

classification of water molecules in crystalline hydrates (Ferraris & Franchini-Angela, 1972). In this class, O forms a donor coordination bond to a bivalent metallic ion, using a lone pair from the sp^3 -hybrid electron orbitals.

The bond between Mn(2) and OW, 2.133 Å, is significantly shorter than the bond between Mn(2) and O(11) and O(23) from the nitrate groups, 2.242 and 2.234 Å. So we can conclude that the donor coordination bond of O to a metallic ion is shorter in the case when this bond is formed by a lone pair from an sp^3 -orbital, than in the case when the bond is formed by a lone pair from an sp^2 -orbital.

Thanks are due to Professor Milan Napijalo and Dr Rajna Herak for helpful discussions, and to Zora Petrić and Dušan Jojkić for aid in the use of the computer.

References

- ALBANO, V., DOMENICANO, A. & VACIAGO, A. (1966). *Full and Block-Diagonal Matrix Least-Squares Refinement Program for the IBM 7040 Computer* (adapted for the Varian 73 Computer by GY. ARGAY), Centro di Studio per la Strutturistica Chimica del CNR, Roma.
- BERGMAN, J. G. & COTTON, F. A. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 1208–1213.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COTTON, F. A. & WILKINSON, G. (1969a). *Advanced Inorganic Chemistry*, Vol. II, pp. 186–200. Moscow: Mir. (In Russian.)
- COTTON, F. A. & WILKINSON, G. (1969b). *Advanced Inorganic Chemistry*, Vol. I, p. 97. Moscow: Mir. (In Russian.)
- DRUMMOND, J. & WOOD, J. S. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 226–232.
- FERRARIS, G. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3572–3583.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Vol. I, p. 15. Birmingham: Kynoch Press.
- MILINSKI, N. (1976). Doctoral Thesis. Univ. of Novi Sad, Yugoslavia. (In Serbocroatian.)
- POPOV, D., HERAK, R., PRELESNIK, B. & RIBAR, B. (1973). *Z. Kristallogr.* **137**, 280–289.
- POST, M. L. & TROTTER, J. (1974). *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 674–678.
- RIBAR, B., MILINSKI, N., ČULUM, Ž. & DJURIĆ, S. (1975). *Acta Cryst.* **A32**, S 95.
- WEIGEL, D., IMELIK, B. & PRETTRE, M. (1964). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 836–843.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1682–1687

Structure Cristalline et Moléculaire du Diméthoxy-3 β e,16 β e Oléanène-12(13) Olide-28-21 β a

PAR R. ROQUES ET L. COMEAU

Faculté des Sciences, Université d'Abidjan, Côte d'Ivoire

ET R. FOURME, R. KAHN ET D. ANDRE

Laboratoire de Physicochimie Structurale, Université Paris-Val de Marne, avenue du Général de Gaulle, 94000 Créteil, France

(Reçu le 13 septembre 1976, accepté le 9 novembre 1976)

The crystal structure of the triterpene $C_{32}H_{50}O_4$ extracted from the bark of roots of several *Albizzia* has been determined. From three-dimensional data collected with Cu $K\alpha$ radiation, the space group has been found to be $P2_12_12_1$, [$Z = 4$, $a = 9.034$ (5), $b = 25.668$ (7), $c = 12.161$ (8) Å]. The structure has been solved by direct methods and refined to $R = 0.067$ for 2464 observed reflexions. The results confirm the structure to be that previously assumed by chemical investigations, *i.e.* 3 β e,16 β e-dimethoxyolean-12-en-28-21 β a-olide. The calculation of dihedral angles between the H atoms at 21 and 22a-22e supports the results previously obtained by NMR spectroscopy for the triterpenic lactone.

Introduction

L'étude chimique de sept mimosacées de l'Afrique de l'Ouest (*Albizzia adianthifolia*, *A. Ferruginéa*, *A. Zigya*,

A. Glabérima, *A. Boromensis*, *A. stipulata* et *Samanéa dinklagei*), utilisées pour la plupart comme médicaments, a permis à l'un d'entre nous (Comeau, 1972) d'isoler dans chacune de ces espèces un même

glycoside. Par hydrolyse acide, celui-ci conduit à une aglycone triterpénique. Une étude précédente (Comeau & Braun, 1974), conduite par voie chimique et spectrographique sur l'aglycone et ses dérivés, a permis de déterminer sa structure: il s'agit du trihydroxy-3 β e,16 β e,21 β e oléanène-12(13) oïque-28 β a qui pourrait être l'acide acacique de Varshney & Shamsuddin (1965).

Cette aglycone présente la propriété remarquable de donner une δ -lactone dans des conditions expérimentales très différentes. La lactonisation, extrêmement aisée, doit s'effectuer entre le carboxyle en 28 et l'hydroxyle en 21. En effet, lorsqu'on examine les spectres de RMN de l'alcool et de la δ -lactone, on constate que le proton en 21 se présente successivement sous la forme d'un quadruplet, puis d'un doublet. L'environnement de ce proton n'ayant pas varié, on est amené à supposer que la lactonisation provoque une déformation telle de la molécule que le proton en 21 n'est plus couplé qu'avec un seul proton vicinal, l'autre devant présenter un angle dièdre voisin de 90°. Ainsi ce proton aura un couplage nul avec le proton en 21. Les modèles stéréochimiques montrent que cette hypothèse est parfaitement plausible, la lactonisation entre le carboxyle en 28 et l'hydroxyle en 21 provoquant une déformation importante du cycle E. L'élucidation de la structure de l'aglycone par voie chimique reposant en partie sur l'hypothèse précédente, il nous a paru important de confirmer celle-ci en établissant sa structure par diffraction des rayons X.

Partie expérimentale

Il a été préparé un dérivé cristallisé à partir de l'acide triterpénique. Celui-ci est obtenu par action sur l'acide triterpénique de l'iodure de méthyle en présence d'oxyde d'argent. On obtient ainsi, après plusieurs traitements, un mélange de triméthoxy-3 β e,16 β e,21 β e oléanène-12(13) oate de méthyle-28 β a et de diméthoxy-3 β e,16 β e oléanène-12(13) olide-28-21 β a. Ce dernier produit est séparé par chromatographie sur colonne de

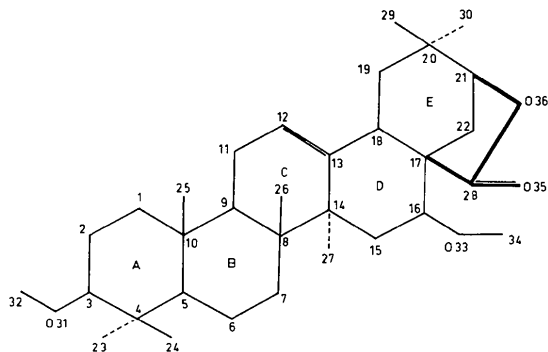


Fig. 1. Diméthoxy-3 β e,16 β e oléanène-12(13) olide-28-21 β a.

Tableau 1. Données cristallographiques

Formule brute C ₃₂ H ₅₀ O ₄ , masse moléculaire 498	
Groupe spatial P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (d'après les extinctions systématiques)	
a = 9,034 ± 0,005 Å	Z = 4
b = 25,668 ± 0,007	F(000) = 1096
c = 12,161 ± 0,008	λ (Cu K α) = 1,54178 Å
V = 2820 Å ³	T = 293 K

2747 réflexions indépendantes ont été mesurées, dont 280 non observées [$I < 2\sigma(I)$].

silice. La recristallisation est ensuite effectuée dans le dioxanne par évaporation lente. Les cristaux obtenus ont pour formule C₃₂H₅₀O₄ (p.f. = 248–250°C). En infrarouge, les bandes principales se trouvent à 1776, 1389–1372–1364, 1200–1179, 1120–1104, 1083, 835–809 cm⁻¹. En spectrographie de RMN, on observe:

- Un multiplet centré sur $\delta = 5,4$ p.p.m. (1H), attribué au proton vinylique.
- Un doublet à $\delta = 4,10$ –4,18 p.p.m. ($J_{AH} = 5$ Hz; 1H), attribué au proton en 21 en α de la lactone.
- Un quadruplet centré sur $\delta = 3,61$ p.p.m. ($J_{AB} = 5$ Hz; $J_{AX} = 9$ Hz; 1H), sans doute dû au proton en 16 en α du groupement OCH₃.
- Un singulet à 3,33 p.p.m. (6H) représentant les protons des groupements OCH₃.
- Un quadruplet à $\delta = 2,64$ p.p.m. ($J_{AB} = 5$ Hz; $J_{AX} = 10$ Hz; 1H) attribué au proton en 3 en α du groupement OCH₃.
- Enfin, une série de massifs et de singulets représentant des groupements méthylènes et les méthyles angulaires.

L'ensemble de ces données, joint aux résultats de spectrographie de masse permet, compte tenu des travaux cités plus hauts, d'attribuer au composé étudié la formule représentée sur la Fig. 1.

Les cristaux appartiennent au système orthorhombique. Les paramètres de la maille ont été obtenus à partir de clichés de Weissenberg et de précession. Les mesures d'intensités diffractées ont été effectuées sur un diffractomètre Siemens en utilisant le rayonnement Cu K α .

Les données cristallographiques figurent dans le Tableau 1.

Détermination de la structure

Les corrections de Lorentz-polarisation ont été appliquées, mais non celles d'absorption.

La structure a été résolue par les méthodes directes. L'ensemble des réflexions de départ, donné dans le Tableau 2, était constitué de trois réflexions fixant l'origine et de six réflexions aux phases choisies de telle manière qu'elles maximisent la fonction des phases (Riche, 1970, 1972).

Une synthèse de Fourier, construite avec 200 facteurs de structure normalisés de module > 1,57, a fait apparaître 33 atomes du squelette moléculaire. Un calcul de facteurs de structure effectué avec ces 33 atomes nous a permis d'obtenir une nouvelle synthèse de Fourier sur laquelle tous les atomes ont pu être identifiés, ce qui a donné un facteur résiduel: $R = 36\%$ (avec $R = \Sigma |KF_o - F_c| / \Sigma |KF_o|$).

Affinement

L'affinement isotropique puis anisotropique a été effectué avec matrice complète, la quantité $S = \Sigma w(|KF_o| - |F_c|)^2$ étant minimisée; les poids ont été pris égaux à $1/\sigma^2$. Le dernier cycle d'affinement, où tous les paramètres atomiques sont ajustés (excepté les facteurs d'agitation thermique des atomes d'hydrogène), conduit à un facteur résiduel: $R = 6,7\%$.*

Les paramètres trouvés sont rassemblés dans le Tableau 3. Les facteurs de diffusion atomique des atomes de carbone et d'oxygène sont ceux de Doyle & Turner (1968).

Nous n'avons pas tenu compte des réflexions 002, 011 et 020 entachées manifestement d'extinction secondaire. 31 atomes d'hydrogène ont été localisés par série-

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32300: 23 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Ensemble de phases de départ

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>E</i>	φ	
4	0	3	3,12	$\pi/2$	} Phases fixant l'origine
6	11	2	2,96	0	
1	19	0	2,86	$\pi/2$	
0	21	1	2,31	$\pi/2$	
7	9	0	2,59	0	
6	11	4	2,99	0	
4	10	7	2,59	0	
3	9	1	2,21	0	
1	20	4	2,46	$3\pi/2$	

Table 3. Coordonnées et facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) des atomes de carbone et d'oxygène

Les écarts types sont entre parenthèses. $T = \exp[-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{12}hk + B_{13}hl + B_{23}kl)]$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C(1)	3762 (6)	5230 (2)	4693 (5)	95 (7)	14 (1)	95 (5)	0 (2)	2 (5)	-3 (2)
C(2)	4784 (6)	5702 (2)	4866 (5)	105 (7)	20 (1)	95 (5)	-4 (2)	-8 (6)	-3 (2)
C(3)	3942 (6)	6199 (2)	4735 (5)	126 (7)	14 (1)	78 (4)	-9 (2)	-5 (5)	-3 (2)
C(4)	2593 (6)	6260 (2)	5508 (4)	130 (8)	12 (1)	67 (4)	-6 (2)	2 (5)	-5 (1)
C(5)	1630 (5)	5760 (2)	5369 (4)	114 (7)	12 (1)	49 (3)	1 (2)	-5 (4)	-2 (1)
C(6)	203 (6)	5756 (2)	6038 (4)	138 (8)	13 (1)	71 (4)	-2 (2)	11 (5)	-5 (2)
C(7)	-865 (6)	5343 (2)	5602 (5)	109 (7)	12 (1)	81 (4)	6 (2)	15 (5)	-5 (2)
C(8)	-242 (5)	4787 (2)	5587 (4)	103 (6)	11 (1)	46 (3)	2 (2)	-2 (4)	0 (1)
C(9)	1322 (5)	4802 (2)	5048 (4)	92 (6)	10 (1)	50 (3)	1 (2)	-8 (4)	0 (1)
C(10)	2424 (5)	5226 (2)	5479 (4)	94 (6)	12 (1)	59 (4)	0 (2)	-14 (4)	1 (1)
C(11)	2009 (6)	4253 (2)	4996 (5)	89 (6)	12 (1)	115 (5)	5 (2)	2 (6)	-1 (2)
C(12)	938 (5)	3826 (2)	4818 (5)	97 (6)	11 (1)	94 (5)	2 (2)	1 (5)	0 (2)
C(13)	-524 (5)	3882 (2)	4763 (4)	94 (6)	9 (1)	66 (4)	0 (2)	10 (4)	2 (1)
C(14)	-1262 (5)	4413 (2)	4862 (4)	81 (6)	10 (1)	56 (4)	4 (2)	3 (4)	2 (1)
C(15)	-2831 (5)	4355 (2)	5410 (4)	92 (6)	12 (1)	67 (4)	3 (2)	9 (4)	-1 (1)
C(16)	-3122 (5)	3830 (2)	5912 (4)	81 (6)	14 (1)	65 (4)	2 (2)	7 (4)	3 (2)
C(17)	-3022 (5)	3403 (2)	5088 (4)	78 (6)	12 (1)	71 (4)	1 (2)	1 (5)	2 (1)
C(18)	-1425 (5)	3387 (2)	4567 (4)	90 (6)	11 (1)	63 (4)	4 (2)	2 (4)	0 (1)
C(19)	-1485 (7)	3230 (2)	3353 (5)	145 (8)	13 (1)	85 (5)	-3 (2)	25 (6)	-6 (2)
C(20)	-2588 (6)	2789 (2)	3061 (5)	129 (8)	12 (1)	80 (4)	0 (2)	-13 (5)	-4 (2)
C(21)	-3986 (6)	2839 (2)	3790 (5)	103 (7)	14 (1)	107 (6)	0 (2)	-18 (6)	-7 (2)
C(22)	-4209 (6)	3394 (2)	4170 (5)	102 (7)	16 (1)	91 (5)	6 (2)	-4 (5)	-6 (2)
C(23)	3101 (8)	6371 (2)	6694 (5)	180 (10)	25 (1)	75 (5)	-24 (3)	-6 (6)	-13 (2)
C(24)	1702 (7)	6735 (2)	5141 (6)	161 (9)	13 (1)	120 (6)	0 (2)	24 (7)	-6 (2)
C(25)	2997 (7)	5109 (2)	6652 (5)	163 (9)	19 (1)	84 (5)	-8 (3)	-57 (6)	11 (2)
C(26)	-180 (7)	4574 (2)	6766 (4)	151 (8)	19 (1)	57 (4)	-11 (3)	-11 (5)	3 (2)
C(27)	-1532 (5)	4627 (2)	3699 (4)	101 (6)	13 (1)	62 (4)	3 (2)	-3 (4)	2 (1)
C(28)	-3228 (6)	2872 (2)	5572 (5)	101 (7)	13 (1)	98 (5)	0 (2)	23 (5)	0 (2)
C(29)	-1891 (7)	2256 (2)	3180 (6)	147 (9)	14 (1)	111 (6)	6 (2)	-7 (7)	-7 (2)
C(30)	-3061 (9)	2859 (3)	1857 (5)	249 (13)	22 (1)	89 (5)	8 (4)	-37 (8)	-3 (2)
O(31)	4864 (5)	6648 (2)	4870 (4)	159 (6)	19 (1)	124 (4)	-20 (2)	27 (5)	-12 (2)
C(32)	5914 (8)	6720 (3)	4022 (7)	194 (12)	24 (1)	157 (8)	-022 (3)	56 (9)	1 (3)
O(33)	-4582 (4)	3817 (1)	6363 (3)	107 (5)	21 (1)	70 (3)	-2 (2)	27 (3)	-1 (1)
C(34)	-4680 (8)	3921 (3)	7487 (5)	195 (11)	25 (1)	77 (5)	2 (3)	38 (7)	-3 (2)
O(35)	-2898 (5)	2713 (2)	6463 (4)	198 (8)	20 (1)	99 (4)	-3 (2)	16 (5)	17 (1)
O(36)	-3815 (5)	2548 (1)	4796 (4)	165 (6)	13 (1)	107 (4)	-9 (2)	24 (4)	2 (1)

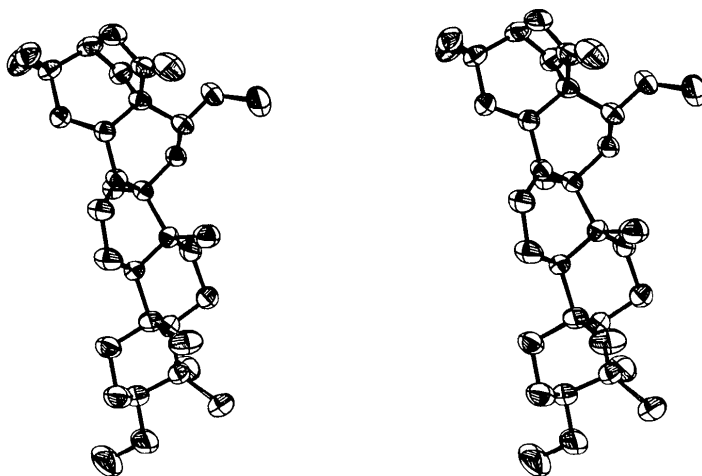


Fig. 5. Vue stéréoscopique de la molécule.

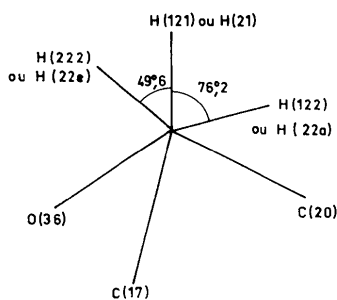


Fig. 6. Projection de Newman suivant la direction C(21)–C(22).

dièdres entre les protons 21–22a d'une part et 21–22e d'autre part donne respectivement 76,2 et 49,6° (projection de Newman, Fig. 6). La Fig. 7 montre l'empilement moléculaire.

Les couplages calculés en utilisant les équations de Karplus sont respectivement 5,23 et 0,015 Hz. Il est normal que dans ces conditions la figure de couplage obtenue pour le proton en 21 soit réduite à un doublet, le pouvoir de résolution du spectrographe utilisé étant insuffisant pour déceler un couplage de 0,015 Hz. Par contre, le couplage avec le proton 22e correspond bien à la valeur expérimentale (5 Hz).

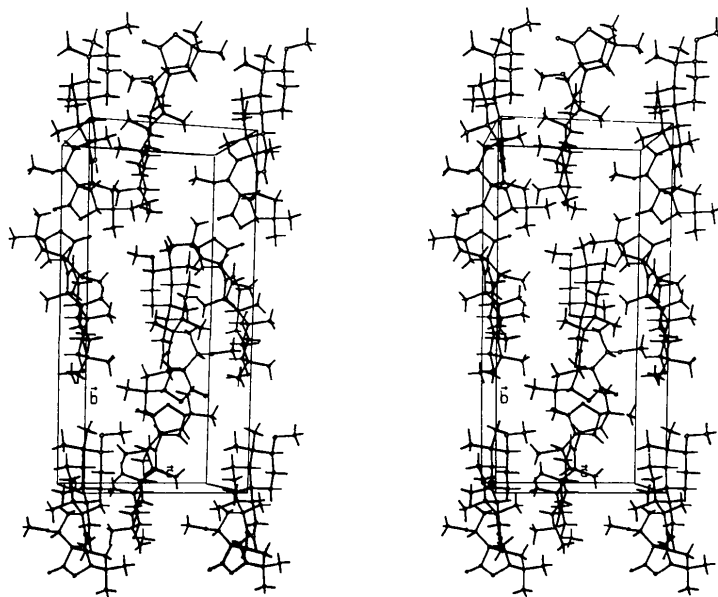


Fig. 7. Empilement moléculaire.

Ainsi les résultats obtenus par diffraction des rayons X permettent de confirmer l'interprétation des données expérimentales relevées sur la lactone triterpénique. La structure de cette aglycone est donc conforme à l'hypothèse établie par voie chimique. La lactonisation aisée de la molécule peut s'expliquer par la décompression existant dans la forme lactonique, les groupements méthyles des cycles *C*, *D*, *E* étant éloignés au maximum les uns des autres.

Il est intéressant de noter que la lactonisation confère au cycle *E* une conformation bateau. Or, si l'on considère la conformation chaise normale de ce cycle, telle qu'elle a été établie par ailleurs pour des molécules analogues (Hoge & Nordman, 1974), il semble peu probable qu'une lactonisation puisse intervenir entre le carboxyle en 28 et l'hydroxyle en 21, en raison de leur éloignement réciproque. Il faut donc admettre que cette conformation bateau est préexistante dans l'acide triterpénique original et qu'elle se trouve favorisée par liaison hydrogène entre l'oxygène du carboxyle et l'hydrogène l'hydroxyle. Cette hypothèse reste à prouver. Toutefois sa probabilité est, selon nous, assez grande.

Les calculs ont été effectués pour l'essentiel à l'aide de l'ordinateur Univac 1110 du Centre de Calcul de l'Université Paris-Sud à Orsay, par l'intermédiaire du terminal de Créteil. Une version locale du X-RAY system (Stewart, Kundell & Baldwin, 1970) a été utilisée ainsi que le programme *DEVIN* écrit par Riche (1972).

La projection de la molécule a été tracée à l'aide d'un calculateur Hewlett-Packard 9820 A et d'un traceur de courbe 9862 A, l'empilement moléculaire à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965).

Nous remercions le Laboratoire de Cristallographie de Montpellier qui nous a permis d'effectuer les mesures d'intensités.

Nous remercions l'Office Central de Mécanographie d'Abidjan qui nous a permis d'effectuer l'affinement final sur ses ordinateurs IBM 370-145, en utilisant le programme de Busing, Martin & Levy (1962).

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- COMEAU, L. (1972). Thèse d'Etat, enregistrement au CNRS n° A.O 6305, pp. 18–19.
- COMEAU, L. & BRAUN, J. A. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 716–719, 721–724.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- HOGUE, R. & NORDMAN, C. E. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1435–1440.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- RICHE, C. (1970). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **271**, 396–398.
- RICHE, C. (1972). *Acta Cryst.* **A29**, 133–137.
- STEWART, J. M., KUNDELL, F. A. & BALDWIN, J. C. (1970). The X-RAY 70 system, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- VARSHNEY, I. P. & SHAMSUDDIN, K. M. (1965). *Tetrahedron Lett.* **17**, 1187–1197.