

(116,5°) sont largement ouverts; ceci est lié à la faible valeur de l'angle O(2)—S—O(3) (97,5°) et à l'allongement des distances S—O(2) et S—O(3).

Les valeurs des angles O(1)—S—O(2) et O(1)—S—O(3) (109,8 et 102,2°) sont nettement différentes alors que pour les composés en forme chaise elles sont identiques (107°).

L'atome d'oxygène extracyclique est en position *trans* par rapport à l'atome de chlore et au groupement *tert*-butyle porté par C(2) et en position *cis* par rapport au groupement *tert*-butyle porté par C(4).

La distance C(1)—Cl (1,801 Å) est légèrement supérieure à celle généralement admise (1,767 Å) (Sutton, 1965). Les distances C—C et les angles de valence des deux groupes *tert*-butyle sont normaux.

Conclusion

La forme croisée prévue par Chassaing (1976) a été confirmée par rayons X. Cette géométrie ne semble pas affecter les angles de valence ni les longueurs de liaison; par contre, elle se répercute sur les angles de torsion du cycle qui prennent des valeurs fortement dissimilaires (de 20,5 à 75,5°). Les distances intermoléculaires observées correspondent aux rayons de van der Waals.

Nous remercions M Chassaing, qui nous a fourni les cristaux, et MM Cazaux et Chassaing pour les discussions.

Références

- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1966). *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, **85**, 1197–1205.
- CHASSAING, G. (1976). Thèse Doctorat-ès-Sciences, Toulouse.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MARE, P. B. D. DE LA, KLYNE, W., MILLEN, D. J., PRITCHARD, J. G. & WATSON, D. (1956). *J. Chem. Soc.* pp. 1813–1817.
- MARONI, P. & CAZAUX, L. (1971a). *C. R. Acad. Sci.* **272**, 2065–2068.
- MARONI, P. & CAZAUX, L. (1971b). *C. R. Acad. Sci.* **273**, 156–157.
- MARONI, P. & CAZAUX, L. (1971c). *C. R. Acad. Sci.* **272**, 1660–1663.
- OYEN, W. L. VAN, HASEKAMP, R., VERSCHOOR, G. C. & ROMERS, C. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1471–1477.
- ROWLAND, A. T., ADAMS, T. B., ATLAND, H. W., CREASY, W. S., DRESSNER, S. A. & DYOTT, J. M. (1970). *Tetrahedron Lett.* p. 4405.
- ROWLAND, A. T., ATLAND, H. W., CREASY, W. S., DRESSNER, S. A. & DYOTT, J. M. (1970). *Tetrahedron Lett.* p. 4409.
- 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.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 1634–1639

Structure Cristalline et Moléculaire de l'Hédéragénine

PAR R. ROQUES

Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences d'Abidjan, BP 4322, Abidjan, Côte-d'Ivoire

ET D. DRUET ET L. C. COMEAU

Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences d'Abidjan, BP 4322, Abidjan, Côte-d'Ivoire

(Reçu le 24 octobre 1977, accepté le 15 novembre 1977)

The compound extracted from the bark of *Opilia celtidifolia* has been identified after determination of the structure. Chemical and mass-spectrum analysis confirm the molecular formula C₃₀H₄₈O₄. The crystal is orthorhombic, space group *P2₁2₁2₁*, with lattice constants: *a* = 13.430 (4), *b* = 12.273 (5), *c* = 16.469 (8) Å, *V* = 2714 Å³, *Z* = 4, *D_c* = 1.16 g cm⁻³. The structure was solved by direct methods with *MULTAN* 74; *R* = 0.097 for 2071 observed reflexions. The junctions of rings *A* and *B*, and *B* and *C* are found to be *trans* and that of rings *C* and *D* is *cis*. This aglycone is a member of the β-amyryn group.

Introduction

Opilia celtidifolia est une olacale d'Afrique de l'Ouest dont l'emploi en pharmacopée locale est des plus variés. Au cours de l'étude chimique de cette plante, l'un d'entre nous (Druet & Comeau, 1977) a réussi à isoler des écorces de racines, une fraction glycosidique dont l'hydrolyse a conduit à quelques aglycones de nature triterpénique. La chromatographie sur colonne de silice a permis d'obtenir un certain nombre de produits purs dont nous avons tenté de déterminer la structure. C'est ainsi que l'aglycone *D* (Fig. 1), dont les caractéristiques physiques et spectrographiques rappelaient celles d'un triterpène déjà étudié par ailleurs (Boiteau, Pasich & Rakoto Ratsimamanga, 1964), a pu être formellement identifié après détermination de sa structure par diffraction de rayons X.

Etude chimique de l'aglycone *D*

L'aglycone *D* cristallise dans le méthanol ($F = 319-332^\circ\text{C}$) en fines aiguilles incolores. Les tests de caractérisation des triterpènes, effectués sur ce produit, s'avèrent très positifs. De même la présence d'une double liaison est mise en évidence par le test au nitrométhane. L'étude infra-rouge en inclusion dans le KBr permet d'identifier un certain nombre de fonctions:

- à 3450 cm^{-1} , forte absorption due aux groupements O—H.
- à 1702 et 1687 cm^{-1} , absorption due à un groupement C=O.
- à 1398 , 1388 , 1375 et 1365 cm^{-1} , absorptions dues aux liaisons C—H de groupements *gem*-diméthyle.
- à 824 , 813 et 800 cm^{-1} , absorption de C—H d'une liaison éthylénique trisubstituée.

L'acétate de l'aglycone *D* cristallise en fines aiguilles dans le méthanol ($F = 190-193^\circ\text{C}$). L'étude infra-rouge confirme la présence de groupements acétyles à 1724 cm^{-1} (C=O ester).

Ces premières données montrent que l'aglycone *D* est un triterpène non saturé et hydroxylé possédant une fonction acide.

L'étude des spectres de masse et de RMN permet de

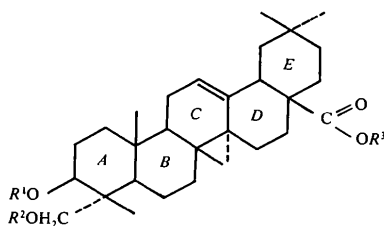


Fig. 1. (I) ($R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$) Aglycone *D*; (II) ($R^1 = R^2 = \text{Ac}$; $R^3 = \text{H}$) acétate de l'aglycone *D*.

préciser la position des fonctions et d'avancer ainsi une hypothèse quant à la structure du produit.

Lorsque l'on détaille le spectre de RMN de l'acétate préparé à partir de l'aglycone *D*, on remarque les glissements chimiques suivants:

- de $0,75$ à $1,6$ p.p.m., cinq singulets correspondant à 18 protons et attribuables à six groupements méthyles.
- à $\delta = 2,02$ et $2,06$ p.p.m., deux singulets dus à six protons, attribuables aux groupements méthyles de deux fonctions acétyles.
- centré sur $\delta = 3,72$ p.p.m., un quadruplet dû à deux protons et attribuable aux protons d'un groupement alcool primaire ($\text{CH}_2\text{-OAc}$) (Gaudemer, Polonsky & Wenkert, 1966).
- centré sur $\delta = 4,78$ p.p.m., un quadruplet caractéristique d'un proton axial en α d'un groupement acétyle situé en position 3.
- centré sur $\delta = 5,29$ p.p.m., un massif non résolu représentant un proton et attribuable au proton vinylique (Shamma, Glick & Mumma, 1962).

Tableau 1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des mesures d'intensité

(a) Données physiques et cristallographiques

Formule: $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$	Masse moléculaire: 472
Système cristallin: orthorhombique	Groupe spatial: $P2_12_1$
$a = 13,430$ (4) Å	$V = 2714$ Å ³
$b = 12,273$ (5)	$Z = 4$
$c = 16,469$ (8)	$F(000) = 1040$

(b) Conditions d'enregistrement

Température: 25°C
Radiation: Cu $K\alpha$
Monochromatisation: monochromateur graphite
Distance cristal-détecteur: 207 mm
Feuillet du détecteur: hauteur = 4 mm, largeur = $(3 + 0,75 \text{ tg } \theta)$ mm
Angle de 'take-off': $4,5^\circ$
Mode de balayage: $\theta/2\theta$
Angle de Bragg maximum: 78°
Amplitude de balayage: $(0,90 + 0,142 \text{ tg } \theta)^\circ$
Valeurs déterminant la vitesse de balayage: $\sigma_{\text{pre}} = 4; \sigma = 0,018; V_{\text{pre}} = 1^\circ \text{ min}^{-1}; T_{\text{max}} = 80 \text{ s}^*$

	Contrôle d'intensité	Contrôle d'orientation
Réflexions choisies	120, 012, 111	400, 040, 004
Périodicité	Toutes les 3600s d'irradiation	Toutes les 100 taches

(c) Conditions d'affinement

Nombre de réflexions pour affinement des paramètres réticulaires:	25
Nombre de réflexions enregistrées:	3343
Nombre de réflexions indépendantes:	3031
Nombre de réflexions utilisées:	2071
Nombre de variables affinées:	307
$R = \frac{\sum k F_o - F_c }{\sum k F_o } = 0,097$	
$R_w = \left[\frac{\sum w^2(k F_o - F_c)^2}{\sum w^2 k^2 F_o^2} \right]^{1/2} = 0,091$	

* Valeurs définies par Mosset, Bonnet & Galy (1977).

— un 'offset' permet de mettre en évidence le proton de la fonction acide carboxylique à $\delta = 9,6$ p.p.m.

Ces premiers résultats nous apprennent qu'il y a deux fonctions alcools, l'une primaire, l'autre secondaire. Cette dernière étant située sur le carbone en position 3.

La spectrométrie de masse effectuée sur l'aglycone *D* montre le pic de l'ion moléculaire à $m/e = 472$. L'analyse centésimale jointe à ce résultat donne alors la formule brute du produit $C_{30}H_{48}O_4$. On remarque également les pics à $m/e = 454$ ($M_r - 18$), perte d'un hydroxyle sous forme d'une molécule d'eau, et $m/e = 248, 206, 203$ et 189 correspondant à la scission caractéristique des dérivés de la β amyryne suivant le

mécanisme de retro Diels–Alder (Budzikiewicz, Wilson & Djerassi, 1963).

L'ensemble de ces données nous permet d'avancer une hypothèse sur la structure du produit. Il s'agit en effet d'un acide triterpénique hydroxylé dont l'une des fonctions alcool est situé en position 3, l'autre étant de nature primaire, donc vraisemblablement située sur l'un des méthyles angulaire. Nous savons d'autre part que le produit appartient à la série de la β amyryne, donc qu'il possède une double liaison en 12–13. Ces caractéristiques structurales jointes aux données physico-chimiques font penser à un produit décrit dans

Tableau 2. Ensemble des phases de départ ($^{\circ}$) (énantiomorphe fixé par 3,1,12)

<i>h k l</i>	<i>E</i>	φ	
5 0 5	3,02	90	} Origine
1 2 0	2,45	90	
3 1 2	2,20	45	
0 0 8	3,94	180	
1 5 1	3,14	135	
6 0 10	2,73	180	

Tableau 3. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) des atomes non hydrogène

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C(1)	7113 (6)	8381 (7)	1858 (5)
C(2)	7380 (7)	8315 (8)	957 (5)
C(3)	6395 (6)	7986 (6)	473 (4)
C(4)	5407 (6)	8699 (7)	579 (5)
C(5)	5164 (6)	8738 (6)	1516 (4)
C(6)	4139 (7)	9343 (7)	1746 (5)
C(7)	3829 (7)	9055 (8)	2633 (5)
C(8)	4703 (6)	9260 (7)	3271 (5)
C(9)	5825 (7)	8832 (7)	2947 (5)
C(10)	6154 (7)	9046 (6)	2052 (4)
C(11)	6744 (7)	9072 (9)	3561 (5)
C(12)	6393 (7)	9023 (8)	4422 (5)
C(13)	5388 (6)	8905 (7)	4698 (4)
C(14)	4425 (7)	8737 (7)	4107 (5)
C(15)	3328 (8)	9148 (8)	4458 (6)
C(16)	3169 (7)	8950 (8)	5359 (5)
C(17)	4109 (7)	9385 (6)	5864 (5)
C(18)	5199 (7)	8886 (7)	5609 (5)
C(19)	5301 (8)	7808 (7)	5961 (6)
C(20)	5136 (8)	7754 (7)	6891 (5)
C(21)	4054 (8)	8209 (7)	7115 (5)
C(22)	3921 (8)	9274 (8)	6790 (5)
C(23)	5590 (7)	9702 (7)	148 (6)
C(24)	4393 (6)	8213 (7)	149 (4)
O(25)	4008 (5)	7305 (4)	512 (3)
O(26)	6679 (5)	7901 (4)	−375 (3)
C(27)	6522 (9)	10164 (8)	1926 (6)
C(28)	4833 (10)	10402 (8)	3383 (5)
C(29)	4277 (8)	7579 (7)	4000 (6)
C(30)	4239 (7)	10499 (6)	5708 (4)
O(31)	5081 (5)	10927 (5)	5567 (4)
O(32)	3295 (5)	10986 (5)	5762 (4)
C(33)	6090 (11)	8252 (11)	7339 (7)
C(34)	5139 (11)	6647 (9)	7140 (8)

Tableau 4. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) des atomes d'hydrogène

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å^2)
H(101)	7870	8620	2150	2,8
H(201)	6900	7700	2150	2,8
H(102)	7920	7780	790	3,7
H(202)	7700	9100	700	3,7
H(103)	6150	7200	650	2,1
H(105)	5000	8000	1650	1,8
H(106)	3500	9000	1400	3,1
H(206)	4450	10120	1740	3,1
H(107)	3600	8250	2650	3,7
H(207)	3150	9400	2850	3,7
H(109)	5750	8000	3000	2,7
H(111)	6800	10000	3600	4,1
H(211)	7450	8600	3450	4,1
H(112)	7000	9000	4800	2,8
H(115)	2660	8800	4100	3,7
H(215)	3250	10000	4100	3,7
H(116)	3150	8000	5400	3,5
H(216)	2450	9300	5600	3,5
H(118)	5890	9200	5900	2,8
H(119)	6090	7490	5800	3,3
H(219)	4690	7300	5650	3,3
H(121)	3800	8250	7700	3,2
H(221)	3400	7800	6800	3,2
H(122)	4400	10000	7000	3,7
H(222)	3150	9500	6900	3,7
H(123)	6300	10000	320	3,6
H(223)	5560	9600	−490	3,6
H(323)	4900	10000	320	3,6
H(124)	4750	8100	−450	2,9
H(224)	3700	8700	150	2,9
H(125)	4240	6600	320	3,1
H(126)	7540	7950	−490	2,9
H(127)	6900	490	2450	4,1
H(227)	5750	10500	1800	4,1
H(327)	6700	10290	1500	4,1
H(128)	4900	10640	2850	4,4
H(228)	4100	10690	3460	4,4
H(328)	5000	10600	3770	4,4
H(129)	4200	7200	3400	3,5
H(229)	4900	7300	4000	3,5
H(329)	3580	7500	4300	3,5
H(132)	3500	11700	5600	3,2
H(133)	5750	8000	7900	6,4
H(233)	6900	7900	7000	6,4
H(333)	5950	8900	7200	6,4
H(134)	5800	6230	6900	6,3
H(234)	4900	6600	7800	6,3
H(334)	4500	6310	6800	6,3

la littérature sous le nom d'hédéragénine (Boiteau *et al.*, 1964). L'aglycone *D* a été cristallisée dans le chlorure de méthylène et les cristaux analysés en spectrographie de rayons X.

Partie expérimentale

Les intensités diffractées ont été mesurées sur un diffractomètre automatique quatre cercles Enraf-Nonius. Les conditions de mesure et les données cristallographiques sont rassemblées dans le Tableau 1.

Détermination et affinement de la structure

La structure a été résolue par le système de programmes *MULTAN 74* (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974). Les facteurs d'échelle et de température globaux ont été calculés par la méthode de Wilson. 300 réflexions pour lesquelles $E > 1,57$ ont été utilisées. L'ensemble des phases de départ qui a conduit à la solution est donné dans le Tableau 2.

Le calcul de la synthèse de Fourier correspondante a révélé 13 atomes formant un cycle hexanique. Un premier recyclage par la formule de la tangente a donné huit atomes supplémentaires dont deux cycles hexaniques. Les deuxième et troisième recyclages ont chacun révélé deux atomes supplémentaires qui ont permis d'obtenir un troisième et un quatrième cycle. Un dernier recyclage nous a donné huit atomes permettant d'obtenir un cinquième cycle. Un calcul de facteur de structure portant sur toutes les réflexions a donné un facteur $R = 31,5\%$ et la synthèse de Fourier correspondante a révélé le 34^{ème} atome.

Un affinement isotrope révéla que l'un des atomes était faux; le Fourier-différence qui suivit permit de donner définitivement le dernier atome lourd.

Deux cycles d'affinement isotrope portant sur les 34 atomes lourds donnent un $R = 15\%$.

A ce stade, considérant que la structure était déterminée, nous avons pu identifier ce composé à l'hédéragénine.

L'affinement par moindres carrés (Busing, Martin & Levy, 1962) a porté sur les atomes autres que les hydrogènes. Tous les hydrogènes ont été localisés par Fourier-différence. Nous leur avons attribué l'agitation

Tableau 5. Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°)

C(1)–C(2)	1,522 (12)	C(13)–C(14)	1,548 (11)
C(1)–C(10)	1,511 (12)	C(13)–C(18)	1,517 (11)
C(2)–C(3)	1,515 (12)	C(14)–C(15)	1,565 (13)
C(3)–C(4)	1,555 (11)	C(14)–C(29)	1,576 (13)
C(3)–O(26)	1,444 (9)	C(15)–C(16)	1,521 (13)
C(4)–C(5)	1,573 (11)	C(16)–C(17)	1,537 (12)
C(4)–C(23)	1,538 (13)	C(17)–C(18)	1,553 (12)
C(4)–C(24)	1,573 (12)	C(17)–C(22)	1,550 (11)
C(5)–C(6)	1,544 (12)	C(17)–C(30)	1,526 (12)
C(5)–C(10)	1,558 (11)	C(18)–C(19)	1,566 (13)
C(6)–C(7)	1,559 (13)	C(19)–C(20)	1,545 (13)
C(7)–C(8)	1,527 (12)	C(20)–C(21)	1,507 (14)
C(8)–C(9)	1,584 (12)	C(20)–C(33)	1,538 (17)
C(8)–C(14)	1,582 (11)	C(20)–C(34)	1,542 (16)
C(8)–C(28)	1,553 (14)	C(21)–C(22)	1,536 (14)
C(9)–C(10)	1,555 (11)	C(24)–O(25)	1,438 (11)
C(9)–C(11)	1,549 (12)	C(30)–O(31)	1,206(11)
C(11)–C(12)	1,484 (12)	C(30)–O(32)	1,332 (11)
C(12)–C(13)	1,325 (11)		
C(2)–C(1)–C(10)	114,0 (7)	C(11)–C(12)–C(13)	127,1 (8)
C(1)–C(2)–C(3)	111,0 (8)	C(12)–C(13)–C(14)	120,8 (7)
C(2)–C(3)–C(4)	112,5 (7)	C(12)–C(13)–C(18)	118,9 (8)
C(2)–C(3)–O(26)	109,9 (7)	C(14)–C(13)–C(18)	120,2 (7)
C(4)–C(3)–O(26)	110,2 (6)	C(8)–C(14)–C(13)	108,5 (7)
C(3)–C(4)–C(5)	106,2 (6)	C(8)–C(14)–C(15)	110,5 (7)
C(3)–C(4)–C(23)	112,0 (7)	C(8)–C(14)–C(29)	111,4 (7)
C(3)–C(4)–C(24)	108,1 (6)	C(13)–C(14)–C(15)	111,9 (7)
C(5)–C(4)–C(23)	116,8 (7)	C(13)–C(14)–C(29)	107,6 (7)
C(5)–C(4)–C(24)	107,8 (6)	C(15)–C(14)–C(29)	106,9 (7)
C(23)–C(4)–C(24)	105,7 (7)	C(14)–C(15)–C(16)	114,1 (8)
C(4)–C(5)–C(6)	114,4 (6)	C(15)–C(16)–C(17)	111,4 (8)
C(4)–C(5)–C(10)	114,7 (6)	C(16)–C(17)–C(18)	109,7 (7)
C(6)–C(5)–C(10)	110,9 (6)	C(16)–C(17)–C(22)	112,6 (7)
C(5)–C(6)–C(7)	107,4 (7)	C(16)–C(17)–C(30)	111,1 (7)
C(6)–C(7)–C(8)	115,4 (8)	C(18)–C(17)–C(22)	110,7 (7)
C(7)–C(8)–C(9)	108,3 (7)	C(18)–C(17)–C(30)	106,7 (7)
C(7)–C(8)–C(14)	111,5 (7)	C(22)–C(17)–C(30)	105,9 (7)
C(7)–C(8)–C(28)	109,4 (7)	C(13)–C(18)–C(17)	113,0 (7)
C(9)–C(8)–C(14)	108,7 (7)	C(13)–C(18)–C(19)	111,7 (7)
C(9)–C(8)–C(28)	108,0 (7)	C(17)–C(18)–C(19)	111,6 (7)
C(14)–C(8)–C(28)	110,9 (7)	C(18)–C(19)–C(20)	113,6 (7)
C(8)–C(9)–C(10)	118,6 (7)	C(19)–C(20)–C(21)	109,8 (8)
C(8)–C(9)–C(11)	109,7 (7)	C(19)–C(20)–C(33)	110,8 (8)
C(10)–C(9)–C(11)	113,0 (7)	C(19)–C(20)–C(34)	108,0 (8)
C(1)–C(10)–C(5)	109,3 (6)	C(21)–C(20)–C(33)	112,1 (9)
C(1)–C(10)–C(9)	107,0 (7)	C(21)–C(20)–C(34)	109,1 (8)
C(1)–C(10)–C(27)	108,2 (7)	C(33)–C(20)–C(34)	106,8 (9)
C(1)–C(10)–C(27)	108,2 (7)	C(20)–C(21)–C(22)	112,7 (8)
C(5)–C(10)–C(9)	106,6 (6)	C(17)–C(22)–C(21)	114,6 (8)
C(5)–C(10)–C(27)	113,6 (7)	C(4)–C(24)–O(25)	115,1 (7)
C(5)–C(10)–C(27)	113,6 (7)	C(17)–C(30)–O(31)	126,1 (8)
C(9)–C(10)–C(27)	111,9 (7)	C(17)–C(30)–O(32)	112,3 (7)
C(9)–C(10)–C(27)	111,9 (7)	O(31)–C(30)–O(32)	121,6 (8)
C(9)–C(11)–C(12)	113,8 (8)		

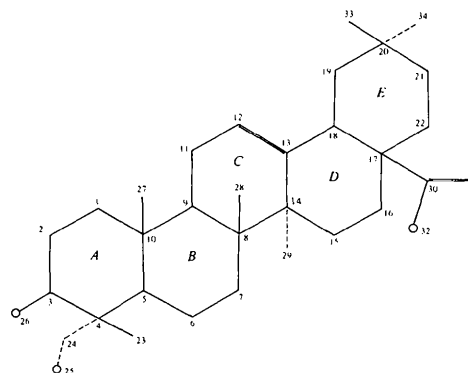


Fig. 2. Schéma et numérotation de l'hédéragénine.

Tableau 6. Angles de torsion (°)

C(10)-C(1)-C(2)-C(3)	-55,38	C(14)-C(8)-C(9)-C(10)	166,62	C(8)-C(14)-C(15)-C(16)	-161,64
C(2)-C(1)-C(10)-C(5)	51,62	C(14)-C(8)-C(9)-C(11)	-61,40	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-40,55
C(2)-C(1)-C(10)-C(9)	166,70	C(28)-C(8)-C(9)-C(10)	-72,97	C(29)-C(14)-C(15)-C(16)	76,95
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	58,49	C(28)-C(8)-C(9)-C(11)	59,01	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	57,12
C(1)-C(2)-C(3)-O(26)	-178,29	C(7)-C(8)-C(14)-C(13)	175,42	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-61,26
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-57,07	C(7)-C(8)-C(14)-C(15)	-61,52	C(15)-C(16)-C(17)-C(22)	175,08
C(2)-C(3)-C(4)-C(23)	71,48	C(7)-C(8)-C(14)-C(29)	57,17	C(15)-C(16)-C(17)-C(30)	56,47
C(2)-C(3)-C(4)-C(24)	-172,51	C(9)-C(8)-C(14)-C(13)	56,13	C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	51,04
O(26)-C(3)-C(4)-C(5)	179,92	C(9)-C(8)-C(14)-C(15)	179,19	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-75,81
O(26)-C(3)-C(4)-C(23)	-51,53	C(9)-C(8)-C(14)-C(29)	-62,12	C(22)-C(17)-C(18)-C(13)	175,82
O(26)-C(3)-C(4)-C(24)	64,48	C(28)-C(8)-C(14)-C(13)	-62,42	C(22)-C(17)-C(18)-C(19)	48,97
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-174,98	C(28)-C(8)-C(14)-C(15)	60,64	C(30)-C(17)-C(18)-C(13)	-69,39
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	55,28	C(28)-C(8)-C(14)-C(29)	179,32	C(30)-C(17)-C(18)-C(19)	163,76
C(23)-C(4)-C(5)-C(6)	59,38	C(8)-C(9)-C(10)-C(1)	-168,11	C(16)-C(17)-C(22)-C(21)	73,00
C(23)-C(4)-C(5)-C(10)	-70,36	C(8)-C(9)-C(10)-C(5)	-51,20	C(18)-C(17)-C(22)-C(21)	-50,13
C(24)-C(4)-C(5)-C(6)	-59,36	C(11)-C(9)-C(10)-C(1)	61,40	C(30)-C(17)-C(22)-C(21)	-165,41
C(24)-C(4)-C(5)-C(10)	170,89	C(11)-C(9)-C(10)-C(5)	178,31	C(16)-C(17)-C(30)-O(31)	-132,45
C(3)-C(4)-C(24)-O(25)	65,90	C(8)-C(9)-C(11)-C(12)	36,21	C(16)-C(17)-C(30)-O(32)	48,97
C(5)-C(4)-C(24)-O(25)	-48,45	C(10)-C(9)-C(11)-C(12)	171,04	C(18)-C(17)-C(30)-O(31)	-12,92
C(23)-C(4)-C(24)-O(25)	-174,07	C(9)-C(11)-C(12)-C(13)	-7,53	C(18)-C(17)-C(30)-O(32)	168,50
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	163,75	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	3,57	C(22)-C(17)-C(30)-O(31)	105,02
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	-64,68	C(11)-C(12)-C(13)-C(18)	-179,31	C(22)-C(17)-C(30)-O(32)	-73,56
C(4)-C(5)-C(10)-C(1)	-53,32	C(12)-C(13)-C(14)-C(8)	-28,38	C(13)-C(18)-C(19)-C(20)	178,93
C(4)-C(5)-C(10)-C(9)	-168,70	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-150,62	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-53,48
C(6)-C(5)-C(10)-C(1)	175,26	C(12)-C(13)-C(14)-C(29)	92,29	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	55,32
C(6)-C(5)-C(10)-C(9)	59,88	C(18)-C(13)-C(14)-C(8)	154,54	C(18)-C(19)-C(20)-C(33)	-69,08
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	59,54	C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	32,30	C(18)-C(19)-C(20)-C(34)	174,23
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-48,11	C(18)-C(13)-C(14)-C(29)	-84,79	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-54,40
C(6)-C(7)-C(8)-C(14)	-167,65	C(12)-C(13)-C(18)-C(17)	144,26	C(33)-C(20)-C(21)-C(22)	69,24
C(6)-C(7)-C(8)-C(28)	69,29	C(12)-C(13)-C(18)-C(19)	-88,96	C(34)-C(20)-C(21)-C(22)	-172,62
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	45,33	C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	-38,61	C(20)-C(21)-C(22)-C(17)	53,96
C(7)-C(8)-C(9)-C(11)	177,31	C(14)-C(13)-C(18)-C(19)	88,17		

thermique isotrope des atomes auxquels ils sont liés. Les paramètres trouvés à l'issue de l'affinement sont consignés dans les Tableaux 3 et 4.

Les facteurs de diffusion atomique des atomes de carbone et oxygène ont été pris dans le mémoire de Doyle & Turner (1968), ceux des atomes d'hydrogène dans celui de Stewart, Davidson & Simpson (1965). La valeur finale du facteur R est 0,097 pour 2071 réflexions observées.*

Description de la structure

La Fig. 2 donne la numérotation adoptée pour l'hédéragénine. Les distances interatomiques et les angles de valence sont donnés dans le Tableau 5, avec les écarts types calculés correspondants. Dans le Tableau 6 l'on trouvera les angles de torsion.

La Fig. 3 donne la projection (100) de l'hédéragénine et son agencement dans la maille.

La détermination de la structure de ce composé par

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33251: 30 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.

diffraction de rayons X montre que l'aglycone D est identifiable à l'hédéragénine telle qu'elle a été décrite par ailleurs à savoir l'acide $3\beta e,23ae$ -oléanène-12(13) oïque- $28\beta a$. Ceci confirme la structure établie par voie chimique en particulier la jonction *cis* des cycles D et E ainsi que la position α du groupement alcool primaire en 23.

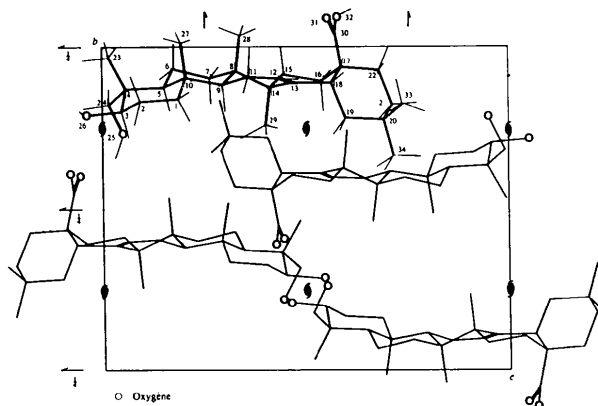


Fig. 3. Projection (100) de la structure d'hédéragénine dans la maille.

Nous remercions la direction de l'OCM à Abidjan qui nous a permis d'effectuer tous les calculs sur ses ordinateurs IBM 370-145.

Références

- BOITEAU, P., PASICH, B. & RAKOTO RATSIMAMANGA, A. (1964). *Les Triterpénoïdes en Physiologie Végétale et Animale*, pp. 146–147. Paris: Gauthier-Villars.
- BUDZIKIEWICZ, H., WILSON, J. M. & DJERASSI, C. (1963). *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3688–3699.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- DRUET, D. & COMEAU, L. C. (1977). Observations non publiées.
- GAUDEMER, A., POLONSKY, J. & WENKERT, E. (1966). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 407–409.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN 74. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- MOSSET, A., BONNET, J. J. & GALY, J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2639–2644.
- SHAMMA, M., GLICK, R. E. & MUMMA, R. O. (1962). *J. Org. Chem.* **27**, 4512–4517.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 1639–1644

Investigation of the Phosphorus–Carbon Bond Lengths in Aromatic Phosphines. II. Crystal and Molecular Structures of Tri-*m*-tolylphosphine, Tri-*m*-tolylphosphine Sulphide and Tri-*m*-tolylphosphine Selenide

BY T. STANLEY CAMERON*

Department of Chemistry, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, Canada

KEITH D. HOWLETT

Crystallography Laboratory, 9 Parks Road, Oxford OX1 3QR, England

AND KENNETH MILLER

University of Ulster, Coleraine, N. Ireland

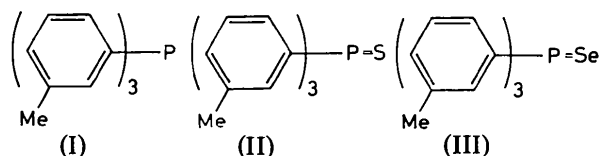
(Received 20 May 1977; accepted 9 November 1977)

Of the title compounds, the sulphide and selenide are isomorphous. The differences in the P–C bond lengths appear to be determined by the oxidation state of the P and by steric hindrance and crystal-packing forces, but not by any extension of the π system of the aromatic group to the P atom. [Tri-*m*-tolylphosphine: orthorhombic, *Pbca*, $a = 10.50$ (1), $b = 20.51$ (2), $c = 15.98$ (1) Å; tri-*m*-tolylphosphine sulphide: orthorhombic, *Pbca*, $a = 29.31$ (3), $b = 10.29$ (1), $c = 11.96$ (1) Å; tri-*m*-tolylphosphine selenide: orthorhombic, *Pbca*, $a = 29.51$ (4), $b = 10.46$ (2), $c = 12.38$ (2) Å.]

Introduction

In order to investigate the factors that influence the variation in P–C bond lengths of aromatic phosphines the structures of tri-*o*-, tri-*m*- and tri-*p*-tolylphosphine, -phosphine oxide, -phosphine sulphide and -phosphine selenide [(CH₃C₆H₄)₃PX, X = lone pair, O, S, Se] have been determined. The structures of the tri-*o*-tolyl

compounds have already been discussed (Cameron & Dahlén, 1975); reported here are the structures of the tri-*m*-tolyl derivatives (Cameron, Howlett, Shaw & Woods, 1973) [(I), (II), and (III)].



* To whom correspondence should be addressed.