

Fig. 2. Stereoscopic view of the hydrogen bonding in the crystal structure. Molecule I is drawn with open bonds and molecule II with solid bonds. N(6) of molecule I is connected to II by N(6)—H(6)···N(1) hydrogen bonding [H···N(1) 2.21 (5) Å, \angle N(6)—H(6)···N(1) 147 (5)°], and by a single N(6)—H(N6)···N(7) hydrogen bond [H···N(7) 2.32 (8) Å, \angle N(6)—H(N6)···N(7) 125 (6)°]. N(6) of molecule II is hydrogen bonded to N(1) and N(7) of two molecules of type I [H···N(1) 2.07 (8) Å, \angle N(6)—H(N6)···N(1) 163 (7)°; H···N(7) 2.57 (5) Å, \angle N(6)···H(N6)···N(7) 125 (5)°].

The hydrogen-bonding scheme is illustrated in Fig. 2 and the hydrogen-bond lengths and angles are also given in the same figure. Molecules I and II are connected by a pair of N(6)—H(N6)···N(1) hydrogen bonds using the Watson—Crick sites N(1) and N(6). These two molecules are almost parallel to each other. In addition, molecule I is also linked to another molecule II by a single N(6)—H(N6)···N(7) type of hydrogen bond, which involves the Hoogsteen sites. These two molecules are inclined to each other by 60° in contrast to those bonded by Watson—Crick sites which are parallel to each other. It is interesting to note

Acta Cryst. (1979). B35, 2738–2740

Structure du Complexe Ervistine—Méthanol

PAR CLAUDE RICHE

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

(Reçu le 6 octobre 1978, accepté le 30 mai 1979)

Abstract. C₁₉H₂₀N₂O·CH₃OH, $M_r = 324$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 7.515$ (4), $b = 15.650$ (9), $c = 15.857$ (8) Å, $V = 1864.8$ Å³, $D_c = 1.15$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.5418$ Å. The structure has been solved by direct methods using diffractometer data and refined to $R = 0.04$ for 1602 observed reflections. The stereochemistry of this alkaloid extracted from *Pandaca*

0567-7408/79/112738-03\$01.00

that one adenine is involved in hydrogen-bonding interactions with three others, thereby forming a quadruple interaction. The keto O(10) atom of the acyl group does not take part in any hydrogen bonding. The molecules are arranged in such a way that there is a partial overlap of the adenine rings, and also overlap of the adenine rings with the phenyl rings.

We thank Mrs Susan M. Fridey and Mrs N. Winiewicz for excellent technical assistance during the course of the work. The following computer programs were used: *BDL-6* (a modified version of P. K. Gantzel, R. A. Sparks & K. N. Trueblood, ACA old program No. 317), a generalized program for Fourier summation and calculation of torsion angles by Dr S. T. Rao and *ORTEP* (Johnson, 1965). Partial support from the national Institute of Health (GM 24864 and CA 14185) is gratefully acknowledged.

References

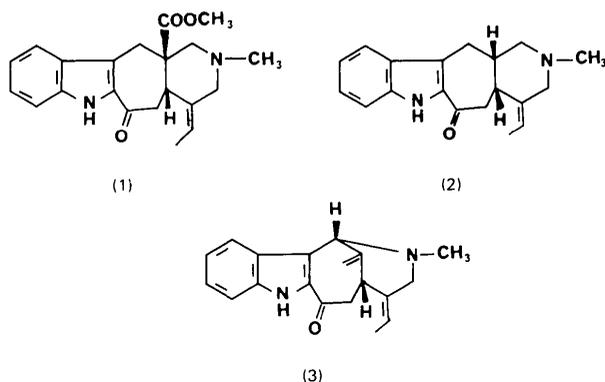
- FURNAS, T. C. JR (1957). *Single Crystal Orienter Reference Manual*, General Electric Co., Milwaukee.
- FURNAS, T. C. JR & HARKER, D. (1955). *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 449–453.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III, pp. 202–203. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MATHIESON, A. MCL. (1965). *Tetrahedron Lett.* **46**, 4137–4144.
- OHRT, J. M., SRIKRISHNAN, T., PARTHASARATHY, R., DUTTA, S. P. & CHHEDA, G. B. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5232–5234.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

boiteau (Apocynaceae) has been established. Hydrogen bonds involving methanol connect two molecules of ervistine.

Introduction. L'ervistine (3) est un alcaloïde d'un type nouveau extrait des écorces de *Pandaca boiteau* (Apocynacées) récoltées à Madagascar. Les cristaux,

© 1979 International Union of Crystallography

recristallisés dans le méthanol, se décomposent immédiatement dès qu'ils sont exposés à l'air. Un cristal de dimensions $0,6 \times 0,6 \times 0,45$ mm a été scellé dans un tube capillaire avec une goutte de liqueur mère et utilisé pour déterminer les paramètres de la maille et mesurer les données diffractométriques. Ceci a été réalisé sur un diffractomètre Philips PW 1100 en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418$ Å) et la méthode de balayage $\theta-2\theta$. Sur un total de 1942 réflexions mesurées jusqu'à un maximum de $\theta = 68^\circ$, 1602 répondant au critère $I > 3\sigma(I)$, ont été considérées comme observées. Une correction de décomposition du cristal a été calculée à partir des valeurs des intensités des trois réflexions de référence (maximum de correction 4%). Cette correction a été approchée par un polynôme d'ordre quatre en utilisant la méthode des moindres carrés.



La structure a été résolue par les méthodes directes. Les coordonnées atomiques et les facteurs de température ont été affinés par la méthode des moindres carrés en minimisant l'expression $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ où $w = 1/\sigma^2(F_o)$, $\sigma(F_o)$ étant calculé à partir de $\sigma(I)$, erreur statistique de comptage. Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés sur trois séries de Fourier-différence successives. Ils ont été introduits dans les calculs de facteurs de structure avec un coefficient d'agitation thermique isotrope égal à celui de l'atome porteur. Leurs positions ont été idéalisées ($d_{C-H} = 1,00$ Å) à l'exception de celles des groupes méthyles. La valeur finale du facteur R conventionnel est 0,04.

Les facteurs de diffusion atomique proviennent de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les coordonnées atomiques* sont dans le Tableau 1, les distances interatomiques et les angles de valence dans les Tableaux 2 et 3.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique et des coordonnées des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34511: 13 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$)

	x	y	z
N(1)	11703 (4)	5289 (1)	3191 (2)
C(2)	10631 (4)	5615 (2)	2565 (2)
C(3)	9686 (4)	5015 (2)	2023 (2)
N(4)	7749 (3)	7300 (1)	2405 (1)
C(5)	9592 (4)	7133 (2)	2094 (2)
C(6)	10392 (5)	7255 (2)	588 (2)
C(7)	10631 (4)	6503 (2)	2612 (2)
C(8)	11797 (4)	6718 (2)	3292 (2)
C(9)	12352 (4)	7492 (2)	3657 (2)
C(10)	13528 (4)	7468 (2)	4323 (2)
C(11)	14174 (5)	6688 (3)	4635 (2)
C(12)	13662 (4)	5924 (2)	4292 (2)
C(13)	12447 (4)	5948 (2)	3627 (2)
C(14)	9101 (5)	5252 (2)	1148 (2)
C(15)	8213 (4)	6130 (2)	988 (2)
C(16)	9460 (4)	6868 (2)	1176 (2)
O(17)	9516 (4)	4273 (1)	2264 (2)
C(18)	4562 (6)	5579 (3)	318 (3)
C(19)	4911 (4)	5982 (3)	1145 (2)
C(20)	6474 (4)	6212 (2)	1460 (2)
C(21)	6629 (4)	6535 (2)	2352 (2)
C(22)	7784 (4)	7618 (2)	3273 (2)
O(23)	13581 (3)	3727 (1)	3465 (1)
C(24)	15313 (6)	3846 (3)	3164 (3)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

N(1)-C(2)	1,376 (4)	C(8)-C(9)	1,406 (4)
N(1)-C(13)	1,361 (4)	C(8)-C(13)	1,405 (4)
C(2)-C(3)	1,458 (4)	C(9)-C(10)	1,377 (4)
C(2)-C(7)	1,392 (4)	C(10)-C(11)	1,404 (5)
C(3)-C(14)	1,503 (5)	C(11)-C(12)	1,368 (5)
C(3)-O(17)	1,229 (4)	C(12)-C(13)	1,395 (4)
N(4)-C(5)	1,494 (4)	C(14)-C(15)	1,548 (5)
N(4)-C(21)	1,467 (4)	C(15)-C(16)	1,517 (4)
N(4)-C(22)	1,464 (4)	C(15)-C(20)	1,512 (4)
C(5)-C(7)	1,502 (4)	C(18)-C(19)	1,478 (6)
C(5)-C(16)	1,516 (4)	C(19)-C(20)	1,326 (5)
C(6)-C(16)	1,315 (4)	C(20)-C(21)	1,507 (4)
C(7)-C(8)	1,429 (4)	C(23)-C(24)	1,399 (5)

Tableau 3. Angles de valence ($^\circ$)

C(2)-N(1)-C(13)	109,0 (2)	C(8)-C(9)-C(10)	118,8 (3)
N(1)-C(2)-C(3)	118,1 (3)	C(9)-C(10)-C(11)	121,1 (3)
N(1)-C(2)-C(7)	109,4 (2)	C(10)-C(11)-C(12)	121,5 (3)
C(3)-C(2)-C(7)	132,4 (3)	C(11)-C(12)-C(13)	117,5 (3)
C(2)-C(3)-C(14)	121,9 (3)	N(1)-C(13)-C(8)	108,4 (3)
C(2)-C(3)-O(17)	118,4 (3)	N(1)-C(13)-C(12)	129,2 (3)
C(14)-C(3)-O(17)	119,4 (3)	C(8)-C(13)-C(12)	122,4 (3)
C(5)-N(4)-C(21)	111,7 (2)	C(3)-C(14)-C(15)	119,8 (3)
C(5)-N(4)-C(22)	110,7 (2)	C(14)-C(15)-C(16)	112,1 (3)
C(21)-N(4)-C(22)	110,0 (2)	C(14)-C(15)-C(20)	111,5 (3)
N(4)-C(5)-C(7)	114,6 (2)	C(16)-C(15)-C(20)	111,8 (2)
N(4)-C(5)-C(16)	107,7 (2)	C(5)-C(16)-C(6)	121,4 (3)
C(7)-C(5)-C(16)	112,3 (2)	C(5)-C(16)-C(15)	116,0 (2)
C(2)-C(7)-C(5)	128,7 (2)	C(6)-C(16)-C(15)	122,7 (3)
C(2)-C(7)-C(8)	106,0 (2)	C(18)-C(19)-C(20)	127,4 (4)
C(5)-C(7)-C(8)	125,2 (2)	C(15)-C(20)-C(19)	123,8 (3)
C(7)-C(8)-C(9)	134,0 (3)	C(15)-C(20)-C(21)	115,2 (3)
C(7)-C(8)-C(13)	107,3 (2)	C(19)-C(20)-C(21)	120,9 (3)
C(9)-C(8)-C(13)	118,7 (3)	N(4)-C(21)-C(20)	111,9 (2)

Discussion. De *Pandaca boiteau* (Apocynacées) ont été isolés un alcaloïde connu, la méthuénine (2) (Bui, Debray, Boiteau & Potier, 1977) et un alcaloïde nouveau: l'ervistine (3).

La formule de l'ervistine a été postulée en se basant sur une hypothèse de biogénèse de ces deux alcaloïdes à partir de la série déshydroervatamine (1) (Andriantsiferana, Besselièvre, Riche & Husson, 1977), la décarboxylation de (1) pouvant conduire *a priori* soit à la méthuénine soit à l'ervistine. La présente analyse par la diffraction des rayons X confirme pleinement cette hypothèse et établit la stéréochimie relative de l'ervistine (3).

La structure de l'ervistine est représentée en perspective sur la Fig. 1 avec la configuration absolue déduite de celle de la série déshydroervatamine. Dans cette série, en effet, la structure de l'ervatamine elle-même (Riche, 1974) et la configuration absolue de la désméthoxycarbonyl-16 épi-20 ervatamine (Riche & Pascard-Billy, 1977) ont été établies par la diffraction des rayons X; la configuration en C(15) n'étant probablement pas affectée par les divers réarrangements.

Le groupement indolique est plan à $\pm 0,02$ Å, mais on observe comme dans d'autres structures d'alcaloïdes indoliques (Riche & Pascard-Billy, 1979, et références citées) une légère pliure le long de la liaison C(8)—C(13), l'angle dièdre entre le phényle et le pyrrole étant de $1,1^\circ$.

Le groupement cétone: C(2), C(3), C(14) et O(17) n'est pas coplanaire avec l'indole, alors qu'il est très proche du plan moyen de celui-ci dans les structures cristallines d' α -acylindoles: l'ervatamine (Riche, 1974) et la désméthoxycarbonyl-16 épi-20 ervatamine (Riche

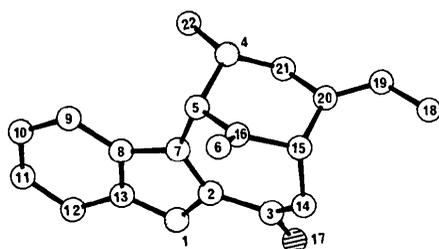


Fig. 1. Vue en perspective de l'ervistine et numérotation [conventionnelle suivant Le Men & Taylor (1965)] des atomes.

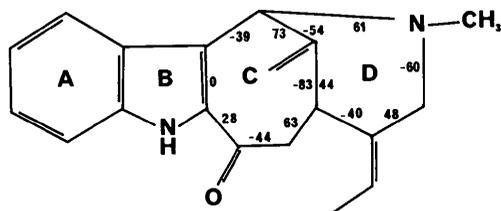


Fig. 2. Principaux angles de torsion endocycliques ($^\circ$).

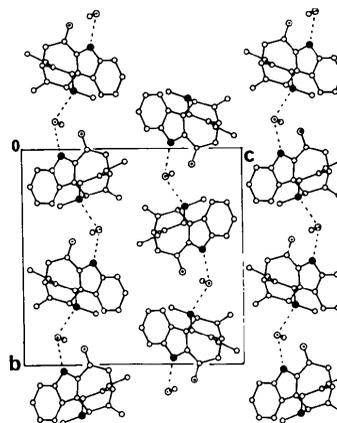
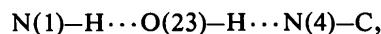


Fig. 3. Projection yOz . Les atomes d'azote sont en noir, les atomes d'oxygène sont indiqués par un point noir.

& Pascard-Billy, 1977). Les angles de torsion C(7)—C(2)—C(3)—C(14) y sont respectivement de -13 et 6° contre 28° dans la présente structure. Il est clair que cette rotation de la cétone autour de la liaison C(2)—C(3), qui entraîne une perte partielle de conjugaison, est due aux contraintes stériques causées par la jonction en C(5) et C(15) du cycle D.

Les principaux angles de torsion qui traduisent la conformation des cycles sont rassemblés sur la Fig. 2. Le cycle D est dans une conformation chaise légèrement aplatie où le groupe méthyle en N(4) est en position équatoriale. La double liaison C(20)—C(19) est dans la configuration E.

La Fig. 3 représente la projection yOz de la maille cristalline. La molécule de méthanol, indispensable à la stabilité de l'édifice cristallin, forme un point par liaisons hydrogène entre deux molécules voisines d'ervistine suivant le schéma:



avec



Références

- ANDRIANTSIFERANA, M., BESSELIÈVRE, R., RICHE, C. & HUSSON, H.-P. (1977). *Tetrahedron Lett.* pp. 2587-2590.
 BUI, A.-M., DEBRAY, M.-M., BOITEAU, P. & POTIER, P. (1977). *Phytochemistry*, **16**, 703-706.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 73, 102. Birmingham: Kynoch Press.
 LE MEN, J. & TAYLOR, W. I. (1965). *Experientia*, **21**, 508-510.
 RICHE, C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 610-616.
 RICHE, C. & PASCARD-BILLY, C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 133-135.
 RICHE, C. & PASCARD-BILLY, C. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 666-669.