

only for the present work (Table 1). The crystal used in the study by Blake *et al.* (1981) yielded a structure determination of relatively low precision (Table 3*b*); further, no determination of the crystal polarity was carried out. Under these circumstances we feel that a highly detailed comparison of the other two structures to that determination is unwarranted. The present work and the structure determined by Cotton *et al.* (1981) are essentially in agreement, except that the *z* coordinates in the latter are displaced by an average of +0.008 Å from those in the present work. This effect possibly stems from either (a) an incorrect polarity determination [*R* values were not given by Cotton *et al.* (1981)], or (b) inaccuracies in the value of *f''* for P. In any event, the data from the present work should be unaffected by such errors, since both *hkl* and $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ were measured for each reflection (Cruickshank & McDonald, 1967, and Supplementary Publication No. SUP 36276). Correction of the P–O bond distance (1.498 Å) in the Cotton *et al.* (1981) structure by –0.008 Å gives 1.490 (3) Å, in close agreement with our value of 1.485 (3) Å. Whether the correction is made or not, both the present work and that of Cotton *et al.* (1981) demonstrate that the P=O bond length is not altered by the electron-withdrawing effects of the –CN groups. This is at variance with the results of Blake *et al.* (1981), who observed a short P=O bond length of 1.446 (7) Å.

References

- ALLEN, F., KENNARD, O., NASSIMBENI, L., SHEPHERD, R. & WARREN, S. (1974). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1530–1536.
- BENNETT, M. J., COTTON, F. A. & WINQUIST, B. H. C. (1967). *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5366–5372.
- BLAKE, A. J., HOWIE, R. A. & MCQUILLAN, G. P. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 997–999.
- CHURCHILL, M. R., LASHEWYCZ, R. A. & ROTELLA, F. J. (1977). *Inorg. Chem.* **16**, 265–271.
- COTTON, F. A., DARENSBOURG, D. J., FREDRICH, M. F., ILSLEY, W. H. & TROUP, J. M. (1981). *Inorg. Chem.* **20**, 1869–1872.
- COTTON, F. A., DARENSBOURG, D. J. & ILSLEY, W. H. (1981). *Inorg. Chem.* **20**, 578–583.
- CRUICKSHANK, D. W. J. & McDONALD, W. S. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 9–11.
- FOXMAN, B. M. (1978). *Inorg. Chem.* **17**, 1932–1938.
- FOXMAN, B. M. & CHENG, K. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8102–8103.
- FOXMAN, B. M. & MAZUREK, H. (1979). *Inorg. Chem.* **18**, 113–116.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- STREULI, C. A. (1960). *Anal. Chem.* **32**, 985–987.
- Syntex (1976). *Syntex XTL Operations Manual*, 2nd ed. Syntex Analytical Instruments, Cupertino, California.
- WALTON, R. A. & WHYMAN, R. (1968). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1394–1398.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1624–1626

Structure de la Citréomontanine

PAR CLAUDE BRASSY

Laboratoire de Chimie II, Université de Poitiers, Domaine du Deffend, Mignaloux-Beauvoir,
86800 Saint Julien l'Ars, France

BERNARD BACHET ET CHRISTIAN GUIDI-MOROSINI

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, T. 16, 4 place Jussieu,
75230 Paris CEDEX 05, France

ET SYLVIE REBUFFAT ET DARIUS MOLHO

Laboratoire de Chimie Appliquée aux Corps Organisés, Muséum National d'Histoire Naturelle, 63 rue de Buffon,
75005 Paris, France

(Reçu le 20 mars 1981, accepté le 15 décembre 1981)

Abstract. 4-Methoxy-5-methyl-6-(7,9,11-trimethyl-1,3,5,7,9,11-tridecahexaenyl)-2*H*-pyran-2-one (all *E*), $C_{23}H_{28}O_3$, isolated from *Penicillium pedemontanum*, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 12.092$ (5), $b = 11.018$ (5), $c = 8.018$ (5) Å, $\alpha = 106.5$ (1), $\beta = 94.8$ (1), $\gamma =$

97.7 (1)°, $Z = 2$, $V = 1007$ Å³, $d_x = 1.162$ (2) g cm⁻³. The structure was solved and refined to $R = 0.059$ with 2913 reflexions considered as observed. Atoms C(18), C(19) and C(20) are out of the mean plane of the chain. In the polyene chain, double bonds [mean value

1.345 (6) Å] are all *E* and single bonds [mean value 1.444 (6) Å] are *s-trans*, except for the last one which is *s-cis*.

Introduction. La citréomontanine est une nouvelle pyrone-2 à enchaînement polyénique qui a été extraite de *Penicillium pedemontanum* et décrite récemment (Rebuffat, Davoust, Molho & Molho, 1980). C'est une mycotoxine formant des cristaux rouge orangé fondant à 438–439 K.

Les enregistrements ont été réalisés sur un diffractomètre à quatre cercles Philips PW 1100 équipé d'un tube à anticathode de cuivre. Le rayonnement $K\alpha$ et le mode d'enregistrement STEPCAN ont été utilisés. Les mesures ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation, l'absorption du rayonnement X ayant été négligée. La résolution s'est effectuée à l'aide du programme de multirésolution *MULTAN* 77 (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977) en normalisant les *E* à l'aide d'un procédé préconisé (Mornon, Lepicard & Deletré, 1981). La série de Fourier de la séquence la plus probable a fourni 21 atomes de carbone et d'oxygène: ceux de la pyrone et 11 atomes de carbone de la chaîne. Une série-différence

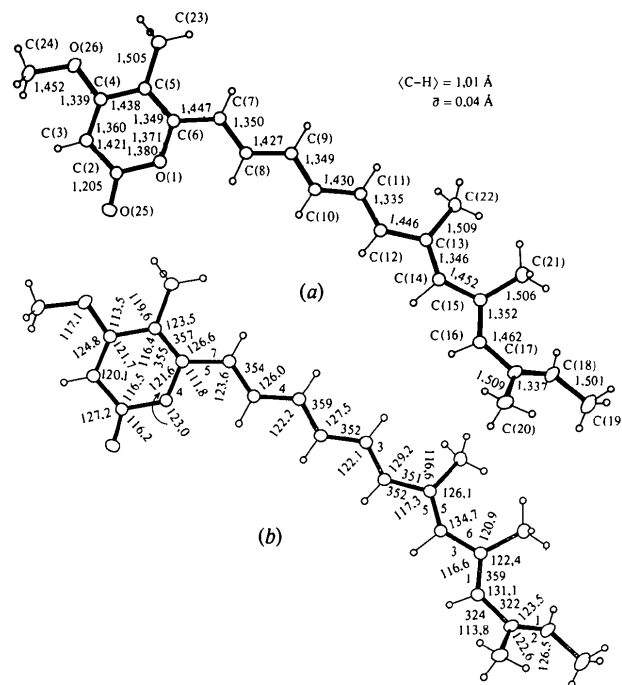


Fig. 1. (a) Désignation des atomes et longueurs des liaisons (Å) ($\sigma = 0,006$ Å). (b) Angles de valence ($^{\circ}$) ($\sigma = 0,8^{\circ}$) et angles de torsion de la chaîne ($^{\circ}$) ($\sigma = 1^{\circ}$).

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs de température avec écarts-type

Le facteur de température est donné par:

$$\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)].$$

$$B_{\text{éq}} = \frac{4}{3} \sum_{i=1}^3 \beta_{ii}/a_i^{*2}.$$

	x	y	z	$B_{\text{éq}}$ (Å ²)
O(1)	5785 (1)	2877 (1)	2421 (2)	4,0 (0,1)
C(2)	5073 (2)	3507 (2)	1664 (3)	4,3 (0,1)
C(3)	5221 (2)	4862 (2)	2390 (3)	4,2 (0,1)
C(4)	6003 (2)	5469 (2)	3803 (3)	3,7 (0,1)
C(5)	6728 (2)	4779 (2)	4563 (3)	3,6 (0,1)
C(6)	6602 (2)	3500 (2)	3801 (3)	3,5 (0,1)
C(7)	7285 (2)	2630 (2)	4257 (3)	4,0 (0,1)
C(8)	7184 (2)	1380 (2)	3332 (3)	4,2 (0,1)
C(9)	7895 (2)	506 (2)	3627 (4)	4,4 (0,1)
C(10)	7772 (2)	-713 (2)	2579 (4)	4,4 (0,1)
C(11)	8433 (2)	-1671 (2)	2723 (4)	4,2 (0,1)
C(12)	8153 (2)	-2891 (2)	1729 (3)	4,1 (0,1)
C(13)	8691 (2)	-3982 (2)	1758 (3)	3,9 (0,1)
C(14)	8159 (2)	-5146 (2)	759 (3)	4,1 (0,1)
C(15)	8364 (2)	-6452 (2)	501 (3)	4,0 (0,1)
C(16)	7640 (2)	-7387 (2)	-718 (4)	4,7 (0,1)
C(17)	7584 (3)	-8779 (3)	-1284 (4)	5,2 (0,1)
C(18)	8492 (3)	-9355 (3)	-1454 (4)	6,4 (0,1)
C(19)	8499 (4)	-10775 (3)	-2045 (5)	8,5 (0,2)
C(20)	6401 (3)	-9517 (3)	-1754 (5)	7,0 (0,2)
C(21)	9305 (2)	-6737 (2)	1607 (4)	5,0 (0,1)
C(22)	9807 (2)	-3702 (3)	2899 (4)	5,0 (0,1)
C(23)	7599 (2)	5501 (3)	6099 (4)	5,0 (0,1)
C(24)	5521 (3)	7510 (3)	3891 (4)	5,5 (0,1)
O(25)	4391 (2)	2843 (2)	460 (3)	6,0 (0,1)
O(26)	6184 (2)	6733 (2)	4618 (3)	4,7 (0,1)

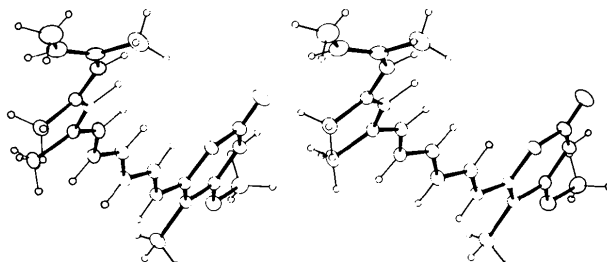


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la molécule.

a donné les cinq atomes de carbone manquant. Les affinements ont été menés à l'aide du programme d'affinement par matrice complète *AFFINE*, version modifiée du programme *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962). Tous les atomes d'hydrogène ont été obtenus par série-différence; leur positions et leur coefficients d'agitation thermique isotrope ont pu être affinés. Le facteur *R* final est de 0,059 ($R_w = 0,066$) pour 2913 réflexions considérées comme observées.* Les coordonnées atomiques et les coefficients moyens d'agitation thermique sont consignés dans le Tableau 1.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ainsi que les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36599: 16 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 2. *Contacts intermoléculaires courts*

$A-H \cdots B$	$A \cdots B$	$\angle A-H \cdots B$
C(24)—H(24a)···O(25 ⁱ)	2,44 (4) Å	169 (5)°
C(12)—H(12)···O(25 ⁱⁱ)	2,50 (4)	161 (5)
C(24)—H(24b)···C(6 ⁱⁱⁱ)	2,71 (4)	137 (5)
C(24)—H(24b)···C(7 ^m)	2,87 (4)	153 (4)

Code de symétrie: (i) $1 - x, 1 - y, -z$; (ii) $1 - x, -y, -z$; (iii) $1 - x, 1 - y, 1 - z$.

La désignation des atomes, les principales longueurs de liaisons, les principaux angles de valence, les angles de torsion de la chaîne sont regroupés Fig. 1(a,b). La Fig. 2 est une représentation stéréoscopique de la molécule obtenue à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965). Le Tableau 2 donne les contacts intermoléculaires courts.

Discussion. La cohésion du cristal est assurée par des liaisons de van der Waals. L'énergie d'interaction intermoléculaire pour des contacts inférieurs à 5,5 Å calculée à l'aide des potentiels de Coiro, Giglio, Lucano & Puliti (1973) prend pour valeur -249 kJ mol^{-1} . Les atomes C(18), C(19), C(20) sont en dehors du plan moyen défini par les atomes C(6) à C(17) de la chaîne polyénique; leurs distances respectives à ce plan sont: 0,33 (1); 0,26 (1); 0,67 (1) Å. Cette chaîne est constituée par alternance de liaisons de longueur moyenne 1,444 (6) Å et de doubles liaisons de longueur moyenne 1,345 (6) Å. Toutes les doubles liaisons sont de

configuration *E* et les simples liaisons dans une conformation *s-trans* à l'exception de la dernière qui est *s-cis*. Les angles C—C—C de la chaîne ont des valeurs supérieures à 126° pouvant même atteindre 131° et 135° du côté des méthyles C(21) et C(22). Du côté opposé à ces deux méthyles, les angles C—C—C sont voisins de 120°. En moyenne, les distances C—CH₃ pour les quatre méthyles attachés à la chaîne ont pour valeur 1,506 (6) Å.

Nos résultats sont en parfait accord avec l'étude faite préalablement par RMN [¹H (270 MHz)] et ¹³C (Rebuffat *et al.*, 1980) et précisent la conformation de la chaîne polyéthylénique.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COIRO, V. M., GIGLIO, E., LUCANO, A. & PULITI, R. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1404–1409.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- MORNON, J. P., LEPICARD, G. & DELETTRE, J. (1981). En préparation.
- REBUFFAT, S., DAVOUST, D., MOLHO, L. & MOLHO, D. (1980). *Phytochemistry*, 19, 427–431.

Acta Cryst. (1982). B38, 1626–1629

Structure du Chlorure de L-Tyrosyl-L-phénylalanine

PAR MICHEL COTRAIT, YVETTE BARRANS ET FRANÇOISE LEROY

Laboratoire de Cristallographie et Physique Cristalline (LA 144, CNRS), 351 cours de la Libération, 33405 Talence CEDEX, France

(Reçu le 27 octobre 1981, accepté le 15 décembre 1981)

Abstract. L-Tyr-L-Phe.HCl, C₁₈H₂₁N₂O₄⁺.Cl⁻, monoclinic, $P2_1$, $a = 10.432$ (4), $b = 10.188$ (3), $c = 8.561$ (3) Å, $\beta = 94.45$ (2)°, $V = 907.1$ Å³, $Z = 2$, $D_c = 1.335$ Mg m⁻³. The structure has been solved by direct methods and the final *R* value is 0.045 for 1810 reflexions. This dipeptide exists as a cation which is bound to the neighbouring cations and Cl⁻ ions through a few hydrogen bonds. The molecular conformation is a rather stretched one; the Phe residue is in a similar conformation to that of the Tyr residue in the dipeptide *N*-acetyl-L-Phe-L-Tyr. The dipeptide L-Tyr-

L-Tyr, C₁₈H₂₀N₂O₅, is orthorhombic, $C222_1$, with $a = 12.118$ (3), $b = 12.800$ (4), $c = 24.523$ (3) Å, $V = 3803.8$ Å³, $Z = 8$, and $D_c = 1.202$ Mg m³; its structure has not been solved yet.

Introduction. Dans la séquence de plusieurs peptides biologiques importants, on note la présence de deux restes aromatiques contigus: par exemple, Phe-Phe dans la substance *P*, la somatostatine et le fibrinopeptide B; Phe-His dans l'angiotensine et le CRF; His-Phe dans l'ACTH; Tyr-Phe dans la vasopressine;