles C et D.

Une forte conjugaison existe entre le doublet de l'atome d'azote N(1) et la fonction cétone. Ce fait se traduit d'une part, par la planéité des atomes N(1), C(2), C(6) et C(10) (Tableau 4), leur plan moyen faisant un angle de 6° avec le plan de la cétone N(1)–C(2)–O(18)–C(3) et d'autre part, par le raccourcisse-

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31918: 14 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. ment de la liaison N(1)–C(2) (1,353Å) et l'allongement de la liaison C(2)–O(18) (1,236 Å).

Tableau 3. Coordonnées (× 10³) et facteurs de tempéra-
ture isotropes des atomes d'hydrogène

	x	y	Z	В
H(3A)	618	825	163	4,4
H(3B)	532	790	232	4,4
H(4A)	550	554	138	5,0
H(4B)	517	648	46	5,0
H(5A)	385	595	187	4,5
H(5B)	370	514	80	4,5
H(6)	325	747	3	3,6
H(7)	188	656	79	3,8
H(8)A	72	889	60	4,2
H(8)B	150	882	- 19	4,2
H(9)	159	1164	38	3,7
H(10A)	311	1073	- 20	4,2
H(10B)	353	1175	74	4,2
H(11)	267	1110	218	3,1
H(12A)	51	1222	171	4,6
H(12 <i>B</i>)	155	1353	175	4,6
H(13A)	70	1362	322	4,9
H(13 <i>B</i>)	187	1302	349	4,9
H(14A)	3	1084	327	4,8
H(14 <i>B</i>)	83	1117	423	4,8
H(17A)	286	806	245	3,6
H(17 <i>B</i>)	182	691	243	3,6
H(15A)	224	990	368	4,3
H(15B)	124	852	362	4,3



Fig. 1. Vue en perspective de la lupanine.

Τ	à	b	leau	2.	Paramètres	atomia	ues des	atomes	non-hvd	ro	gène (X	104)
										•••				

Les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont de la forme: $T = \exp(-\sum_i \sum_j \beta_{ij} h_i h_j)$. Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

	x	у	Z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
N(1)	3757 (2)	9298 (2)	948 (1)	60 (1)	125 (3)	48 (1)	-1(2)	16(1)	6 (2)
C(2)	4782 (2)	955 2 (3)	1267 (2)	65 (2)	172 (5)	42 (1)	$-\bar{8}(\bar{2})$	21 (1)	-11(2)
C(3)	5418 (2)	8041 (3)	1636 (2)	57 (2)	230 (6)	56 (1)	14 (3)	15 (Ì)	8 (2)
C(4)	5090 (2)	6401 (4)	1100 (2)	83 (2)	206 (6)	71 (2)	38 (3)	26 (2)	5 (3)
C(5)	3936 (2)	6121 (3)	1169 (2)	80 (2)	144 (5)	72 (2)	17 (2)	21 (2)	-8(2)
C(6)	3281 (2)	7597 (3)	725 (2)	67 (2)	150 (4)	44 (1)	-1(2)	$\overline{13}$ $\overline{(1)}$	-5(2)
C(7)	2159 (2)	7599 (3)	1010 (2)	65 (2)	139 (4)	53 (1)	-10(2)	4 (1)	-19(2)
C(8)	1510 (2)	8992 (3)	457 (2)	72 (2)	237 (6)	41 (l)	6 (3)	1 (1)	-15(2)
C(9)	2013 (2)	10685 (3)	774 (2)	64 (2)	158 (4)	47 (l)	20 (2)	3 (1)	14 (2)
C(10)	3136 (2)	10739 (3)	516 (2)	78 (2)	153 (4)	49 (Ì)	8 (3)	15 (Ì)	23 (2)
C(11)	1955 (2)	10956 (3)	1879 (2)	46 (Ì)	134 (4)	51 (Ì)	2 (2)	2 (l)	4 (2)
C(12)	1273 (2)	12497 (3)	2063 (2)	77 (2)	162 (5)	70 (2)	23 (3)	16 (Ì)	2 (2)
C(13)	1182 (2)	12761 (4)	3136 (2)	67 (2)	225 (6)	80 (2)	11(3)	18 (2)	-39(3)
C(14)	805 (2)	11119 (4)	3568 (2)	65 (2)	258 (6)	56 (Ž)	0 (3)	19 (Ì)	-24(2)
C(15)	1504 (2)	9633 (3)	3358 (2)	62 (2)	219 (5)	46 (Ì)	-2(3)	12 (Ì)	10 (2)
N(16)	1529 (1)	9416 (2)	2308 (1)	54 (1)	136 (3)	45 (l)	1 (2)	8 (1)	4 (2)
C(17)	2139 (2)	7897 (3)	2107 (2)	63 (2)	146 (4)	52 (1)	-4(2)	13 (Ì)	9 (2)
O(18)	5173 (2)	11006 (2)	1281 (1)	86 (2)	199 (4)	70 ČÚ	- 35 (2)	17 ÌÚ	-11(2)

La stéréochimie de la lupanine est tout à fait comparable [voir Fig. 2(c)] à celle du N(16)-oxyde de lupanine (Kałuski *et al.*, 1972) à quelques différences près: la conformation du cycle A dans l'oxyde est demichaise alors qu'elle est intermédiaire entre les formes chaise et sofa dans la lupanine [l'atome C(4) étant dévié de 0.63 Å du plan des cing autres atomes].







Fig. 2. (a) Distances interatomiques (Å); l'écart-type moyen est de 0,0035 Å. (b) Angles de valence (°); l'écart-type moyen est de 0,2°. (c) Angles de torsion endocycliques (°). Entre parenthèses: valeurs correspondantes pour le N(16)oxyde de lupanine (Kałuski *et al.*, 1972).

Tableau 4. Principaux plans moyens

Equation des plans (par rapport à un système d'axes orthonormé **a**,**b**,**c***)

Plan (I):	0,4326X - 0,0773Y - 0,8982Z + 8,4377 = 0
Plan (II):	0,3550X - 0,1548Y - 0,9219Z + 0,6589 = 0
Plan (III):	0,4149X - 0,0808Y - 0,9063Z + 8,6307 = 0

Déviations des atomes (Å) par rapport au plan moyen

Plan (I)		Pla	n (II)	Plan (III)			
N(1) C(2) C(6) C(10) O(18)†	0,085 -0,053 -0,043 -0,046 -0,165	N(1) C(2) C(3) O(18)	0,002 -0,012 0,004 0,003	N(1) C(2) C(3) C(5) C(6) C(4) [†]	$\begin{array}{r} 0,060 \\ -0,052 \\ -0,002 \\ 0,054 \\ -0,086 \\ -0.632 \end{array}$		
				C(4)]	-0,032		

† Atome non inclus dans le calcul du plan.

Dans les deux composés, les cycles B et D se présentent sous une forme chaise^{*} et le cycle C sous une forme bateau. Cependant, la présence de l'oxyde sur l'atome d'azote N(16) induit une légère distorsion de la conformation bateau du cycle C.

Les auteurs remercient M. Santamaria de leur avoir proposé ce problème et fourni des cristaux.

* Dans la structure de l'oxyde de lupanine (Kałuski *et al.*, 1972), l'angle de torsion C(10)-N(1)-C(6)-C(7) est de 54° et non de 21°, valeur devant être rapportée à l'angle de torsion C(2)-N(1)-C(6)-C(5). Ainsi, la conformation adoptée par le cycle *B* est une conformation chaise non déformée.

Références

- Childers, L. S., Folting, K., Merritt, L. L. Jr & Streib, W. E. (1975). Acta Cryst. B31, 924-925.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). Acta Cryst. A24, 390-397.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). Acta Cryst. A27, 368-376.
- KAŁUSKI, Z., GUZEV, A. I., STRUCHKOV, YU. T., SKOLIK, J., BARANOWSKI, P. & WIEWIOROWSKI, M. (1972). Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim. 20, 1–14.
- LEONARD, N. I. (1953). Alkaloid Chemistry and Physiology, pp. 119–199. New York: Academic Press.
- PINKERTON, J. M. H. & STEINRAUF, L. K. (1967). J. Org. Chem. 32, 1828–1832.
- PRZYBYLSKA, M. & BARNES, W. H. (1953). Acta Cryst. 6, 377-384.
- SKOLIK, J., KRUEGER, P. J. & WIEWIOROWSKI, M. (1968). Tetrahedron, 24, 5439–5456.
- SRIVASTAVA, S. N. & PRZYBYLSKA, M. (1969). Acta Cryst. B25, 1651–1659.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). J. Chem. Phys. 42, 3175–3187.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). X-ray Structure Determination. London: Macmillan.
- WIEWIOROWSKI, M., EDWARDS, O. E. & BRATEK-WIEWIO-ROWSKA, M. D. (1967). Canad. J. Chem. 45, 1447–1457.