

Détermination de la Géométrie de la Méthyl-3β *cis*-Hydrindanone-4* par l'Etude de Trois de ses Dérivés

PAR Y. JEANNIN, C. STORA ET F. ROBERT

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 608, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

ET F. WEISBUCH, G. DANA ET B. LOCICERO

Laboratoire de Chimie Structurale, Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 557, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75320 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 12 février 1979, accepté le 5 janvier 1982)

Abstract

Crystals of 3β-methyl-*cis*-hexahydro-4-indanone semicarbazone, C₁₁H₁₉N₃O (*A*, *M_r* = 209), 3β-methyl-*cis*-hexahydro-4-indanone thiosemicarbazone, C₁₁H₁₉N₃S [*A*(S), *M_r* = 225] and 3β,7αβ-dimethyl-*cis*-hexahydro-4-indanone semicarbazone, C₁₂H₂₁N₃O [*A*(Me), *M_r* = 223] are monoclinic. *A*: *P*2₁/*c*, *a* = 12.270 (6), *b* = 7.060 (2), *c* = 13.717 (5) Å, β = 96.38 (6)°, *V* = 1180.9 Å³, *Z* = 4. *A*(S): *P*2₁/*c*, *a* = 12.153 (3), *b* = 8.499 (1), *c* = 12.068 (3) Å, β = 93.85 (4)°, *V* = 1243.7 Å³, *Z* = 4. *A*(Me): *B*2₁/*c*, *a* = 13.416 (4), *b* = 7.263 (4), *c* = 26.185 (10) Å, β = 96.40 (3)°, *V* = 2535.6 Å³, *Z* = 8. 1894 (for *A*), 1727 [for *A*(S)] and 2094 [for *A*(Me)] independent non-zero reflections were measured at 295 K on a three-circle automatic diffractometer with Cu *K*α radiation. The structures were solved by the multiresolution method and refined by full-matrix least-squares calculations to final *R* values of 0.062 for *A* and *A*(S) and of 0.057 for *A*(Me). The three molecules have the 3β-methyl-*cis*-hydrindan-4-one configuration.

Introduction

Dans le cadre de l'étude de la stéréochimie de l'hydrogénation des Δ^{3(3a)}-hydrindénones-4, des hydrindanones ont été obtenues (Weisbuch, 1966; Locicero, 1978) et leurs configurations relatives sont déterminées grâce à leurs semicarbazones (Fig. 1). Les trois dérivés étudiés dans ce mémoire, nous permettent d'établir la structure des deux hydrindanones correspondantes (1) et (2) et de rechercher l'influence d'un méthyle en 7a ou d'un soufre dans la chaîne en 4 sur la structure correspondante dans le cristal.

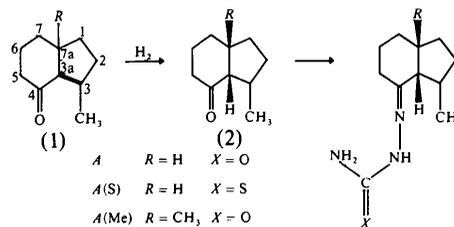


Fig. 1. Schéma réactionnel.

Données expérimentales

Les cristaux de la semicarbazone (*A*) et de son homologue méthylé [*A*(Me)] sont des plaquettes de forme losange qui s'éteignent au microscope suivant les diagonales de leur face (001); les cristaux de *A*(Me) possèdent souvent des tronçures perpendiculaires à ces diagonales. Les cristaux du dérivé soufré *A*(S) ont la forme de plaquettes rectangulaires s'éteignant suivant la direction d'allongement *a*.

Les dimensions des cristaux utilisés sont respectivement 0,7 × 0,65 × 0,15 mm pour *A*; 0,5 × 0,2 × 0,13 mm pour *A*(S); et 0,6 × 0,62 × 0,25 mm pour *A*(Me).

Pour le dérivé *A*(Me) le réseau non primitif *B*2₁/*c* a été choisi préférentiellement au groupe primitif *P*2₁/*c* à cause de la valeur trop éloignée de 90° de l'angle β dans le dernier composé. Les paramètres des mailles cristallines ont été affinés à partir de 15 réflexions réglées manuellement sur un diffractomètre CAD-3 Enraf-Nonius.

Les intensités des 2096 réflexions indépendantes de *A*, des 2200 de *A*(S) et des 2280 de *A*(Me) ont été enregistrées à 295 K par balayage θ-2θ jusqu'à un angle θ de 66,7° avec la radiation Cu *K*α (λ = 1,54178 Å). La largeur de balayage Δθ = (1,10 + 0,40tgθ)° tient compte de la dispersion *K*α₁ - *K*α₂. La vitesse de balayage est de 1/8° s⁻¹. Les intensités

* Méthyl-3β *cis*-hexahydroindanone-4.

de deux réflexions de référence ont été mesurées alternativement toutes les 40 réflexions. Leur fluctuation a été de 2% pour *A* et de 3,5% pour *A*(S) et *A*(Me).

Pour chaque réflexion, un écart-type $\sigma(I)$ a été calculé à partir de l'erreur statistique de comptage $\sigma(I) = [I + I_1 + I_2 + 0,0004(I - I_1 - I_2)^2]^{1/2}$ où I_1 et I_2 représentent l'intensité du fond continu et I l'intensité mesurée au cours du balayage. Le fond continu est mesuré en position fixe à chaque extrémité de la réflexion avec un temps total de comptage égal au temps de balayage. L'intensité d'une réflexion est considérée comme nulle si $I < 2\sigma(I)$; 202 réflexions pour *A*, 473 pour *A*(S) et 186 pour *A*(Me) répondant à cette condition ont été éliminées des calculs. Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation, mais non de l'absorption peu élevée.

Résolution

Les trois structures ont été résolues par la méthode de multirésolution de Germain & Woolfson (1968) à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un facteur d'agitation thermique isotrope puis anisotrope a été réalisé par la méthode des moindres carrés en matrice complète. Une série différence fit apparaît dans les trois cas tous les atomes d'hydrogène. L'affinement de leurs coordonnées (le facteur de température *B* isotrope maintenu constant étant celui des atomes 'lourds' auxquels ils sont liés) conduisit aux indices résiduels finals: $R_A = 0,062$, $R_{A(S)} = 0,062$, $R_{A(Me)} = 0,057$ et les R_w pondérés suivants: $R_{wA} = 0,086$, $R_{wA(S)} = 0,077$ et $R_{wA(Me)} = 0,073$ $\{R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}\}$. Durant les derniers cycles un schéma de pondération a été introduit qui maintient constantes les moyennes $\sum w(F_o - |F_c|)^2$ pour différents domaines de F_o . La déviation standard d'une observation de poids unité $S = [\sum w(F_o - |F_c|)^2 / (m - n)]^{1/2}$ est pour chacun des trois composés $S_A = 0,966$, $S_{A(S)} = 0,837$ et $S_{A(Me)} = 1,004$. Au cours du dernier cycle, le rapport moyen de la variation du paramètre sur l'erreur correspondant est le suivant: 0,020 pour *A*, 0,007 pour *A*(S) et 0,020 pour *A*(Me).*

Les coordonnées atomiques et les *B* équivalents avec les écarts types entre parenthèses sont donnés dans le Tableau 1 pour tous les atomes sauf les atomes

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des distances et angles de torsion faisant intervenir les atomes d'hydrogène pour les trois composés ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36716: 37 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.

d'hydrogène. Les distances interatomiques et les angles de valence sont comparés dans les Tableaux 2 et 3; la planéité est décrite dans le Tableau 4 et les angles de torsion dans le Tableau 5.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques fractionnaires* ($\times 10^4$) et *B* équivalents (Å^2)

Les écarts types sont entre parenthèses. $B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$.

	x	y	z	B_{eq}
Composé <i>A</i>				
C(1)	3317 (4)	8917 (6)	4348 (4)	9,23 (27)
C(2)	4080 (3)	7720 (7)	3890 (4)	9,48 (27)
C(3)	3712 (2)	5576 (5)	3963 (2)	6,09 (16)
C(3a)	2502 (2)	5870 (3)	4077 (2)	4,15 (13)
C(4)	1933 (2)	4206 (3)	4481 (2)	3,48 (8)
C(5)	2201 (2)	3829 (4)	5562 (2)	5,26 (12)
C(6)	2116 (3)	5611 (6)	6145 (2)	7,72 (21)
C(7)	2724 (4)	7212 (5)	5802 (3)	8,19 (20)
C(7a)	2497 (3)	7649 (4)	4730 (3)	6,48 (17)
C(8)	3913 (4)	4277 (7)	3126 (3)	9,98 (30)
C(9)	86 (2)	693 (3)	3528 (1)	3,04 (8)
N(1)	1261 (1)	3309 (2)	3874 (1)	3,37 (7)
N(2)	693 (1)	1786 (2)	4192 (1)	3,62 (8)
N(3)	81 (2)	1127 (3)	2581 (1)	4,00 (8)
O	-430 (1)	-677 (3)	3805 (1)	4,05 (7)
H(C3a)	2130 (20)	6190 (30)	3420 (20)	4,15
H(C7a)	1740 (20)	8200 (40)	4570 (20)	6,48
Composé <i>A</i> (S)				
C(1)	9839 (5)	2994 (6)	3794 (4)	6,44 (23)
C(2)	9434 (4)	1681 (7)	3107 (5)	8,15 (28)
C(3)	8368 (3)	1069 (5)	3549 (3)	5,47 (19)
C(3a)	8386 (3)	1787 (4)	4715 (3)	4,80 (16)
C(4)	7262 (3)	1898 (4)	5189 (3)	4,21 (16)
C(5)	6528 (3)	3259 (4)	4828 (3)	4,62 (16)
C(6)	7168 (4)	4809 (4)	4843 (3)	5,57 (20)
C(7)	8159 (4)	4672 (5)	4153 (3)	5,71 (21)
C(7a)	8945 (4)	3385 (4)	4582 (3)	5,07 (19)
C(8)	8267 (4)	9280 (5)	8539 (4)	5,96 (21)
C(9)	5724 (3)	9527 (4)	6849 (3)	3,68 (15)
N(1)	7060 (2)	792 (3)	5856 (3)	4,39 (13)
N(2)	6069 (2)	843 (3)	6363 (2)	4,18 (12)
N(3)	6290 (3)	8230 (3)	6688 (3)	5,82 (18)
S	4606 (1)	9554 (1)	7603 (1)	4,37 (5)
H(C3a)	8900 (30)	840 (40)	5130 (30)	4,80
H(C7a)	9230 (30)	3780 (50)	5350 (30)	5,07
Composé <i>A</i> (Me)				
C(1)	5825 (5)	2391 (4)	3039 (1)	6,53 (21)
C(2)	6226 (3)	4096 (4)	2824 (1)	5,97 (16)
C(3)	6103 (2)	5675 (3)	3196 (1)	4,05 (7)
C(3a)	5962 (1)	4680 (3)	3702 (1)	2,92 (5)
C(4)	5505 (1)	5898 (3)	4080 (1)	2,64 (5)
C(5)	4389 (2)	6166 (3)	4008 (1)	4,53 (5)
C(6)	3848 (2)	4376 (4)	3867 (1)	5,42 (16)
C(7)	4255 (2)	3368 (4)	3437 (1)	5,83 (17)
C(7a)	5365 (2)	2927 (3)	3538 (0)	3,63 (5)
C(8)	6970 (3)	7023 (5)	3238 (1)	7,12 (20)
C(9)	6491 (1)	9044 (3)	5022 (1)	2,48 (5)
C(10)	5574 (2)	1400 (4)	3934 (1)	6,03 (16)
N(1)	6131 (1)	6671 (2)	4418 (1)	2,54 (5)
N(2)	5789 (1)	7935 (2)	4756 (1)	2,73 (5)
N(3)	7457 (1)	8623 (2)	5011 (1)	3,39 (5)
O	6220 (1)	373 (2)	5269 (1)	3,23 (4)
H(C3a)	6670 (20)	4310 (40)	3860 (10)	2,92

Tableau 2. Longueurs de liaison (Å)

Les écarts types sont entre parenthèses.

	A	A(S)	A(Me)
C(1)—C(2)	1,454 (7)	1,457 (8)	1,485 (4)
C(2)—C(3)	1,585 (6)	1,525 (8)	1,524 (4)
C(3)—C(3a)	1,525 (3)	1,531 (6)	1,539 (3)
C(3)—C(8)	1,510 (6)	1,525 (6)	1,515 (4)
C(3a)—C(7a)	1,541 (4)	1,532 (5)	1,540 (3)
C(3a)—C(4)	1,504 (3)	1,519 (5)	1,509 (3)
C(4)—C(5)	1,507 (3)	1,507 (5)	1,500 (3)
C(5)—C(6)	1,501 (5)	1,530 (6)	1,515 (4)
C(6)—C(7)	1,461 (6)	1,514 (7)	1,496 (4)
C(7)—C(7a)	1,497 (5)	1,520 (6)	1,516 (4)
C(7a)—C(10)			1,523 (4)
C(7a)—C(1)	1,485 (6)	1,528 (7)	1,557 (4)
C(4)—N(1)	1,272 (3)	1,272 (4)	1,280 (2)
N(1)—N(2)	1,378 (2)	1,389 (4)	1,388 (2)
N(2)—C(9)	1,353 (3)	1,342 (4)	1,370 (2)
C(9)—N(3)	1,332 (3)	1,321 (5)	1,336 (2)
C(9)—O(ou S)	1,239 (2)	1,686 (3)	1,238 (2)

Tableau 3. Angles de valence (°)

Les écarts types sont entre parenthèses.

	A	A(S)	A(Me)
C(7a)—C(1)—C(2)	107,2 (4)	107,1 (4)	107,7 (3)
C(1)—C(2)—C(3)	109,1 (4)	109,0 (5)	108,5 (2)
C(2)—C(3)—C(3a)	99,4 (3)	103,1 (4)	103,2 (2)
C(2)—C(3)—C(8)	117,4 (3)	114,0 (4)	113,3 (2)
C(3a)—C(3)—C(8)	113,8 (3)	113,6 (4)	114,1 (8)
C(3)—C(3a)—C(4)	115,4 (2)	114,4 (3)	112,8 (2)
C(3)—C(3a)—C(7a)	103,7 (2)	103,7 (2)	105,0 (2)
C(4)—C(3a)—C(7a)	113,0 (2)	113,6 (3)	115,5 (2)
C(3a)—C(4)—C(5)	116,1 (2)	118,0 (3)	117,9 (2)
N(1)—C(4)—C(3a)	116,3 (2)	114,1 (3)	115,3 (2)
N(1)—C(4)—C(5)	127,6 (2)	127,9 (3)	126,8 (2)
C(4)—C(5)—C(6)	110,8 (2)	111,5 (3)	111,3 (2)
C(5)—C(6)—C(7)	114,1 (3)	110,5 (4)	113,5 (2)
C(6)—C(7)—C(7a)	115,5 (3)	111,9 (4)	114,0 (3)
C(1)—C(7a)—C(7)	114,3 (3)	113,7 (4)	112,3 (2)
C(1)—C(7a)—C(3a)	103,8 (3)	102,2 (3)	101,4 (2)
C(3a)—C(7a)—C(7)	112,9 (3)	113,6 (3)	110,2 (2)
N(2)—C(9)—N(3)	117,8 (2)	116,8 (3)	117,8 (2)
N(2)—C(9)—O(ou S)	120,1 (2)	120,7 (3)	119,9 (2)
N(3)—C(9)—O(ou S)	122,0 (2)	122,5 (3)	122,3 (2)
C(4)—N(1)—N(2)	119,7 (2)	117,8 (3)	119,5 (2)
N(1)—N(2)—C(9)	119,5 (2)	118,2 (3)	117,2 (1)
C(10)—C(7a)—C(1)			109,2 (2)
C(10)—C(7a)—C(3a)			112,2 (2)
C(10)—C(7a)—C(7)			112,1 (2)

Tableau 4. Distances (Å) aux plans moyens du cyclopentane et de la chaîne latérale

Les atomes marqués (*) ont servi au calcul de ces plans moyens.
Les écarts types sont entre parenthèses.

	A	A(S)	A(Me)
Cyclopentane			
C(1)*	−0,002 (3)	−0,017 (4)	−0,029 (4)
C(2)*	0,009 (5)	0,063 (6)	0,026 (3)
C(3)*	−0,009 (5)	−0,039 (5)	−0,009 (2)
C(7a)*	0,002 (3)	0,015 (4)	0,008 (2)
C(3a)	−0,614 (2)	−0,591 (4)	−0,569 (2)
C(8)	−0,735 (5)	−0,854 (5)	−0,810 (4)
H(C3a)	−1,58 (2)	−1,68 (4)	−1,59 (2)
H(C7a) ou C(10)	−0,66 (3)	−0,55 (5)	−0,90 (3)
Chaîne latérale			
C(4)*	0,082 (2)	0,143 (3)	0,147 (2)
N(1)*	−0,053 (2)	−0,145 (3)	−0,024 (2)
N(2)*	−0,030 (2)	−0,007 (3)	−0,163 (1)
C(9)*	−0,005 (2)	0,013 (2)	−0,017 (2)
N(3)*	0,022 (2)	0,063 (1)	0,008 (2)
O* ou S*	0,012 (1)	−0,000 (1)	0,070 (1)

Tableau 5. Angles de torsion des cycles (°) (écarts types 0,2 — 0,6°)

	A	A(S)	A(Me)
Cyclohexane			
C(3a)—C(4)—C(5)—C(6)	−48,8	−44,6	−41,7
C(4)—C(5)—C(6)—C(7)	51,1	54,4	49,3
C(5)—C(6)—C(7)—C(7a)	−51,8	−59,9	−56,9
C(6)—C(7)—C(7a)—C(3a)	46,3	53,1	51,9
C(7)—C(7a)—C(3a)—C(4)	−41,9	−40,6	−42,9
C(7a)—C(3a)—C(4)—C(5)	45,0	37,6	40,1
	<47,5>	<48,4>	<47,1>
Cyclopentane			
C(1)—C(2)—C(3)—C(3a)	−23,1	−16,6	−18,9
C(2)—C(3)—C(3a)—C(7a)	37,6	34,5	35,2
C(3)—C(3a)—C(7a)—C(1)	−40,5	−39,2	37,1
C(3a)—C(7a)—C(1)—C(2)	25,3	29,1	25,4
C(7a)—C(1)—C(2)—C(3)	−1,0	7,9	−4,2

atomes 'lourds' sont ceux de Cromer & Waber (1965) et pour l'atome d'hydrogène ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965).

Résultats et discussion des structures

Tous les calculs sont effectués sur un ordinateur IBM 370-168 avec les versions locales des programmes suivants: *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) pour les affinements par moindres carrés; *GEST* (De Rango, Tsoucaris, Zelwer & Baudour, 1964) pour les synthèses de Fourier; et les programme (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966) pour les calculs géométriques. Les facteurs de diffusion atomique pour les

La Fig. 2 représente les projections des molécules A, A(S) et A(Me) (*ORTEP*; Johnson, 1965). Leur comparaison permet de conclure que dans les trois molécules H(C3a) est en position 'cis' sur la jonction C(3a)—C(7a) par rapport à H(C7a) ou C(10). Il s'agit donc de composés de même configuration relative établissant ainsi la structure de leurs précurseurs 1 et 2 (Fig. 1) dans lesquels la jonction des deux cycles est *cis*.

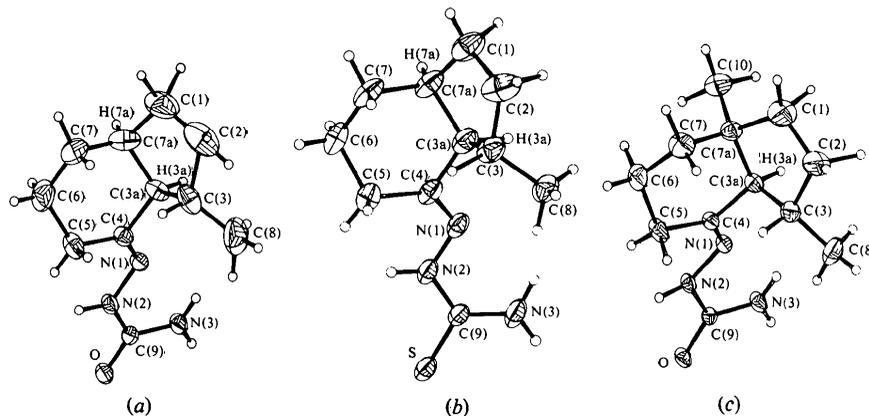


Fig. 2. Projection des molécules (a) *A*, (b) *A(S)* et (c) *A(Me)*.

Les longueurs de liaison intracyclique sont comparables pour les trois composés, avec un semblable raccourcissement des liaisons C(1)–C(2), C(3a)–C(4), C(4)–C(5), C(6)–C(7) et une valeur plus élevée pour la liaison C(3a)–C(7a). La liaison C(2)–C(3) du composé *A* est anormalement longue [1,585 (6) Å]. La liaison C(7a)–C(1) s'allonge notablement quand on passe de *A* [1,485 (6) Å] à *A(S)* [1,528 (7) Å] puis *A(Me)* [1,557 (4) Å]. Les longueurs de liaison dans les trois chaînes latérales sont presque identiques pour les trois molécules. Seule la liaison N(2)–C(9) qui est 1,342 (4) Å pour *A(S)* devient 1,353 (3) Å pour *A* et 1,370 (2) Å pour *A(Me)*.

Les angles de torsion (Tableau 5) diffèrent moins entre les molécules *A(S)* et *A(Me)* qu'entre la molécule *A* et les deux autres. La différence peut atteindre 8° entre *A* et *A(S)* dans les cycles au niveau des liaisons pivots C(6)–C(7) et C(7)–C(7a). Dans les trois molécules le dièdre C(7a)–C(1)–C(2)–C(3) prend une valeur proche de 0° indiquant que les cyclopentane prend au niveau de ces atomes la forme enveloppe. L'enveloppe s'articulant autour de la liaison C(7a)–C(3), la planéité des quatre atomes C(1), C(2), C(3), C(7a) sera analysée. Le Tableau 4 confirme que le cyclopentane prend une forme enveloppe parfaite pour *A* et presque parfaite pour *A(S)* et *A(Me)*. L'angle dièdre que fait le plan de l'enveloppe avec celui des atomes C(3), C(3a), C(7a) est 139,6° pour *A*, 141,5° pour *A(S)* et 142,7° pour *A(Me)*. Les chaînes latérales sont relativement planes (Tableau 4) avec les atomes N(1) et N(3) en position *cis*.

La structure de l'isomère *trans* de la semicarbazone *A* dérivée de l'hydrindanone-4 a été déterminée par Jeannin, Jeannin & Martin-Frère (1978). Les longueurs de liaison et les angles de valence de la chaîne latérale sont comparables. Il était prévisible qu'il n'en serait pas tout à fait de même dans les cycles. Dans le cycle cyclohexane, il existe des différences entre les angles intracycliques: par exemple –5° au sommet C(4), –3°

au sommet C(3a) et –6° au sommet C(7) en prenant *trans-cis*.

Par ailleurs, l'angle moyen de torsion intracyclique est pour les trois semicarbazones *cis* de 47,5° environ, valeur bien inférieure à celle de la semicarbazone *trans* (56,5°). Dans la forme *trans* comme dans la forme *cis* l'enveloppe du cyclopentane demeure à la même position; mais les signes des torsions s'inversent. L'atome C(3a) qui est au dessous du plan de l'enveloppe pour la forme *cis* (enveloppe β) passe au dessus de ce plan pour la forme *trans* (enveloppe α).

Conclusion

Cette étude structurale des trois semicarbazones permet d'attribuer la configuration relative méthyl-3 β *cis*-hydrindanone-4 aux deux hydrindanones (1) et (2) étudiées. Il apparaît que le cyclohexane a une forme chaise plus aplatie que dans l'isomère *trans* déjà décrit. Les trois dérivés examinés adoptent la même conformation avec l'hydrogène de jonction équatorial et le substituant *R* axial en 7a par rapport au cyclohexane chaise.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. *World List of Crystallographic Computer Programs*, p. 52. Utrecht: Oosthoek.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak-Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- DE RANGO, C., TSOUCARIS, G., ZELWER, C. & BAUDOUR, J. L. (1964). *Bull. Soc. Sci. Bretagne*, **39**, 155–161.

GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 91–96.
 JEANNIN, S., JEANNIN, Y. & MARTIN-FRÈRE, J. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 616–620.

JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 LOCICERO, B. (1978). Thèse de 3ème Cycle, Paris.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 WEISBUCH, F. (1966). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **263**, 1234–1236.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1777–1781

The Structure of Cholesteryl Palmitoleate at 295 K

BY PATRICIA SAWZIK AND B. M. CRAVEN

Department of Crystallography, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15260, USA

(Received 16 July 1981; accepted 5 January 1982)

Abstract

Cholesteryl palmitoleate, $C_{43}H_{74}O_2$, $M_r = 623.1$, m.p. 325 K, is monoclinic, space group $P2_1$, with cell dimensions $a = 12.873$ (7), $b = 9.173$ (4), $c = 35.424$ (13) Å, $\beta = 93.47$ (1)° and $Z = 4$ [two molecules (*A*, *B*) in the asymmetric unit], $V = 4175$ (3) Å³. $D_c = 0.991$ (1) Mg m⁻³. Integrated intensities for 2383 reflections with $I > 2\sigma(I)$ were measured at 295 K, using an automatic diffractometer and Cu $K\alpha$ graphite-monochromated radiation ($\lambda = 1.5418$ Å). Atomic coordinates for the rigid tetracyclic ring systems, taken from cholesteryl laurate, were used as an initial model for structure determination. Atoms of the hydrocarbon chains were located in subsequent Fourier maps. Refinement by block-diagonal least-squares methods gave a final *R* factor of 0.122. The molecules are packed in an antiparallel array in the crystal structure forming monolayers of thickness $d_{(001)} = 35.4$ Å. The central regions of the monolayers are characterized by efficient molecular packing of cholesteryl rings while the layer interface regions are more loosely packed. Within the interface region there is a conformational disordering of the terminal isopropyl group in the C(17) (*A*) tail and a five-atom segment of the (*B*) ester chain around the *cis* double bond. One of the major conformational differences in the two independent molecules comes from a difference of 47° in the rotation about the ester bond. The conformation of the palmitoleate ester chains is also quite different, with molecule (*A*) having a kinked nearly extended chain. The disordered (*B*) chains have two different conformations which are both bent like boomerangs.

Introduction

A series of X-ray crystal structure determinations of unsaturated fatty acid esters of cholesterol has been undertaken. The primary aim in this study is to determine the conformation of the unsaturated fatty acid chains when they are incorporated in a close-packed lipid environment. Aspects of these structures may help in providing models for molecular associations in less ordered lipid systems.

At room temperature, the crystal structure of cholesteryl palmitoleate and the saturated esters with chain lengths C_9 – C_{12} (Sawzik & Craven, 1980*a*) have the same crystal structure type, which has been designated type I monolayer in order to distinguish it from other structure types (Guerina & Craven, 1979). A notable feature of the type I monolayer structures is the contrast between the molecular close packing within the layer and the relatively loose packing in the interface region between layers. In the cholesteryl laurate structure at 298 K (Sawzik & Craven, 1979*a*) atoms in the interface region have large apparent thermal vibrational averaging and are also possibly disordered. At this temperature, there is a desirable compromise in that the crystal structure is near a phase transition, yet the number of available X-ray intensity data is adequate for structure determination. We report here the room-temperature (295 K) structure of cholesteryl palmitoleate, for which similar conditions prevail.

The crystalline and liquid-crystalline phases of cholesteryl palmitoleate undergo phase transformations which have been summarized by Small (1970) as follows: