

Structure du Complexe Moléculaire de la Grossularine II, Diméthylamino-2 Imidazo[4',5':4,3]pyrido[2,3-*b*]indolyle-4 (Hydroxy-4 phényl)cétone, et du Tétrahydrofuranne

PAR DANIEL CARRÉ

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale (associé au CNRS UA 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques Paris-Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

ET CAROLE MOQUIN ET MICHELLE GUYOT

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

(Reçu le 20 mars 1985, accepté le 18 novembre 1985)

Abstract. $C_{21}H_{17}N_5O_2 \cdot C_4H_8O$, $M_r = 443.33$, monoclinic, $P2_1/b$, $a = 12.653$ (5), $b = 24.56$ (1), $c = 8.448$ (3) Å, $\gamma = 124.24$ (3)°, $V = 2170.3$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.32$ (2) g cm⁻³, λ (Mo $K\alpha$) = 0.71069 Å, $\mu = 0.97$ cm⁻¹, $F(000) = 234$, $T = 295$ K, $R = 0.052$ for 2287 observed reflections. The grossularine II molecule is approximately planar with an intramolecular hydrogen bond between the carbonyl O atom and NH of the imidazole ring. The molecules are hydrogen bonded to form layers stacked parallel to each other. The tetrahydrofuran molecules are held between these layers by hydrogen bonding with grossularine II. The tetrahydrofuran O atom is disordered.

Introduction. La grossularine II a été extraite d'un *Tunicier Dendrodoa grossularia* (côte bretonne, France) dans lequel deux autres composés, la dendrodoïne et la grossularine I ont déjà été décrits (Heitz, Durgeat & Guyot, 1980; Moquin & Guyot, 1984).

La grossularine II est un composé jaune (point de fusion 553 K) isolé d'un extrait chloroforme-méthanol par séparations chromatographiques sur colonne successives.

Les déplacements chimiques en ¹H RMN laissent supposer l'existence d'une α -carboline substituée par un groupement *para*-hydroxybenzoyle. L'étude cristallographique a été entreprise dans le but de confirmer cette structure inhabituelle dans les produits d'origine naturelle.

Partie expérimentale. Cristaux obtenus par évaporation lente d'une solution de tétrahydrofuranne et de méthanol. Monocristal, parallélipédique (150 × 200 × 500 μm). 3185 réflexions indépendantes ($2\theta < 50^\circ$); diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex; monochromateur de graphite, balayage $\omega-2\theta$ dans l'intervalle angulaire $-0,7^\circ + 2\theta_1$ et $0,7^\circ + 2\theta_2$ (θ_1 et θ_2 les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène). 2287 réflexions (h : 0, 14; k : -25, 25; l : 0, 8) telles que $I >$

$3\sigma(I)$ conservées. L'écart-type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité I est déduit de l'écart-type σ_c sur le taux de comptage et de l'écart-type relatif σ_i sur la variation des réflexions de référence par la relation $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$; $\sigma_i = 0,02$ déterminé avec l'intensité de 2 réflexions de référence (214 et 520) vérifiées toutes les 50 mesures. I corrigés Lp et mis en échelle absolue par la méthode statistique de Wilson. Méthodes directes (MULTAN71; Germain, Main & Woolfson, 1971). Calcul de la densité électronique correspondant à meilleure figure de mérite permet de déterminer positions de 28 atomes lourds sur 34. Les 8 atomes lourds restant et 21 atomes d'hydrogène localisés par examen de séries-différence. Positions des 8 derniers atomes d'hydrogène déterminées théoriquement. Affinement effectué avec ORFLS (Busing, 1971) en faisant varier les coordonnées de tous les atomes (sauf celles des 8 atomes d'hydrogène déterminés théoriquement) et les facteurs d'agitation thermique anisotrope U_{ij} des atomes lourds, atomes d'hydrogène avec le facteur d'agitation thermique isotrope équivalente de l'atome lourd porteur. Après correction de l'extinction secondaire au moyen du programme de Becker & Coppens (1974) ($g = 3,77$), pour des 2287 réflexions indépendantes, $R = 0,052$, $wR = 0,052$, $w = 1$; $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,2$; $-0,09 \leq \Delta\rho \leq 0,13$ e Å⁻³. Facteurs de diffusion atomique pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Discussion. Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalent des atomes lourds sont rassemblés dans le Tableau 1.* Les distances interatomiques sont indiquées dans le Tableau 2 et les angles représentés sur la Fig. 1.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42650: 17 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.

La molécule de grossularine II a une conformation approximativement plane. Le noyau diazolo- α -carboline peut être considéré comme plan, l'écart maximum constaté par rapport au plan moyen défini à partir des atomes constitutifs de ce noyau (plan 1) étant de 0,07 (1) Å. Le noyau benzénique détermine un plan (plan 2) faisant avec le précédent un angle dièdre de 21°. L'atome d'oxygène O(27) se trouve également dans le plan défini par le noyau diazolo- α -carboline, très exactement à une distance de 0,08 (1) Å. La particularité de la structure réside dans la présence

d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'atome d'azote N(16) du noyau diazolo- α -carboline et cet atome d'oxygène O(27) [distances N(16)-H(N16) = 0,91 et H(N16)...O(27) = 2,17 Å].

Les différentes molécules sont disposées dans le cristal parallèlement les unes aux autres, en feuillets, comme le montre la Fig. 2. Dans un même plan, elles forment des chaînes, chaque molécule étant reliée à la suivante par une liaison hydrogène entre l'hydroxyle lié au noyau benzénique de la première molécule et l'azote

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^4$) avec déviations standard

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
N(1)	1778 (3)	1 (2)	5171 (4)	5,3 (5)
C(2)	2033 (3)	9880 (2)	3676 (4)	3,8 (4)
N(3)	1335 (3)	9298 (1)	2975 (4)	4,2 (4)
C(4)	1708 (3)	9263 (2)	1504 (4)	3,5 (3)
C(5)	2790 (3)	9814 (2)	815 (4)	3,4 (3)
C(6)	3529 (3)	425 (2)	1595 (4)	3,3 (3)
C(7)	3131 (3)	471 (2)	3085 (4)	3,4 (3)
C(8)	3507 (3)	969 (2)	4267 (4)	3,6 (4)
C(9)	4458 (4)	1642 (2)	4350 (5)	4,3 (4)
C(10)	4519 (4)	1982 (2)	5676 (6)	5,2 (5)
C(11)	3663 (4)	1669 (2)	6915 (6)	5,5 (5)
C(12)	2717 (4)	1002 (2)	6869 (5)	5,5 (5)
C(13)	2641 (3)	661 (2)	5522 (5)	4,3 (4)
N(14)	4565 (3)	873 (1)	688 (4)	3,8 (4)
C(15)	4452 (3)	543 (2)	9374 (4)	3,5 (4)
N(16)	3405 (3)	9908 (1)	79 (3)	3,8 (4)
N(17)	5267 (3)	798 (1)	8169 (4)	4,6 (5)
C(18)	6315 (4)	1489 (2)	8210 (6)	5,6 (6)
C(19)	5095 (5)	434 (2)	6748 (5)	4,8 (5)
C(20)	1003 (3)	8638 (2)	595 (5)	3,9 (4)
C(21)	9808 (3)	8023 (1)	1138 (4)	3,4 (3)
C(22)	8959 (3)	7986 (2)	2252 (4)	3,4 (3)
C(23)	7831 (3)	7386 (2)	2600 (4)	3,5 (3)
C(24)	7555 (3)	6816 (2)	1856 (4)	3,5 (3)
C(25)	8387 (3)	6846 (2)	738 (5)	4,1 (4)
C(26)	9494 (3)	7441 (2)	377 (5)	4,1 (4)
O(27)	1450 (3)	8636 (1)	9320 (4)	6,3 (6)
O(28)	6485 (2)	6214 (1)	2171 (3)	4,4 (4)
O(29)A	536 (5)	793 (3)	3200 (7)	7,3 (7)
O(29)B	9939 (10)	868 (6)	2468 (15)	5,9 (6)
C(30)	608 (5)	658 (2)	1630 (7)	7,1 (7)
C(31)	1791 (6)	1259 (3)	996 (7)	7,6 (7)
C(32)	1999 (5)	1791 (3)	2033 (8)	7,7 (8)
C(33)	1061 (6)	1489 (3)	3252 (8)	11,1 (11)

Tableau 2. Distances interatomiques en Å avec écarts-type

N(1)-C(2)	1,377 (5)	C(15)-N(16)	1,365 (4)
N(1)-C(13)	1,384 (5)	C(15)-N(17)	1,329 (4)
C(2)-N(3)	1,324 (4)	N(17)-C(18)	1,451 (5)
C(2)-C(7)	1,420 (5)	N(17)-C(19)	1,439 (5)
N(3)-C(4)	1,350 (4)	C(20)-C(21)	1,486 (4)
C(4)-C(5)	1,399 (4)	C(20)-O(27)	1,218 (4)
C(4)-C(20)	1,484 (5)	C(21)-C(22)	1,392 (5)
C(5)-C(6)	1,406 (5)	C(21)-C(26)	1,404 (5)
C(5)-N(16)	1,384 (4)	C(22)-C(23)	1,389 (5)
C(6)-C(7)	1,384 (5)	C(23)-C(24)	1,387 (5)
C(6)-N(14)	1,376 (4)	C(24)-C(25)	1,386 (5)
C(7)-C(8)	1,438 (5)	C(24)-O(28)	1,355 (4)
C(8)-C(9)	1,395 (5)	C(25)-C(26)	1,375 (5)
C(8)-C(13)	1,401 (5)	O(29)A-C(30)	1,382 (7)
C(9)-C(10)	1,734 (6)	O(29)B-C(30)	1,404 (12)
C(10)-C(11)	1,387 (6)	O(29)A-C(33)	1,446 (8)
C(11)-C(12)	1,382 (6)	O(29)B-C(33)	1,532 (13)
C(12)-C(13)	1,385 (5)	C(30)-C(31)	1,490 (7)
N(14)-C(15)	1,334 (4)	C(31)-C(32)	1,469 (8)
		C(32)-C(33)	1,424 (8)

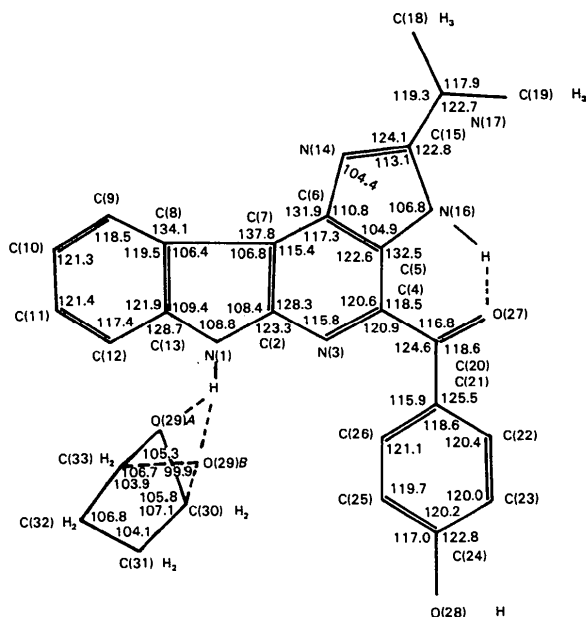


Fig. 1. Représentation schématique de la molécule de grossularine II avec les différents angles de valence en $^{\circ}$, $\sigma = 0.2^{\circ}$.

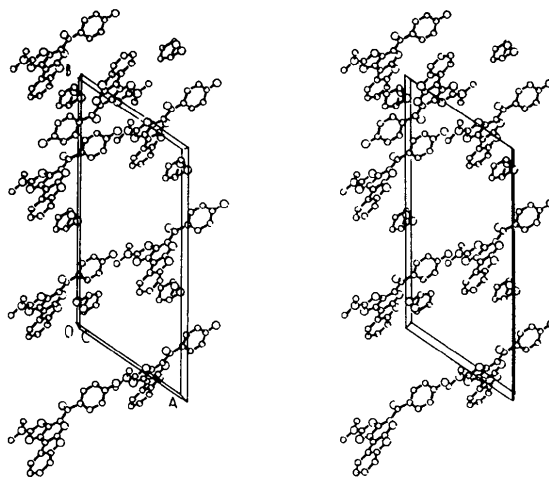


Fig. 2. Projection stéréoscopique de la structure cristalline le long de l'axe [001].

N(14) du noyau principal de la seconde [distances O(28)—H(O28) = 0,97 et H(O28)···N(14) = 1,83 Å]. Les différentes chaînes ainsi créées laissent apparaître des cavités où viennent s'insérer les molécules de tétrahydrofuranne. Chaque molécule de tétrahydrofuranne est liée à la molécule de grossularine II par une liaison hydrogène entre l'atome d'azote N(1) du groupement indole et l'atome d'oxygène de la molécule de tétrahydrofuranne. Les environnements sont tels que l'atome d'oxygène de cette molécule de tétrahydrofuranne se trouve de façon statistique de part et d'autre du plan moyen défini par les quatre atomes de carbone. Les deux positions sont différenciées par les lettres *A* et *B*. La corrélation importante entre le facteur de multiplicité et le facteur de température de l'atome d'oxygène O(29) n'a pas permis d'affiner ce facteur de multiplicité.

Nous avons pris une valeur de 0,7 pour la position *A* et de 0,3 pour la position *B*, ce qui a permis d'obtenir des facteurs de température semblables pour ces deux atomes dont les positions sont pratiquement symétriques par rapport au plan moyen de la molécule de tétrahydrofuranne. La distance de l'atome d'oxygène

O(29)*A* au plan moyen défini par les atomes C(30), C(31), C(32) et C(33) (plan 3) est de 0,46 (1) Å et celle de l'atome O(29)*B* de 0,61 (1) Å. On peut remarquer que l'atome d'hydrogène H(N1) est approximativement à égale distance de ces deux positions: H(N1)···O(29)*A* = 1,87 Å et H(N1)···O(29)*B* = 1,94 Å.

Nous tenons à remercier la Station Biologique de Roscoff (29211 Roscoff) pour son aimable collaboration dans le ramassage des organismes marins.

Références

- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 HEITZ, S., DURGEAT, M. & GUYOT, M. (1980). *Tetrahedron Lett.* **21**, 1457–1458.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 71–78. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 MOQUIN, C. & GUYOT, M. (1984). *Tetrahedron Lett.* **25**, 5047–5048.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 485–487

2-Cyclohexyl-1-(4-methoxyphenyl)-2-phenylethanone

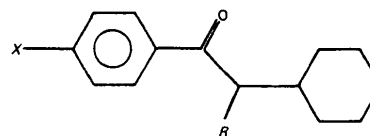
BY SARA ARIEL AND JAMES TROTTER

Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada V6T 1Y6

(Received 3 August 1985; accepted 14 November 1985)

Abstract. C₂₁H₂₃O₂, *M_r* = 307.41, monoclinic, *C*2, *a* = 22.7637 (25), *b* = 5.7299 (3), *c* = 13.3155 (13) Å, β = 93.101 (5)°, *V* = 1734.2 (3) Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.177 g cm⁻³, Cu *K*α, λ = 1.5418 Å, μ = 5.57 cm⁻¹, *F*(000) = 660, *T* = 295 K, final *R* = 0.049 for 1404 observed reflections. The carbonyl-containing side chain is equatorial with respect to the chair-shaped cyclohexane ring. The equatorial γ-hydrogen atom is 2.70 Å from the ketone O atom (axial hydrogen 3.90 Å), which is near to the upper limit for hydrogen abstraction. The photochemical behaviour has not been established.

Introduction. The geometric requirements for γ-hydrogen abstraction by carbonyl oxygen (Norrish type II reaction) have been studied for six cyclohexylacetophenones: (1) (*X* = CH₃, Cl, CH₂O, COOH, CN) and (2) (Ariel, Ramamurthy, Scheffer & Trotter, 1983; Ariel & Trotter, 1985, 1986).



- (1) *R* = H; *X* = CH₃, Cl, CH₂O, COOH, CN
 (2) *R* = Me; *X* = COOH
 (3) *R* = Ph; *X* = OCH₃

The present paper describes the crystal structure of (3), although it has not been possible to obtain a satisfactory account of the photochemical behaviour.

Experimental. Crystal size 0.1 × 0.2 × 0.5 mm, m.p. 378–379 K, CAD-4 diffractometer, graphite-monochromatized Cu *K*α radiation, lattice parameters from setting of 25 reflections with 40 ≤ θ ≤ 48°. 1572 unique reflections with θ ≤ 65°, *h* = -26–+26, *k* = 0–6, *l* = 0–15; ω-θ scan, ω scan width (1.0 + 0.14 tan θ)°,