

References

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
- CREMER, D. & POPLE, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
- 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.
- JAMES, V. J., STEVENS, J. D. & MOORE, F. H. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 188–192.
- JEFFREY, G. A., POPLE, J. A., BINKLEY, S. & VISHVESHWARA, S. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 373–379.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP II*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- NEWTON, M. D., JEFFREY, G. A. & TAKAGI, S. (1979). *J. Am. Chem. Soc.* In the press.
- NORDENSON, S., TAKAGI, S. & JEFFREY, G. A. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3809–3811.
- NORDENSON, S., TAKAGI, S. & JEFFREY, G. A. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1005–1007.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- TAKAGI, S. & JEFFREY, G. A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3510–3515.
- TAKAGI, S. & JEFFREY, G. A. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2551–2555.
- TEMPLETON, L. K. & TEMPLETON, D. H. (1973). *Am. Crystallogr. Assoc. Meet.*, Storrs, CT, Abstr. E-10.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1525–1527

O,N-Diacétate de l'Enol de Colchicine

PAR BERNARD Busetta, FRANÇOISE LEROY ET MICHEL HOSPITAL

Laboratoire de Cristallographie associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 33405-Talence, France

JOSÉ ELGUERO

Laboratoire de Chimie Moléculaire associé au CNRS, Université d'Aix Marseille III, Rue H. Poincaré, 13397-Marseille, France

ET ARTUR BLADE-FONT

Departamento de Investigación, Productos Frumtost Suiza, 9-Barcelona 29, Espagne

(Reçu le 12 septembre 1978, accepté le 5 mars 1979)

Abstract. $C_{26}H_{29}NO_8$, monoclinic, $C2/c$, $a = 23.71$ (2), $b = 10.827$ (5), $c = 19.29$ (1) Å, $\beta = 103.0$ (1)°, $Z = 8$, $D_c = 1.41$ Mg m⁻³. The structure was solved by direct methods and refined to an R of 0.045 for 4440 unique diffraction data. Puckering and junction angles of rings B and C are quite different from those of the natural colchicine.

Introduction. La colchicine (1) est un dérivé extrait de crocus (*Colchicum autumnale*) qui présente une grande variété d'activités biologiques. On peut considérer que la plus intéressante est son activité antimitotique par inhibition de la formation de microtubules. Ceci explique aussi son activité anti-inflammatoire (Fitzgerald, 1974).

Plusieurs dérivés ont été synthétisés (Blade-Font, 1977a,b) pour essayer d'améliorer les qualités biologiques. Pour établir avec certitude la structure des molécules synthétisées et la géométrie du système heptafulvénique une analyse radiocristallographique de

l'*O,N*-diacétate de l'enol de colchicine (2) s'est avérée nécessaire (Fig. 1).

Les cristaux jaunes sont obtenus par évaporation d'une solution dans l'acétate d'éthyle. Les données ont été collectées avec un cristal (0,2 × 0,2 × 0,1 mm) sur un diffractomètre utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,54178$ Å). Sur 4440 réflexions mesurées, 3923 sont considérées comme observées [$I > 2\sigma(I)$].

La structure a été déterminée par méthodes directes à l'aide du programme *SIR* (Giacovazzo, 1977; Busetta, 1978). La carte de densité électronique calculée avec les phases de 318 réflexions ($E > 1,80$) de la meilleure solution a permis de localiser tous les atomes autres que les atomes d'hydrogène. L'affinement par moindres carrés des positions et des facteurs thermiques a utilisé l'approximation des blocs diagonaux. Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des séries de Fourier 'différences'. L'affinement final des positions atomiques, des facteurs thermiques anisotropes pour les atomes C, N, O et isotropes pour les

Tableau 1. Coordonnées atomiques et écarts-type ($\times 10^4$), et facteurs de température isotrope pour les atomes d'hydrogène, équivalents pour les autres atomes (\AA^2)

	x	y	z	B
C(1)	3102 (1)	0287 (2)	0933 (1)	2,5
C(2)	3650 (1)	0814 (2)	1023 (1)	2,7
C(3)	3718 (1)	2088 (2)	1141 (1)	2,4
C(4)	3235 (1)	2824 (2)	1109 (1)	2,6
C(5)	2160 (1)	3097 (2)	0942 (1)	3,2
C(6)	1920 (1)	3043 (2)	1613 (1)	3,1
C(7)	1746 (1)	1788 (2)	1817 (1)	2,5
C(8)	1535 (1)	-0425 (2)	1770 (1)	2,6
C(9)	1151 (1)	-1210 (2)	1393 (1)	2,6
C(10)	0899 (1)	-1143 (2)	0630 (1)	2,3
C(11)	1181 (1)	-0697 (2)	0154 (1)	2,5
C(12)	1754 (1)	-0154 (2)	0298 (1)	2,8
C(13)	2616 (1)	1019 (2)	0929 (1)	2,4
C(14)	2687 (1)	2301 (2)	0997 (1)	2,7
C(15)	1756 (1)	0704 (2)	1489 (1)	2,2
C(16)	2026 (1)	0488 (2)	0872 (1)	2,6
O(19)	0930 (1)	-2109 (1)	1782 (1)	2,5
C(29)	0938 (1)	-3319 (2)	1574 (1)	2,3
O(39)	1156 (1)	-3649 (2)	1109 (1)	3,9
C(49)	0645 (1)	-4102 (2)	2018 (1)	3,9
O(20)	0357 (1)	-1642 (2)	0469 (1)	2,5
C(30)	0066 (1)	-1722 (2)	-0266 (1)	2,7
O(21)	3038 (1)	-0976 (1)	0886 (1)	3,0
C(31)	3159 (1)	-1514 (2)	0257 (1)	3,2
O(22)	4125 (1)	0065 (1)	1064 (1)	3,3
C(32)	4435 (1)	0261 (3)	0509 (2)	3,9
O(23)	4277 (1)	2494 (1)	1286 (1)	2,6
C(33)	4386 (1)	3719 (2)	1543 (1)	2,7
N(27)	1528 (1)	1801 (2)	2464 (1)	2,3
C(37)	0953 (1)	2184 (2)	2394 (1)	2,9
O(47)	0661 (1)	2373 (2)	1801 (1)	5,7
C(57)	0739 (1)	2415 (3)	5055 (1)	4,5
C(67)	1895 (1)	1406 (2)	3103 (1)	2,6
O(77)	1708 (1)	1025 (2)	3597 (1)	4,2
C(87)	2526 (1)	1482 (3)	3143 (1)	4,0
H(C4)	3276 (10)	3733 (21)	1167 (12)	4,2
H(C8)	1680 (9)	-0610 (21)	2285 (12)	3,5
H(C11)	0967 (9)	-0764 (21)	-0350 (12)	3,9
H'(C11)	1963 (9)	-0269 (21)	-0093 (12)	3,8
H(C5)	2267 (9)	3970 (21)	0866 (12)	4,0
H'(C5)	1848 (10)	2818 (21)	0534 (12)	3,8
H(C6)	2216 (10)	3379 (21)	2027 (12)	4,0
H'(C6)	1572 (10)	3592 (21)	1542 (11)	4,0
H(C31)	3036 (10)	-2420 (23)	0219 (13)	6,6
H'(C31)	3575 (10)	-1402 (23)	0254 (13)	6,4
H''(C31)	2893 (10)	-1220 (23)	-0145 (13)	6,3
H(C32)	4645 (10)	1062 (23)	0599 (13)	5,9
H'(C32)	4167 (10)	0139 (23)	0012 (13)	6,8
H''(C32)	4712 (10)	-0433 (23)	0544 (13)	6,5
H(C33)	4797 (10)	3944 (23)	1566 (13)	5,9
H'(C33)	4210 (10)	4300 (24)	1196 (13)	6,1
H''(C33)	4227 (10)	3859 (23)	1993 (13)	5,6
H(C30)	0007 (10)	-0908 (24)	-0508 (13)	5,4
H'(C30)	0285 (11)	-2309 (23)	-0523 (13)	5,2
H''(C30)	-0300 (10)	-2137 (23)	-0205 (13)	5,6
H(C49)	0237 (10)	-3887 (24)	1984 (13)	6,9
H'(C49)	0638 (10)	-4967 (24)	1886 (13)	6,1
H''(C49)	0783 (10)	-4049 (23)	2546 (13)	7,0
H(C57)	0440 (10)	1838 (23)	3109 (13)	7,1
H'(C57)	0421 (10)	2956 (23)	2923 (13)	5,8
H''(C57)	1047 (10)	2781 (23)	3394 (13)	6,4
H(C87)	2653 (10)	2296 (23)	3340 (13)	7,1
H'(C87)	2736 (10)	1071 (23)	3507 (13)	6,2
H''(C87)	2663 (10)	1539 (23)	2711 (13)	6,4

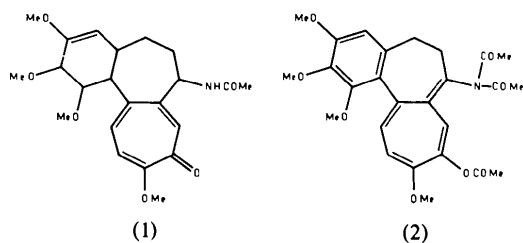


Fig. 1. Formules chimiques: (1) colchicine, (2) O,N-diacétate de l'énol de colchicine.

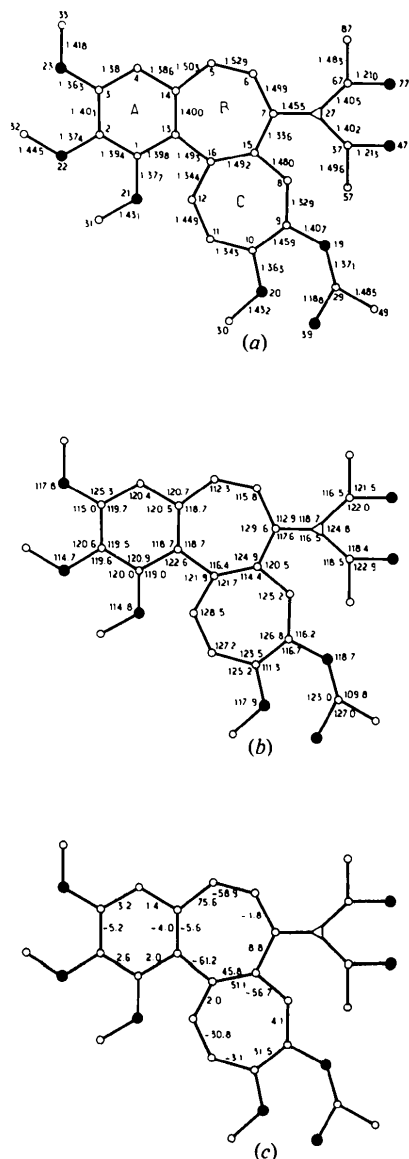


Fig. 2. (a) Distances (\AA) et (b) angles ($^\circ$) interatomiques et (c) angles dièdres ($^\circ$). Les écarts types moyens sont de 0,003 \AA pour les liaisons C-C, C-N, C-O, de $0,2^\circ$ sur les angles correspondants, de $0,5^\circ$ sur les angles dièdres.

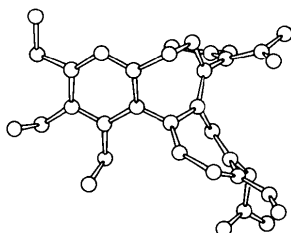


Fig. 3. Vue en perspective de la molécule.

atomes d'hydrogène a conduit à un facteur résiduel de $R = 0,045$. Les facteurs de diffusion atomiques sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) pour les atomes de C, N et O et ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène. Le schéma de pondération utilisé lors de l'affinement est le suivant: $w^{1/2} = 1$ si $|F_o| < p$ et $w^{1/2} = p/F_o$ si $|F_o| > p$ avec $p = (F_{o\max}^2/10)^{1/2}$.

Le Tableau 1 fournit les coordonnées atomiques et les écarts-type correspondants.* Les longueurs de liaison, les angles de valence et les angles dièdres sont donnés sur la Fig. 2.

Discussion. La molécule synthétisée correspond à la formule (2). Le cycle *B* hepténique à la forme 'twist-boat' (Bucourt, 1974). Le cycle *C* heptatriénique est fortement plissé. Cette déformation est susceptible

* 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 34312: 29 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.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1527–1530

Ethyl 3-Nitrato-2-nitro-3-(4-nitrophenyl)propionate

BY CLAIRE COULDWELL

Chemical Crystallography Laboratory, 9 Parks Road, Oxford OX1 3PD, England

(Received 8 February 1979; accepted 6 March 1979)

Abstract. $C_{11}H_{11}N_3O_6$, $M_r = 329.2$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 13.466$ (3), $b = 13.609$ (3), $c = 7.745$ (3) Å, $\beta = 94.13$ (2)°, $U = 1415.7$ Å³; systematic extinctions: $h0l$, $h + l = 2n + 1$; $0k0$, $k = 2n + 1$; $D_c = 1.54$ Mg m⁻³, $Z = 4$; Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 0.13$ mm⁻¹. The propionate group has a staggered conformation about $C_\alpha-C_\beta$. In the *p*-nitrobenzene moiety the NO_2 group is twisted out of the plane of the benzene ring by 15.11°.

0567-7408/79/061527-04\$01.00

d'entraîner des perturbations dans les propriétés colorimétriques du système heptafulvénique défini par le cycle *C* et la liaison C(15)–C(7).

Les autres perturbations conformationnelles concernent la jonction des cycles *B* et *C* qui est à peu près plane pour la colchicine naturelle et qui ici se coude nettement (environ 50°). La Fig. 3 est une vue en perspective de la molécule.

Par contre les angles existant entre le cycle aromatique *A* et les trois groupements méthoxy restent sensiblement les mêmes. Ils valent respectivement 67, 56 et 13° pour les méthoxy fixés sur C(1), C(2) et C(3). Les autres angles des groupements avec les cycles hepténiques sont: 79° entre le cycle *B* et le plan [C(7)–N(27)–C(37)–C(67)]; 47° entre le cycle *C* et le plan [C(9)–O(19)–C(29)]; 19° entre le cycle *C* et le plan [C(10)–O(20)–C(30)].

La cohésion cristalline est assurée par un ensemble de contacts de van der Waals.

Références

- BLADE-FONT, A. (1977a). *Tetrahedron Lett.* **34**, 2977–2980.
 BLADE-FONT, A. (1977b). *Tetrahedron Lett.* **47**, 4097–4100.
 BUCOURT, R. (1974). *Topics in Stereochemistry*, Tome 8. New York: Wiley-Interscience.
 Busetta, B. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, S44.
 FITZGERALD, T. J. (1974). *Anti-Inflammatory Agents, Chemistry and Pharmacology*, Tome 1, édité par R. A. Scherrer & N. W. Whitehouse, pp. 295–361. New York: Academic Press.
 GIACOVAZZO, C. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 933–944.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Introduction. Transparent cubic crystals of the title compound were supplied by Dr P. G. Taylor. The crystals were moisture sensitive and were mounted under dry nitrogen in glass capillaries. After survey photography, the selected crystal was mounted on a Nonius CAD-4-F, PDP8-controlled kappa geometry diffractometer; cell dimensions and the orientation matrix were obtained by a least-squares method from the setting angles of 25 reflexions.

© 1979 International Union of Crystallography