

## Structure de l'Atranorine

PAR CLAUDE BRASSY

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

BERNARD BACHET

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, T16,  
4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

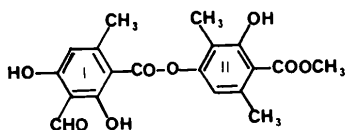
ET BERNARD BODO ET DARIUS MOLHO

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

(Reçu le 19 mars 1982, accepté le 21 juin 1982)

**Abstract.** C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>, orthorhombic, *Pbca*,  $a = 12.099$  (5),  $b = 15.408$  (5),  $c = 18.801$  (5) Å,  $Z = 8$ ,  $V = 3505$  (5) Å<sup>3</sup>,  $|F(000)| = 1568$ ,  $M_r = 374.35$ ,  $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 6.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R = 0.066$  for 2696 unweighted observed reflections. Molecules in van der Waals contacts contain two intramolecular hydrogen bonds O–H...O. In the title compound the planes of the two phenyls are nearly perpendicular.

**Introduction.** L'atranorine, (formyl-3 dihydroxy-2,4 méthyl-6 benzoyloxy)-4 hydroxy-2 diméthyl-3,6 benzoate de méthyle, est un des depsides les plus fréquemment trouvé dans les lichens (Culberson, 1969). Sa formule chimique est:



C'est un ester diarylique constitué par l'*o*-acylation d'une molécule dérivée de l'acide orsellinique, par une deuxième molécule de même origine. Deux depsidones, autres substances caractéristiques des lichens, ont été étudiées précédemment par radiocristallographie (Dyer, Baillie, Balthis & Bertrand, 1967; Brassy, Bodo & Molho, 1977). A notre connaissance, seule la structure d'un depside aliphatique, l'acide bourgéanique, a été résolue (Guilhem, 1977). Les cristaux d'atranorine, incolores, p.f. = 469 K, ont été obtenus à partir du lichen *Cladonia rangiformis* Hoffm.

Les paramètres cristallins et les intensités de 3092 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Philips PW-1100 équipé d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre. Les paramètres et les extinctions systématiques montraient sans

ambiguïté que le système cristallin était orthorhombique et le groupe d'espace *Pbca*. Les intensités des réflexions ont été corrigées seulement du facteur de Lorentz-polarisation, les petites dimensions du cristal (0,3 × 0,3 × 0,6 mm) et la faible valeur du coefficient  $\mu$  permettant de négliger l'absorption. La résolution de la structure s'est faite par une méthode de multirésolution à l'aide du programme *MULTAN 77* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977), en considérant la structure comme non centrosymétrique (groupe d'espace *P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>* avec deux molécules indépendantes). La série de Fourier de la séquence la plus probable a montré les squelettes de deux molécules homologues par un centre de symétrie. Cette tentative a permis de localiser la molécule par rapport à un centre de symétrie. Les cycles d'affinement ont été menés à l'aide du programme *AFFINE* – version modifiée du programme par moindres carrés et en matrice complète *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962). Une série-différence de Fourier permet de déterminer les coordonnées réduites, qui ont été affinées, des 18 atomes d'hydrogène. Les coefficients isotropes d'agitation thermique de ces derniers atomes ont pu aussi être affinés. Le facteur  $R$  calculé sans pondération pour 2696 réflexions significatives et pour lesquelles  $\sin \theta / \lambda < 0,60 \text{ \AA}^{-1}$  a pris pour valeur 0,066 ( $R_w = 0,058$ ). Les coordonnées réduites des atomes et les coefficients moyens d'agitation thermique sont indiqués dans le Tableau 1.\* Le Tableau 2 donne les contacts inter-

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38033; 15 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* ( $\times 10^4$ ) *pour C et O et facteurs de température avec écarts-type*

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

	x	y	z	$B_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
C(1)	1473 (3)	4685 (2)	6549 (2)	3,3 (0,1)
C(2)	2203 (3)	4748 (2)	7129 (2)	2,9 (0,1)
C(3)	2819 (3)	4004 (2)	7339 (2)	3,4 (0,1)
C(4)	2649 (3)	3244 (2)	6966 (2)	3,5 (0,1)
C(5)	1921 (3)	3214 (2)	6411 (2)	3,3 (0,1)
C(6)	1318 (3)	3912 (2)	6166 (2)	3,3 (0,1)
C(7)	2295 (3)	5606 (2)	7484 (2)	3,6 (0,1)
C(8)	3137 (5)	6490 (3)	8354 (2)	6,5 (0,2)
C(9)	3668 (4)	3993 (2)	7922 (2)	5,6 (0,2)
C(10)	567 (4)	3871 (3)	5535 (2)	5,4 (0,2)
C(11)	1139 (3)	1821 (2)	6245 (2)	3,2 (0,1)
C(12)	1214 (3)	994 (2)	5854 (2)	2,8 (0,1)
C(13)	559 (3)	311 (2)	6116 (2)	3,3 (0,2)
C(14)	614 (3)	-526 (2)	5802 (2)	3,5 (0,2)
C(15)	1296 (3)	-648 (2)	5228 (2)	3,9 (0,2)
C(16)	1932 (3)	27 (2)	4947 (2)	3,9 (0,2)
C(17)	1901 (3)	842 (2)	5259 (2)	3,3 (0,1)
C(18)	-52 (4)	-1231 (2)	6092 (2)	5,3 (0,2)
C(19)	2627 (4)	1527 (2)	4919 (2)	4,9 (0,2)
O(20)	873 (2)	5368 (1)	6312 (1)	4,4 (0,1)
O(21)	1749 (2)	6232 (1)	7301 (1)	4,7 (0,1)
O(22)	2999 (3)	5642 (2)	8015 (1)	5,1 (0,1)
O(23)	1860 (2)	2426 (1)	6022 (1)	4,1 (0,1)
O(24)	507 (2)	1966 (1)	6731 (1)	4,5 (0,1)
O(25)	-137 (2)	407 (2)	6659 (1)	4,7 (0,1)
O(26)	-36 (3)	-1967 (2)	5829 (2)	6,6 (0,2)
O(27)	1389 (2)	-1430 (1)	4906 (2)	5,4 (0,1)

Tableau 2. *Contacts intermoléculaires courts*

C(1) ... H(34 <sup>h</sup> )	2,87 (7) Å	C(2)-C(1) ... H(34 <sup>h</sup> )	106 (5)°
		C(6)-C(1) ... H(34 <sup>h</sup> )	87 (5)
		O(20)-C(1) ... H(34 <sup>h</sup> )	77 (5)
C(7) ... H(44 <sup>h</sup> )	2,87 (7) Å	C(2)-C(7) ... H(44 <sup>h</sup> )	100 (5)°
		O(21)-C(7) ... H(44 <sup>h</sup> )	60 (5)
		O(22)-C(7) ... H(44 <sup>h</sup> )	110 (5)
C(7) ... O(25 <sup>h</sup> )	3,082 (8) Å	C(2)-C(7) ... O(25 <sup>h</sup> )	95 (1)°
		O(21)-C(7) ... O(25 <sup>h</sup> )	77 (1)
		O(22)-C(7) ... O(25 <sup>h</sup> )	99 (1)
C(7)-O(21) ... O(25 <sup>h</sup> )	3,040 (8) Å		81 (1)°
C(7)-O(21) ... H(44 <sup>h</sup> )	2,49 (7)		95 (5)
C(7)-O(21) ... H(28 <sup>h</sup> )	2,45 (7)		141 (5)
C(9)-H(33) ... H(40 <sup>h</sup> )	2,0 (1)		140 (10)

Code de symétrie: (i)  $-\frac{1}{2} + x, y, \frac{3}{2} - z$ ; (ii)  $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$ ; (iii)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$ ; (iv)  $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ .

moléculaires courts. La désignation des atomes, les principales distances interatomiques, les principaux angles de valence et de torsion sont regroupés dans la Fig. 1(a, b).

**Discussion.** Dans le cristal les molécules sont assemblées par des liaisons de van der Waals. Les atomes du squelette moléculaire sont contenus dans trois plans définis par le phényle (I), le groupement pont -COO et le second phényle (II). Le Tableau 3 permet de comparer les valeurs des angles dièdres entre ces trois

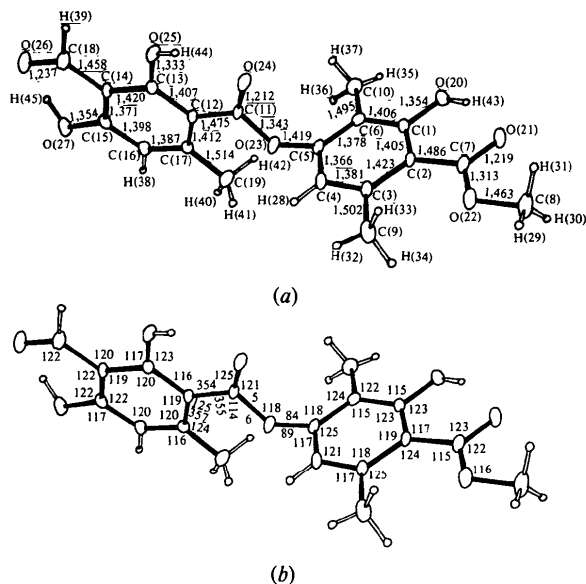


Fig. 1. (a) Désignation des atomes et longueurs des liaisons en Å,  $\sigma = 0,007$  Å;  $\langle C-H \rangle = 1,04$  Å. (b) Angles de valence et principaux angles de torsion en °,  $\bar{\sigma} = 1^\circ$ .

Tableau 3. *Angles dièdres* (°) *entre le plan du groupement -COO et les plans des cycles benzéniques*

Composé	(-COO,I)	(-COO,II)	(I,II)
Atranorine	7 (1)	90 (1)	84 (1)
Benzoate de phényle	9,8	65,1	55,7
Dinitro-3,5 salicylate de dibromo-4',6' o-tolylole	6	77	-

plans pour l'atranorine et deux composés analogues: le benzoate de phényle (Adams & Morsi, 1976) et le dinitro-3,5 salicylate de dibromo-4',6' o-tolylole (Pattabhi, 1975). Pour ces trois composés le groupement -COO et le phényle (I) sont presque coplanaires. Par contre pour l'atranorine les valeurs des angles dièdres (-COO,II) et (I,II) sont beaucoup plus élevées que celles des deux autres composés. Ces valeurs plus grandes peuvent sans doute être attribuées au contact entre l'atome O(24) et le méthyle C(10). La distance C(5)-O(23) [1,419 (8) Å] correspond à celle d'une simple liaison, les phényles (I) et (II) ne sont donc pas conjugués. La molécule possède deux liaisons hydrogène intramoléculaires: O(20)-H(43) ... O(21) 1,66 (7) Å, 153 (5)°; O(27)-H(45) ... O(26) 1,64 (7) Å, 158 (5)°. Ces valeurs de distance sont plus courtes que dans le cas de l'acide salicylique seul [1,704 Å déterminé aux rayons X (Sundaralingam & Jensen, 1965), 1,766 Å déterminé aux neutrons (Bacon & Jude, 1973)] ou complexé avec l'antipyrine [1,67 (13) Å (Singh & Vijayan, 1974)] mais un peu plus longues que dans le cas de l'acide salicylique complexé avec la nicotine [1,549 Å (Kim & Jeffrey, 1971)]. Le contact H(44) ... O(24) ne semble pas correspondre à une

liaison hydrogène, la distance interatomique est beaucoup plus longue que les précédentes [1,97 (7) Å] et l'angle O(25)—H(44)···O(24) prend pour valeur 118 (5)°.

#### Références

- ADAMS, J. E. & MORSE, S. E. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1345–1347.
- BACON, G. E. & JUDE, R. J. (1973). *Z. Kristallogr.* **138**, 19–40.
- BRASSY, C., BODO, B. & MOLHO, D. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2559–2562.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CULBERSON, C. F. (1969). In *Chemical and Botanical Guide to Lichen Products*. Chapel Hill: Univ. North Carolina Press.
- DYER, J. R., BAILLIE, A. C., BALTHIS, V. M. & BERTRAND, J. A. (1967). Abs. Southeastern Regional Meet. Am. Chem. Soc., Atlanta, Georgia, 1–3 novembre.
- GUILHEM, J. (1977). *Cryst. Struct. Commun.* **6**, 33–38.
- KIM, H. S. & JEFFREY, G. A. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1123–1131.
- 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.
- PATTABHI, V. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1766–1768.
- SINGH, T. P. & VIJAYAN, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 557–562.
- SUNDARALINGAM, M. & JENSEN, L. H. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1053–1058.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 3128–3130

### *tert*-Butyl-2-*trans* Oxa-7 Bicyclo[4.1.0]heptanecarbonitrile-3-*trans*

PAR N<sup>o</sup>DÉDÉ EBBY

*Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Nationale de Côte d'Ivoire, 04 BP 322 Abidjan 04, Côte d'Ivoire*

JACQUES LAPASSET

*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, USTL, place E. Bataillon, 34060-Montpellier CEDEX, France*

ET LOUIS PIZZALA ET HUBERT BODOT

*Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université de Provence, Centre de St Jérôme, 13397-Marseille CEDEX 13, France*

(Reçu le 15 janvier 1980, accepté le 21 juin 1982)

**Abstract.** C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO,  $M_r = 179$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 11.47$  (2),  $b = 6.67$  (1),  $c = 16.10$  (2) Å,  $\beta = 120.4$  (2)°,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.112$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.561$  mm<sup>-1</sup>. Full matrix least-squares refinement converged at  $R_w = 0.071$  for 1354 observed reflexions [ $I > 3\sigma(I)$ ]. The six-membered ring is in a half-chair conformation with some puckering. Several structural data are compared with those of the parent cyclohexene, and the differences are justified. A significant intermolecular interaction between the epoxy and the cyano groups is analysed.

**Introduction.** Le composé étudié a été obtenu par époxydation du *tert*-butyl-3 cyclohexenecarbonitrile-3-*cis* au cours d'une réaction stéréosélective à 100% (Pizzala, Aycard & Bodot, 1977). Le principal objectif de ce travail est de montrer dans quelle mesure

l'introduction du cycle à trois chaînons modifie la structure moléculaire par rapport au cyclohexène correspondant (Viani & Lapasset, 1978; Viani, Lapasset, Aycard & Bodot, 1979).

Le produit étudié se détruisant à l'air libre, nous avons enfermé un monocristal de dimensions 0,29 × 0,21 × 0,17 mm du composé dans un tube de Lindemann scellé. Après une étude préliminaire sur chambre de Weissenberg, qui nous a permis de déterminer les caractéristiques de la maille, nous avons mesuré ( $\sin \theta/\lambda < 0,6$  Å<sup>-1</sup>; balayage  $\theta/2\theta$ ) les intensités de 1601 réflexions indépendantes à la température ambiante sur un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4, avec la radiation Cu  $K\alpha$  filtrée par du nickel. Parmi celles-ci, 1354 avec  $I > 3\sigma(I)$  ont été considérées comme observées et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous n'avons pas effectué de correction d'absorption ( $\mu = 0,561$  mm<sup>-1</sup>).

0567-7408/82/123128-03\$01.00

© 1982 International Union of Crystallography