

N(3)—H(3)···N(3Pⁱ) hydrogen bonds [N(3)···N(3Pⁱ) 2.899 (3), H(3)···N(3Pⁱ) 1.96 (3) Å, N(3)—H(3)···N(3Pⁱ) 171 (2)°; (i): $x, y, 1 + z$] to form chains along the c axis.

Two thymine residues at x, y, z and $2 - x, 1 - y, 1 - z$ show some ring-ring overlap. The shortest distances between the two overlapping moieties are N(3)···C(4) [3.343 (3) Å] and C(2)···O(4) [3.380 (3) Å] with N(3) almost directly above C(4) and C(2) above O(4). There is no other overlap between the thymine or imidazole rings.

We have made a careful inspection of the thymine and imidazole C=C and C=N bond surroundings to find those double bonds which could be reactant in a possible solid-state photoreaction. The shortest contact between the mid-points of the double bonds is between C(5)—C(6) and C(2Pⁱⁱ)—N(3Pⁱⁱ) [(ii): $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$] and equals 3.549 (3) Å. However, as these bonds are far from being parallel the orientation of their π -electron orbitals is unfavorable for a photochemical reaction (Frank & Paul, 1973). All other distances between the mid-points of the C=C and C=N bonds are longer than 4.2 Å.

References

BOSE, S. N. & DAVIES, R. J. H. (1984). *Nucleic Acids Res.* **12**, 7903–7914.

BOSE, S. N., DAVIES, R. J. H., SETHI, S. K. & MCCLOSKEY, J. A. (1983). *Science*, **220**, 723–735.
 BOSE, S. N., KUMAR, S., DAVIES, R. J. H., SETHI, S. K. & MCCLOSKEY, J. A. (1984). *Nucleic Acids Res.* **12**, 7929–7947.
 CRAVEN, B. M., MCMULLAN, R. K., BELL, J. D. & FREEMAN, H. C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2585–2589.
 FRANK, J. K. & PAUL, J. C. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2324–2332.
 GDANIEC, M., WENSKA, G. & KOZIOL, A. E. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 1230–1232.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 JASKOLSKI, M. (1982). *Fourth Symposium on Organic Crystal Chemistry*, Poznań, September 1982, edited by Z. KALUSKI, pp. 70–71. Poznań: UAM.
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 580–584.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
 MOTHERWELL, W. D. S. & CLEGG, W. (1978). *PLUTO*. Program for plotting molecular and crystal structures. Univ. of Cambridge, England.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 TAYLOR, R. & KENNARD, O. (1982). *J. Mol. Struct.* **78**, 1–28.
 WENSKA, G. (1985). *Z. Naturforsch. Teil B*, **40**, 108–114.
 WENSKA, G., PASZYC, S. & SKALSKI, B. (1983). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22**, 623.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 1606–1610

Structure de la (–) Bromo-10 Méthoxycarbonyl-1 Nitro-16 Aspidospermidine- (2R,7R,16S,20S,21S)

PAR P. TOFFOLI ET N. RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément,
92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

ET G. LEWIN ET J. POISSON

Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles, ERA 317, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et
Biologiques, rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

(Reçu le 6 décembre 1985, accepté le 12 mai 1986)

Abstract. C₂₁H₂₆BrN₃O₄, $M_r = 464.4$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 7.966$ (1), $b = 8.646$ (1), $c = 29.947$ (7) Å, $V = 2062.6$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.495$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 2.00$ mm⁻¹, $F(000) = 960$, $T = 294$ (1) K, $R = 0.037$ for 1753 independent reflections [$I > 2\sigma(I)$]. The ring conformations are planar for *A* and *B*, approximately

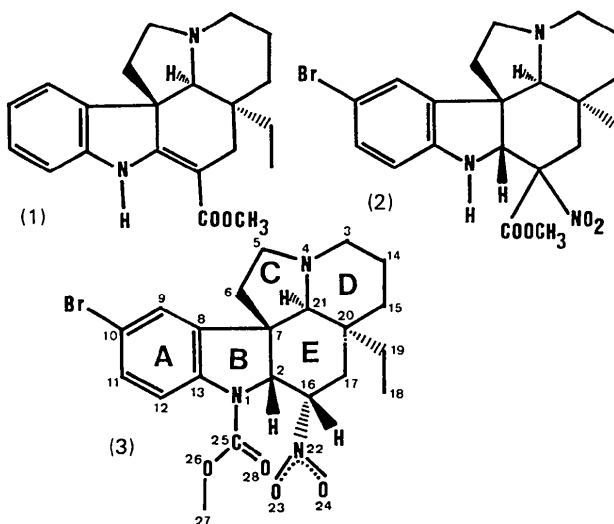
half-chair for *C*, chair for *D* and boat for *E*. An intramolecular hydrogen bond C—H···N stabilizes the boat conformation of ring *E*. The ring-junction configurations are *cis* for *B/E*, *C/E* and *D/E* and *trans* for *C/D*. The *R* value allows a choice between the two enantiomers. One, corresponding to the absolute configuration, is consistent with starting from (–)

0108-2701/86/111606-05\$01.50

© 1986 International Union of Crystallography

vincadifformine. This study shows a group migration from C(16) to N(1), previously unknown in the indole alkaloids of 'aspidosperma' type.

Introduction. Par action du *N*-bromosuccinimide ou de l'acide nitrique, la (–) vincadifformine (1) fournit des dérivés de substitution bromés ou nitrés en position 10 ou 16 (Lewin, Rolland & Poisson, 1980).



La séquence réactionnelle – bromation, nitration, réduction – permet d'accéder au dérivé dihydro-indolique (2). En milieu polaire aprotique et en présence d'une base (DMF, NaH), le composé (2) ne subit pas, comme attendu, l'ouverture de la liaison C(2)–C(16), mais conduit au composé (3). La structure moléculaire de ce dernier n'a pu être établie avec certitude par les méthodes spectrographiques usuelles (SM, UV, IR, RMN de ^1H et de ^{13}C). C'est la raison pour laquelle l'étude cristallographique a été entreprise. Cette étude a permis de montrer que le passage du composé (2) au composé (3) correspond à la migration, non encore décrite dans ce squelette, d'un substituant de l'atome de carbone C(16) à l'atome d'azote N(1). Les cristaux utilisés ont été obtenus par évaporation d'une solution dans le méthanol.

Partie expérimentale. Cristal parallélépipédique: $0,055 \times 0,125 \times 0,250$ mm. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. Dimensions de la maille déterminées avec 25 réflexions telles que $5,43 \leq \theta \leq 14,54^\circ$. Corrections d'absorption (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965), valeurs extrêmes du coefficient de transmission: 0,655 et 0,602. $0,037 \leq (\sin\theta)/\lambda \leq 0,704 \text{ \AA}^{-1}$. $0 \leq h \leq 11$; $0 \leq k \leq 12$; $0 \leq l \leq 42$. Réflexions de contrôle des intensités $\bar{4}00$, $\bar{2}1\bar{3}$ et 231. Diminution d'intensité: 0,2%. $\sigma(I)/I$ (contrôle): $2,5 \times 10^{-3}$. 3389 réflexions indépendantes mesurées, 1636 réflexions inobservées [$I < 2\sigma(I)$]. Atome lourd et

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température isotropes équivalents et écarts-type

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}abc\cos\gamma + \beta_{13}accos\beta + \beta_{23}bc\cos\alpha).$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Br	0,51704 (8)	0,07150 (7)	1,01732 (2)	4,86 (1)
N(1)	0,3617 (5)	0,3100 (4)	0,8320 (1)	2,40 (8)
C(2)	0,5178 (5)	0,3928 (5)	0,8198 (1)	2,21 (8)
C(3)	0,8973 (7)	0,7317 (5)	0,8649 (2)	4,0 (1)
N(4)	0,8186 (4)	0,5860 (4)	0,8529 (1)	2,55 (7)
C(5)	0,9299 (6)	0,4518 (6)	0,8501 (2)	3,2 (1)
C(6)	0,8136 (6)	0,3141 (5)	0,8507 (2)	3,0 (1)
C(7)	0,6360 (6)	0,3793 (5)	0,8620 (1)	2,23 (9)
C(8)	0,5354 (5)	0,2778 (5)	0,8924 (1)	2,24 (8)
C(9)	0,5771 (6)	0,2263 (5)	0,9352 (1)	3,0 (1)
C(10)	0,4620 (7)	0,1437 (5)	0,9589 (1)	3,0 (1)
C(11)	0,3065 (7)	0,1108 (6)	0,9420 (2)	3,3 (1)
C(12)	0,2619 (6)	0,1608 (6)	0,8997 (1)	3,0 (1)
C(13)	0,3765 (6)	0,2417 (5)	0,8753 (1)	2,42 (9)
C(14)	0,7673 (7)	0,8571 (6)	0,8627 (2)	4,3 (1)
C(15)	0,6233 (7)	0,8194 (5)	0,8950 (2)	3,9 (1)
C(16)	0,5022 (5)	0,5636 (5)	0,8067 (1)	2,53 (8)
C(17)	0,4319 (6)	0,6643 (6)	0,8431 (2)	3,5 (1)
C(18)	0,4878 (9)	0,6164 (7)	0,9720 (2)	5,8 (1)
C(19)	0,4187 (8)	0,6262 (6)	0,9254 (2)	4,4 (1)
C(20)	0,5398 (6)	0,6609 (5)	0,8864 (1)	3,1 (1)
C(21)	0,6807 (6)	0,5385 (5)	0,8822 (1)	2,42 (9)
N(22)	0,4052 (6)	0,5815 (5)	0,7632 (1)	3,88 (9)
O(23)	0,2676 (5)	0,6452 (5)	0,7647 (1)	6,1 (1)
O(24)	0,4719 (5)	0,5393 (4)	0,72914 (9)	5,15 (9)
C(25)	0,2682 (6)	0,2456 (5)	0,7974 (1)	2,66 (9)
O(26)	0,1691 (4)	0,1310 (4)	0,8112 (1)	3,58 (7)
C(27)	0,0841 (6)	0,0479 (6)	0,7763 (2)	4,0 (1)
O(28)	0,2771 (5)	0,2925 (4)	0,75952 (9)	3,55 (7)

densité électronique. Atomes d'hydrogène des CH_3 : série de Fourier des ΔF ; autres H: positions calculées. Affinement sur F , programme à matrice entière. Paramètres affinés: x, y, z de tous les atomes, β_{ij} de C, N, O, Br. $R = 0,037$; $wR = 0,040$; $w = 1/\sigma^2(F)$. $S = 1,43$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,15$; $|\Delta\rho|_{\text{max}} = 0,34 (7) \text{ e \AA}^{-3}$. Coefficient d'extinction secondaire isotrope: $g = 9(6) \times 10^{-8}$. Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), corrigés des f' et f'' . Programmes de calcul du système SDP (Frenz, 1982), calcul des plans moyens (Ito & Sugawara, 1983) et des angles de torsion (Busing, Martin & Levy, 1964). Dessin de la molécule (Johnson, 1965).

Discussion. Les coordonnées atomiques sont rapportées dans le Tableau 1, les principales distances interatomiques et les angles des liaisons dans le Tableau 2.* La Fig. 1 représente la molécule vue en perspective et la Fig. 2 une projection de la structure selon $[100]$.

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres des atomes H, des distances des atomes aux plans moyens et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43056: 28 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. Distances interatomiques (Å), angles valentiels (°) et écarts-type

Br—C(10)	1,910 (4)	C(10)—C(11)	1,367 (7)
N(1)—C(2)	1,481 (6)	C(11)—C(12)	1,385 (6)
N(1)—C(13)	1,429 (5)	C(12)—C(13)	1,363 (6)
N(1)—C(25)	1,393 (5)	C(14)—C(15)	1,535 (8)
C(2)—C(7)	1,581 (6)	C(15)—C(20)	1,545 (7)
C(2)—C(16)	1,532 (6)	C(16)—C(17)	1,504 (6)
C(3)—N(4)	1,453 (6)	C(16)—N(22)	1,523 (5)
C(3)—C(14)	1,501 (8)	C(17)—C(20)	1,554 (7)
N(4)—C(5)	1,463 (6)	C(18)—C(19)	1,503 (7)
N(4)—C(21)	1,466 (6)	C(19)—C(20)	1,546 (7)
C(5)—C(6)	1,508 (7)	C(20)—C(21)	1,547 (6)
C(6)—C(7)	1,560 (6)	N(22)—O(23)	1,228 (6)
C(7)—C(8)	1,497 (6)	N(22)—O(24)	1,207 (5)
C(7)—C(21)	1,546 (6)	C(25)—O(26)	1,333 (6)
C(8)—C(9)	1,398 (6)	C(25)—O(28)	1,207 (5)
C(8)—C(13)	1,400 (6)	O(26)—C(27)	1,438 (6)
C(9)—C(10)	1,362 (7)		
C(2)—N(1)—C(13)	110,8 (3)	N(1)—C(13)—C(8)	108,3 (4)
C(2)—N(1)—C(25)	117,2 (3)	N(1)—C(13)—C(12)	130,0 (4)
C(13)—N(1)—C(25)	123,6 (4)	C(8)—C(13)—C(12)	121,6 (4)
N(1)—C(2)—C(7)	105,4 (3)	C(3)—C(14)—C(15)	109,6 (4)
N(1)—C(2)—C(16)	117,4 (4)	C(14)—C(15)—C(20)	113,8 (4)
C(7)—C(2)—C(16)	108,9 (3)	C(2)—C(16)—C(17)	113,8 (3)
N(4)—C(3)—C(14)	108,5 (4)	C(2)—C(16)—N(22)	110,9 (3)
C(3)—N(4)—C(5)	116,1 (4)	C(17)—C(16)—N(22)	111,9 (4)
C(3)—N(4)—C(21)	114,7 (4)	C(16)—C(17)—C(20)	112,8 (4)
C(5)—N(4)—C(21)	105,4 (3)	C(18)—C(19)—C(20)	119,0 (5)
N(4)—C(5)—C(6)	104,6 (4)	C(15)—C(20)—C(17)	111,1 (4)
C(5)—C(6)—C(7)	105,9 (4)	C(15)—C(20)—C(19)	108,3 (4)
C(2)—C(7)—C(6)	113,2 (3)	C(15)—C(20)—C(21)	108,0 (4)
C(2)—C(7)—C(8)	102,2 (3)	C(17)—C(20)—C(19)	106,8 (4)
C(2)—C(7)—C(21)	112,6 (3)	C(17)—C(20)—C(21)	110,3 (4)
C(6)—C(7)—C(8)	113,9 (4)	C(19)—C(20)—C(21)	112,4 (4)
C(6)—C(7)—C(21)	101,4 (4)	N(4)—C(21)—C(7)	100,8 (3)
C(8)—C(7)—C(21)	114,0 (3)	N(4)—C(21)—C(20)	113,6 (3)
C(7)—C(8)—C(9)	128,1 (4)	C(7)—C(21)—C(20)	118,3 (4)
C(7)—C(8)—C(13)	113,1 (3)	C(16)—N(22)—O(23)	117,9 (4)
C(9)—C(8)—C(13)	118,6 (4)	C(16)—N(22)—O(24)	118,0 (4)
C(8)—C(9)—C(10)	119,0 (4)	O(23)—N(22)—O(24)	124,0 (4)
Br—C(10)—C(9)	119,6 (4)	N(1)—C(25)—O(26)	112,5 (4)
Br—C(10)—C(11)	118,6 (3)	N(1)—C(25)—O(28)	122,3 (4)
C(9)—C(10)—C(11)	121,8 (4)	O(26)—C(25)—O(28)	125,2 (4)
C(10)—C(11)—C(12)	120,3 (4)	C(25)—O(26)—C(27)	115,1 (3)
C(11)—C(12)—C(13)	118,6 (4)		

Les numéros attribués aux atomes sont indiqués sur la formule du composé (3) ainsi que les lettres désignant les cycles. La numérotation choisie est la numérotation biogénétique selon Le Men & Taylor (1965). Les plans moyens $P(A)$ ou $P(B)$ sont calculés avec tous les atomes constituant les cycles A ou B . Par contre, $P(C)$ est défini par C(5), C(6) et C(7), $P(D)$ par N(4), C(14), C(15) et C(21) et $P(E)$ par C(2), C(7), C(20) et C(17).

Le cycle aromatique A est plan et le cycle B quasi-plan. C(7), l'atome du cycle B le plus éloigné de $P(B)$, en est distant de 0,027 (4) Å. Les valeurs des angles de torsion endocycliques expriment aussi la quasi-planéité du cycle B puisqu'elles sont comprises entre $-4,1$ (4) et $4,2$ (4)°. En outre, $P(A)$ et $P(B)$ sont pratiquement confondus car l'angle $P(A)P(B)$ est de $2,4$ (2)°.

N(4) et C(21) sont respectivement à 0,229 (4) et à $-0,481$ (4) Å de $P(C)$. La conformation du cycle C est donc proche de la conformation demi-chaîse. Il en résulte que, si l'on fait abstraction de la nature des atomes, la symétrie dominante (Duax & Norton, 1975) est la symétrie par rapport à un axe binaire passant par C(6) et par le milieu de N(4)—C(21). L'écart à la symétrie idéale s'exprime par la relation $\Delta C_2^{4,21} = 6,9^\circ$.

Le cycle D est du type chaise car C(3) et C(20) sont situés de part et d'autre de $P(D)$ et en sont distants respectivement de 0,693 (5) et de 0,619 (5) Å. Par contre, C(16) et C(21) se trouvent du même côté de $P(E)$, le premier à 0,666 (4), le second à 0,502 (4) Å. La conformation du cycle E est donc du type bateau. Les angles dièdres formés par les plans $P(A)$, $P(C)$, $P(D)$ et $P(E)$ ont les valeurs suivantes: $P(A)P(C)$ 78,3 (4), $P(A)P(D)$ 85,5 (2), $P(A)P(E)$ 81,7 (2), $P(C)P(D)$ 29,4 (2), $P(C)P(E)$ 65,5 (2) et $P(D)P(E)$ 85,3 (2)°. La somme des valeurs absolues des angles de torsion endocycliques autour de la liaison commune à deux cycles prend les valeurs suivantes: B/E 12,6 (6), C/E 81,6 (6), D/E 90,3 (7) et C/D 103,3 (6)°. Ces angles ont le même signe pour les jonctions B/E , C/E et D/E (jonctions *cis*); ils sont de signe opposés pour la jonction C/D (jonction *trans*).

Comme prévu, l'ensemble N(1)—C(25)—O(26)—O(28) est plan. C(27) est distant de 0,161 (5) Å du plan moyen correspondant [plan $P(F)$]. L'angle entre $P(B)$ et $P(F)$ vaut 25,9 (2)°. C(25) se trouve à 0,578 (4) Å de $P(B)$. Les valeurs des angles de torsion C(13)—N(1)—

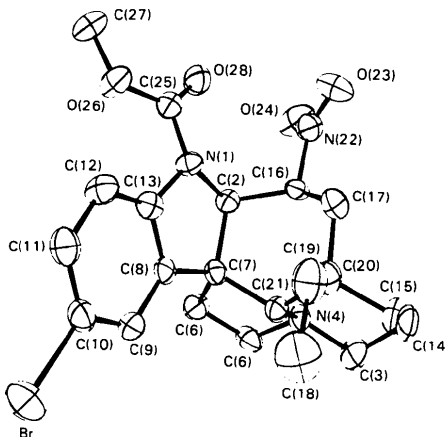


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule.

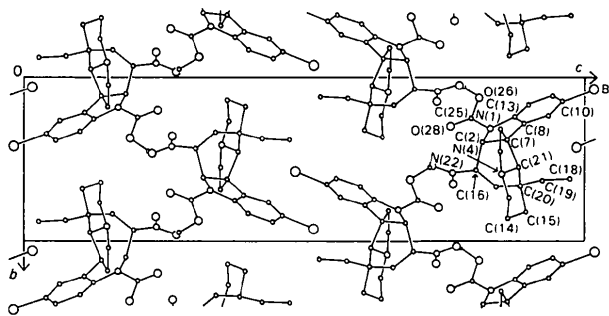


Fig. 2. Projection de la structure selon [100].

C(25)—O(26) [12,1 (6)°] et C(2)—N(1)—C(25)—O(28) [—23,5 (6)°] permettent de préciser les positions relatives de $P(B)$ et du groupement méthoxycarbonyl lié à N(1).

C(16) et les atomes du groupement NO_2 sont situés dans un même plan car la somme des angles de sommet N(22) est égal à 360° aux incertitudes près. Le plan moyen correspondant [plan $P(G)$] fait avec $P(A)$ un angle de 55,7 (2)° et avec $P(E)$ un angle de 42,7 (2)°. Les angles de torsion C(2)—C(16)—N(22)—O(23) et C(17)—C(16)—N(22)—O(23) valent respectivement 113,4 (4) et —14,8 (6)°.

L'atome de brome est à 0,016 (1) Å de $P(A)$. La distance C(10)—Br [1,910 (4) Å] est voisine de celle que l'on observe dans l'acide *o*-bromobenzoïque [1,88 Å] ou dans le tétrabromo-1,3,4,5 benzène [1,888 et 1,904 Å] (Wyckoff, 1969*a*). Dans le cycle A , les distances entre deux atomes de carbone voisins sont comprises entre 1,362 (7) et 1,400 (6) [moyenne: 1,379 (7)] Å. La molécule contient une seule liaison $\text{Csp}^2\text{—Csp}^3$ [C(7)—C(8)] longue de 1,497 (6) Å. Les liaisons $\text{Csp}^3\text{—Csp}^3$ ont pour dimensions extrêmes 1,501 (8) et 1,581 (6) Å. Les deux plus longues sont C(2)—C(7) et C(6)—C(7). L'une et l'autre appartiennent à des cycles à cinq atomes, c'est-à-dire à des cycles relativement tendus. On trouve des liaisons semblables dans d'autres molécules présentant le même squelette. Ainsi, dans la dichloro-10,12 dihydro-2,16 hydroxy-16 méthoxy-2 tabersonine (Lamotte, Dupont, Dideberg & Lewin, 1980), C(2)—C(7) mesure 1,579 (6) Å et C(6)—C(7) 1,552 (7) Å. De même, dans l'épi-19 N_α -méthyl-vindolinol (Chiaroni, Langlois & Riche, 1977), on a 1,585 (4) Å pour C(2)—C(7) et 1,563 (4) Å pour C(6)—C(7).

Les distances N—C peuvent être classées en trois catégories. Dans la première se trouve N(1)—C(25) dont la longueur est intermédiaire entre celle des liaisons 'simples' [1,47 Å] (Pauling, 1960) et celle que l'on rencontre dans la pyridine [1,3402 Å] (Bak, Hansen-Nygaard & Rastrup-Andersen, 1958). Ce fait s'explique par la conjugaison entre le doublet non partagé de N(1) et les électrons π du groupement carboxylique. La deuxième catégorie comprend N(1)—C(2), N(1)—C(13) et les trois liaisons issues de N(4). Leurs longueurs sont comprises entre 1,429 (5) et 1,481 (6) [moyenne: 1,458 (9)] Å. La troisième est formée de N(22)—C(16) [1,523 (5) Å], plus longue que les précédentes en raison de deux phénomènes complémentaires. D'une part, le groupement NO_2 exerce une attraction sur les électrons de C(16)—N(22) et, de proche en proche, sur ceux de C(16)—H(16) qui se trouve ainsi polarisée dans le sens $\text{C}^{(\delta-)}\text{—H}^{(\delta+)}$. D'autre part, l'atome d'azote N(4) (Fig. 1) accentue la polarisation de C(16)—H(16) et la migration des électrons vers NO_2 . L'échange de H(16) par D_2O en RMN de proton confirme son caractère 'acide'.

Les distances C(25)—O(28) [1,207 (5) Å], C(25)—O(26) [1,332 (6) Å] et O(26)—C(27) [1,438 (6) Å] sont

du même ordre que leurs homologues respectives dans les acides carboxyliques (Kanters, Kroon, Peederman & Shoone, 1967) et dans les esters (Watson, Vicković & Ternay, 1985). De même, N(22)—O(23) [1,228 (6) Å] et N(22)—O(24) [1,207 (6) Å] sont comparables aux distances N—O rencontrées dans les acides *o*-nitrobenzoïque et *p*-nitrobenzoïque (Wyckoff, 1969*b*).

La distance C(16)—N(4) [2,881 (5) Å], l'angle C(16)—H(16)···N(4) [116 (3)°] et le sens de la polarisation de C(16)—H(16) sont compatibles avec l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre C(16) et N(4). Cette liaison contribue à stabiliser la conformation bateau du cycle E . Par ailleurs, si l'on admet pour rayons de van der Waals des atomes d'oxygène, d'azote et de carbone les valeurs suivantes (Bondi, 1964): $r(\text{O}) = 1,50$, $r(\text{N}) = 1,55$ et $r(\text{C aliphatique}) = 1,70$ Å, les distances interatomiques intermoléculaires les plus proches de la somme des rayons de van der Waals des deux atomes concernés s'observent entre C(16) et les atomes du groupement NO_2 , d'une part et les atomes du groupement méthoxycarbonyl des molécules obtenues par les transformations (i): $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z$ et (ii): $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z$, d'autre part. Sont particulièrement courtes, les distances O(24)—C(15ⁱ) [2,847 (6) Å], O(24)—O(28ⁱ) [2,985 (5) Å], O(23)—C(27ⁱⁱ) [3,172 (6) Å] et C(16)—O(28ⁱ) [3,308 Å].

Les affinements prenant en compte la diffusion anormale conduisent à $R = 0,037$ pour la configuration indiquée ci-dessus et à $R = 0,060$ lorsqu'on change les signes de toutes les coordonnées atomiques. On peut donc considérer que la structure décrite correspond à la configuration absolue. Ceci est cohérent avec le fait que les configurations des centres 7, 20 et 21 sont les mêmes que celles des centres correspondants de la vincadifformine (Klyne, Swan, Bycroft, Schumann & Schmid, 1965) lesquelles ne sont pas modifiées lors des transformations réalisées pour obtenir le produit étudié.

Références

- BAK, B., HANSEN-NYGAARD, L. & RASTRUP-ANDERSEN, J. (1958). *J. Mol. Spectrosc.* **2**, 361–368.
 BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* pp. 441–451.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Rapport ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 CHIARONI, A., LANGLOIS, N. & RICHE, C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3410–3414.
 COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038.
 DUAX, W. L. & NORTON, D. A. (1975). *Atlas of Steroid Structures*, Tome 1. New York: IFI/Plenum.
 FRENZ, B. A. (1982). *Structure Determination Package*. B. A. FRENZ & Associates Inc., College Station, Texas, et Enraf-Nonius, Delft, Pays-Bas.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, Tableaux 2.2B (p. 99) et 2.3.1 (p. 149). Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)

- ITO, T. & SUGAWARA, Y. (1983). *Best-plane Program*, 3^e version (BP7C). The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-shi, Saitama 351, Japon.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KANTERS, J. A., KROON, J., PEERDEMAN, A. F. & SHOONE, J. C. (1967). *Tetrahedron*, **23**, 4027–4033.
- KLYNE, W., SWAN, R. J., BYCROFT, B. W., SCHUMANN, D. & SCHMID, H. (1965). *Helv. Chim. Acta*, **48**, 443–452.
- LAMOTTE, J., DUPONT, L., DIDEBERG, O. & LEWIN, G. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 196–198.
- LE MEN, J. & TAYLOR, W. I. (1965). *Experientia*, **21**, 508–510.
- LEWIN, G., ROLLAND, Y. & POISSON, J. (1980). *Heterocycles*, **14**, 1915–1920.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3^e édition, p. 229. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- WATSON, W. H., VICKOVIĆ, I. & TERNAY, A. L. JR (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 1090–1092.
- WYCKOFF, R. W. G. (1969a). *Crystal Structure*, Tome 6, 1^{ère} partie, 2^e édition, pp. 154 et 348. New York: Interscience.
- WYCKOFF, R. W. G. (1969b). *Crystal Structure*, Tome 6, 1^{ère} partie, 2^e édition, pp. 160 et 163. New York: Interscience.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 1610–1612

Structure de la Dihydroxy-6 β ,7 β Dihydrocanrénone

PAR L. DUPONT ET O. DIDEBERG

Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique B5, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

L. CHRISTIAENS

Laboratoire de Chimie organique hétérocyclique, Institut de Chimie B6, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

ET P. GENARD

Département de Clinique et Pathologie Médicale, Institut de Médecine J4, Hôpital de Bavière, Bld de la Constitution, 66, B-4020 Liège, Belgique

(Reçu le 21 janvier 1986, accepté le 12 mai 1986)

Abstract. C₂₂H₃₀O₅, $M_r = 374.77$, orthorhombic, $P2_12_1$, $a = 8.336(3)$, $b = 10.217(3)$, $c = 45.803(5)$ Å, $V = 3901(2)$ Å³, $Z = 8$, $D_x = 1.275$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 0.52$ cm⁻¹, $T = 290$ K, $F(000) = 1616$, final $R = 0.07$ for 3108 observed reflections. Structure solved by direct methods. Ring *A* has an envelope conformation, rings *B* and *C* are chair with O(6) in an axial position and O(7) in a quasi-equatorial one. Rings *D* and *E* are intermediate between envelope and twist (or half-chair).

Introduction. Des travaux antérieurs (Genard, Palem-Vliers & Eechaute, 1977; Genard & Palem-Vliers, 1981) font suspecter l'existence chez l'homme et chez l'animal de stéroïdes spiro lactoniques de structure voisine de celle des antagonistes synthétiques de l'aldostérone. Des données chromatographiques et spectroscopiques donnent à penser qu'il pourrait s'agir de dihydrocanrénone substituée en C(6) et C(7) par des groupes hydroxyles. Partant de cette hypothèse, trois isomères de la dihydroxy-dihydrocanrénone (DHC) ont été synthétisés (6 α ,7 α ; 6 β ,7 β et 6 β ,7 α). Il a été prouvé par la suite (Genard, Palem-Vliers, Lomba-Pignon, Christiaens & De Graeve, 1985) que ces trois isomères

existent chez l'homme et chez l'animal, et qu'ils possèdent une activité biologique consistant en une action sur l'excrétion du Na⁺ et du K⁺. La présente étude radiocristallographique a été réalisée dans le cadre de l'identification de chacun de ces isomères, l'analyse par RMN n'ayant pas permis de lever toutes les ambiguïtés.

Partie expérimentale. Cristallisé dans l'éthanol. Cristal incolore: 0,6 × 0,6 × 0,2 mm. Paramètres de la maille déterminés à partir de 15 réflexions ($9,8 \leq \theta \leq 12,5^\circ$). Diffractomètre Siemens, 3962 réflexions mesurées, $\theta \leq 25^\circ$, Mo $K\alpha$ monochromatisée au graphite, balayage ω , 3871 réflexions indépendantes ($0 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 12$, $0 \leq l \leq 50$), $R_{\text{int}} = 1,5$. 2 réflexions de référence: 1,3,13 ($392 \leq F_o \leq 423$) et 246 ($419 \leq F_o \leq 441$). 3108 réflexions observées [$I > 1,5\sigma(I)$]. Correction d'absorption par la méthode semi-empirique de North, Phillips & Mathews (1968) comprise dans les limites 0,93–0,99. Structure déterminée avec le programme *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Affinements basés sur F (matrice entière des équations normales découpée en deux blocs correspondant chacun à une