

- 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

molécule) avec *SHELX76* (Sheldrick, 1976); facteurs de température anisotropes pour tous les atomes non-hydrogène; H placés suivant une géométrie standard, exceptés ceux des OH obtenus par Fourier-différence. $R=0,07$,* $wR=0,08$, $w=1,4/[\sigma^2(F)+0,00375F^2]$. Δ/σ des paramètres atomiques finaux: $<0,8$. Fourier-différence: valeurs comprises entre $-0,2$

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes H et des angles de torsion ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43061: 18 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires ($\times 10^4$) et les B_{eq} (\AA^2) des atomes non-hydrogène, avec les écarts-type

$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \pi^2 \sum_i U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$ où a_i est la constante de la maille directe. La numérotation des atomes de la molécule B est incrémentée du nombre constant 50 par rapport à celle des atomes correspondants de la molécule A.

	x	y	z	B_{eq}
C(1)	-8341 (8)	-1779 (6)	-6577 (1)	4,4 (2)
C(2)	-9511 (8)	-2943 (6)	-6595 (1)	4,9 (2)
C(3)	-11096 (8)	-2514 (6)	-6706 (1)	4,4 (2)
C(4)	-11085 (7)	-1484 (5)	-6926 (1)	3,7 (2)
C(5)	-9784 (7)	-831 (5)	-7008 (1)	3,1 (1)
C(6)	-9894 (6)	173 (5)	-7249 (1)	3,4 (1)
C(7)	-9167 (7)	1477 (5)	-7164 (1)	3,3 (1)
C(8)	-7405 (7)	1287 (5)	-7072 (1)	3,0 (1)
C(9)	-7378 (7)	342 (5)	-6806 (1)	3,1 (1)
C(10)	-8145 (7)	-1041 (5)	-6869 (1)	3,2 (1)
C(11)	-5711 (8)	204 (6)	-6663 (1)	4,9 (2)
C(12)	-4884 (8)	1517 (6)	-6605 (1)	4,8 (2)
C(13)	-4846 (7)	2358 (5)	-6880 (1)	3,6 (1)
C(14)	-6567 (6)	2587 (5)	-6984 (1)	3,0 (1)
C(15)	-6403 (8)	3677 (5)	-7215 (1)	4,5 (2)
C(16)	-4959 (8)	4510 (6)	-7110 (1)	4,3 (2)
C(17)	-4234 (7)	3789 (5)	-6847 (1)	3,6 (2)
C(18)	-3801 (7)	1687 (7)	-7119 (2)	5,2 (2)
C(19)	-7075 (8)	-1867 (6)	-7079 (1)	4,6 (2)
C(20)	-4557 (8)	4426 (6)	-6547 (1)	4,8 (2)
C(21)	-3050 (9)	4173 (7)	-6367 (1)	5,1 (2)
C(22)	-1809 (9)	3966 (6)	-6603 (1)	4,6 (2)
O(3)	-12362 (6)	-2998 (5)	-6623 (1)	6,3 (2)
O(6)	-9099 (5)	-239 (4)	-7513 (1)	4,4 (1)
O(7)	-9313 (5)	2352 (4)	-7413 (1)	4,3 (1)
O(17)	-2492 (5)	3832 (4)	-6866 (1)	4,1 (1)
O(22)	-344 (6)	3905 (5)	-6575 (1)	6,4 (2)
C(51)	-13286 (10)	1254 (7)	-4070 (2)	6,1 (2)
C(52)	-14360 (10)	2486 (8)	-4076 (2)	6,9 (2)
C(53)	-13429 (11)	3650 (8)	-4160 (2)	6,4 (2)
C(54)	-12154 (9)	3431 (6)	-4370 (2)	5,3 (2)
C(55)	-11702 (7)	2248 (5)	-4472 (1)	3,4 (1)
C(56)	-10406 (8)	2182 (6)	-4704 (1)	4,2 (2)
C(57)	-9128 (7)	1166 (6)	-4632 (1)	3,7 (1)
C(58)	-9852 (6)	-163 (5)	-4563 (1)	2,9 (1)
C(59)	-10993 (7)	8 (5)	-4296 (1)	3,3 (1)
C(60)	-12408 (7)	977 (6)	-4356 (1)	4,0 (2)
C(61)	-11596 (8)	-1295 (6)	-4169 (2)	4,7 (2)
C(62)	-10263 (7)	-2306 (6)	-4116 (1)	4,1 (2)
C(63)	-9276 (7)	-2523 (5)	-4389 (1)	3,3 (1)
C(64)	-8579 (7)	-1198 (5)	-4493 (1)	3,0 (1)
C(65)	-7375 (8)	-1600 (6)	-4735 (1)	4,3 (2)
C(66)	-6738 (9)	-2936 (7)	-4631 (1)	5,0 (2)
C(67)	-7717 (7)	-3335 (5)	-4363 (1)	3,5 (1)
C(68)	-10336 (9)	-3145 (6)	-4628 (2)	4,8 (2)
C(69)	-13617 (9)	438 (8)	-4584 (2)	6,0 (2)
C(70)	-6797 (8)	-3205 (5)	-4072 (1)	3,8 (1)
C(71)	-7352 (8)	-4373 (6)	-3889 (1)	4,1 (2)
C(72)	-7900 (8)	-5345 (7)	-4118 (1)	4,3 (2)
O(53)	-13686 (10)	4765 (7)	-4071 (2)	10,1 (2)
O(56)	-11070 (6)	1802 (5)	-4983 (1)	5,7 (1)
O(57)	-8082 (5)	1108 (4)	-4883 (1)	5,0 (1)
O(67)	-8069 (6)	-4748 (4)	-4381 (1)	4,5 (1)
O(72)	-8204 (6)	-6496 (4)	-4088 (1)	5,5 (1)

et $0,4 \text{ e \AA}^{-3}$. Facteurs de diffusion sont ceux de *SHELX*.

Discussion. Le Tableau 1 laisse apparaître une valeur anormalement élevée du facteur de température B de O(53): $10,1 (2) \text{ \AA}^2$ [$6,3 (2) \text{ \AA}^2$ pour O(3)], liée probablement au mode d'affinement (en deux blocs). Chacune des deux matrices de corrélation ne présentent cependant pas d'élément $>0,5$. La comparaison des distances et des angles (Tableau 2) des molécules A et B (Fig. 1) montre des écarts non significatifs pour ces paramètres. Par contre, il y a des différences de l'ordre de 10 fois l'écart-type pour certains angles de torsion: C(10)–C(5)–C(6)–C(7): $-50,9 (5)$ [molécule A] et $-45,5 (6)$ [molécule B]; C(5)–C(6)–C(7)–C(8): $56,8 (5)$ (A) et $51,7 (5)$ (B); C(5)–C(6)–C(7)–O(7): $178,9 (5)$ (A) et $174,0 (5)$ (B); C(9)–C(8)–C(14)–C(13): $57,5 (5)$ (A) et $53,5 (5)$ (B); C(18)–C(13)–C(17)–C(20): $-154,7 (5)$ (A) et $-158,7 (5)$ (B); C(8)–C(14)–C(15)–C(16): $-156,3 (5)$ (A) et $-160,3 (5)$ (B); C(13)–C(17)–O(17)–C(22): $-102,8 (5)$ (A) et $-107,8 (5)$ (B); C(16)–C(17)–O(17)–C(22): $143,1 (5)$ (A) et $138,4 (6)$ (B) et C(21)–C(22)–O(17)–C(17): $-5,9 (5)$ (A) et $-1,7 (6)^\circ$ (B).

Tableau 2. Distances interatomiques (\AA) et angles des liaisons ($^\circ$) avec les écarts-type

	Molécule A	Molécule B	Molécule A	Molécule B	
C(2)–C(1)	1,540(9)	1,544(11)	C(19)–C(10)	1,560(8)	1,553(10)
C(10)–C(1)	1,546(7)	1,524(10)	C(12)–C(11)	1,531(9)	1,536(9)
C(3)–C(2)	1,480(10)	1,470(12)	C(13)–C(12)	1,525(8)	1,513(8)
C(4)–C(3)	1,457(8)	1,451(12)	C(14)–C(13)	1,530(7)	1,549(7)
O(3)–C(3)	1,226(8)	1,230(11)	C(17)–C(13)	1,556(8)	1,547(8)
C(5)–C(4)	1,328(8)	1,349(9)	C(18)–C(13)	1,556(9)	1,544(9)
C(6)–C(5)	1,510(7)	1,517(8)	C(15)–C(14)	1,541(8)	1,549(8)
C(10)–C(5)	1,522(8)	1,522(8)	C(16)–C(15)	1,551(9)	1,541(9)
C(7)–C(6)	1,515(8)	1,523(9)	C(17)–C(16)	1,535(8)	1,529(9)
O(6)–C(6)	1,443(6)	1,447(7)	O(17)–C(17)	1,455(7)	1,476(7)
C(8)–C(7)	1,540(8)	1,519(8)	C(20)–C(17)	1,543(8)	1,541(8)
O(7)–C(7)	1,457(6)	1,443(7)	C(21)–C(20)	1,525(10)	1,530(8)
C(9)–C(8)	1,553(7)	1,560(7)	C(22)–C(21)	1,510(10)	1,514(9)
C(14)–C(8)	1,553(7)	1,531(8)	O(17)–C(22)	1,343(8)	1,356(7)
C(10)–C(9)	1,577(7)	1,564(8)	O(22)–C(22)	1,229(9)	1,211(8)
C(11)–C(9)	1,543(8)	1,537(8)			
C(10)–C(1)–C(2)	113,3(5)	114,5(6)	C(19)–C(10)–C(9)	111,4(4)	112,6(5)
C(3)–C(2)–C(1)	110,8(5)	111,0(7)	C(12)–C(11)–C(9)	113,5(5)	113,9(5)
C(4)–C(3)–C(2)	116,4(6)	115,7(7)	C(13)–C(12)–C(11)	111,2(5)	111,2(5)
O(3)–C(3)–C(2)	123,0(6)	124,9(8)	C(14)–C(13)–C(12)	108,8(5)	109,3(4)
C(5)–C(4)–C(3)	124,4(5)	124,9(6)	C(17)–C(13)–C(12)	117,1(4)	118,2(4)
C(6)–C(5)–C(4)	120,0(5)	118,8(5)	C(17)–C(13)–C(14)	101,2(4)	100,2(4)
C(10)–C(5)–C(4)	122,9(5)	122,3(5)	C(18)–C(13)–C(12)	110,1(5)	109,6(5)
C(7)–C(6)–C(5)	117,1(4)	118,8(5)	C(18)–C(13)–C(14)	112,0(4)	110,7(4)
C(10)–C(6)–C(5)	112,6(4)	112,2(5)	C(18)–C(13)–C(17)	107,4(5)	108,4(5)
O(6)–C(6)–C(5)	112,8(4)	111,0(5)	C(13)–C(14)–C(8)	118,8(4)	114,1(5)
C(6)–C(6)–C(7)	106,8(4)	106,0(5)	C(15)–C(14)–C(8)	118,7(4)	118,9(4)
C(8)–C(7)–C(6)	110,0(4)	112,1(5)	C(15)–C(14)–C(13)	103,9(4)	103,4(4)
O(7)–C(7)–C(6)	107,7(4)	106,2(4)	C(16)–C(15)–C(14)	104,6(5)	103,7(5)
O(7)–C(7)–C(8)	111,8(4)	111,7(4)	C(17)–C(16)–C(15)	106,6(5)	107,5(5)
C(9)–C(8)–C(7)	107,9(4)	107,8(4)	C(16)–C(17)–C(13)	104,2(4)	104,1(5)
C(14)–C(8)–C(7)	113,1(4)	112,7(5)	C(20)–C(17)–C(13)	115,2(5)	116,0(4)
C(14)–C(8)–C(9)	108,9(4)	109,7(4)	C(20)–C(17)–C(16)	115,3(5)	113,9(5)
C(10)–C(9)–C(8)	114,1(4)	113,1(4)	O(17)–C(17)–C(13)	110,4(4)	110,7(5)
C(11)–C(9)–C(8)	113,8(5)	113,5(5)	O(17)–C(17)–C(16)	109,3(4)	108,8(4)
C(1)–C(9)–C(10)	111,2(4)	111,6(5)	O(17)–C(17)–C(20)	102,5(4)	103,4(4)
C(5)–C(10)–C(1)	109,6(5)	109,1(5)	C(21)–C(20)–C(17)	105,5(5)	104,8(5)
C(9)–C(10)–C(1)	108,7(4)	109,2(5)	C(22)–C(21)–C(20)	101,6(5)	102,9(5)
C(9)–C(10)–C(5)	108,3(4)	108,0(5)	O(17)–C(22)–C(21)	111,5(6)	110,5(5)
C(19)–C(10)–C(1)	109,3(4)	109,3(6)	O(22)–C(22)–C(21)	127,9(6)	128,4(6)
C(19)–C(10)–C(5)	109,4(4)	108,5(5)	O(22)–C(22)–O(17)	120,6(6)	121,0(6)
			C(22)–O(17)–C(17)	111,8(4)	111,7(4)

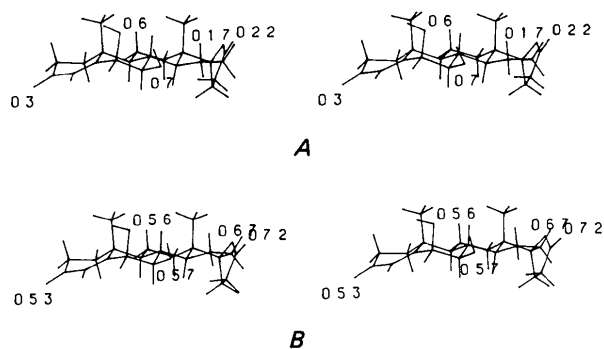


Fig. 1. Vues stéréographiques des molécules *A* et *B*, donnant la numérotation des atomes d'oxygène. Les atomes de carbone sont numérotés suivant la convention habituelle dans les stéroïdes.

L'atome O(6) est en position axiale β par rapport au cycle *B*, tandis que O(7) est en position quasi-équatoriale, ce qui explique les difficultés rencontrées lors de l'analyse par RMN: la conformation du cycle *A* est du type enveloppe. Les paramètres de Cremer & Pople (1975) calculés avec le programme PUCK2 (Luger & Bülow, 1983) sont en effet les suivants: $Q = 0,448$ (6) Å, $\theta = 52,6$ (8) $^\circ$ et $\varphi = 18$ (1) $^\circ$ (molécule *A*) et $Q = 0,447$ (8) Å, $\theta = 54,6$ (10) $^\circ$ et $\varphi = 18$ (1) $^\circ$ (molécule *B*). Le cycle *B* est chaise: $Q = 0,561$ (6) Å, $\theta = 10,9$ (6) $^\circ$ et $\varphi = 162$ (3) $^\circ$ (molécule *A*) et $Q = 0,550$ (6) Å, $\theta = 13,1$ (6) $^\circ$ et $\varphi = 187$ (3) $^\circ$ (molécule *B*). Le cycle *C* a une conformation similaire: $Q = 0,571$ (6) Å, $\theta = 9,8$ (6) $^\circ$ et $\varphi = 266$ (3) $^\circ$ (molécule *A*) et $Q = 0,547$ (6) Å, $\theta =$

$7,3$ (6) $^\circ$ et $\varphi = 246$ (5) $^\circ$ (molécule *B*). Les cycles *D* et *E* sont intermédiaires entre enveloppe et demi-chaise: *D*: $Q = 0,435$ (6) Å et $\varphi = 188,5$ (8) $^\circ$ (molécule *A*) et $Q = 0,454$ (6) Å et $\varphi = 189,1$ (9) $^\circ$ (molécule *B*); *E*: $Q = 0,262$ (6) Å et $\varphi = 26$ (1) $^\circ$ (molécule *A*) et $Q = 0,256$ (6) Å et $\varphi = 33$ (1) $^\circ$ (molécule *B*). La cohésion du cristal est assurée par les liaisons de van der Waals et deux liaisons hydrogène: O(6)[$-2 - x$, $0,5 + y$, $-1,5 - z$]-O(7) = $2,814$ (6) Å et O(56)[$0,5 + x$, $0,5 - y$, $-1 - z$]-O(57) = $2,783$ (6) Å.

Les auteurs remercient M. M. Vermeire pour son assistance technique au niveau des mesures diffractométriques.

Références

- CREMER, D. & POPLE, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354-1358.
 GENARD, P. & PALEM-VLIERS, M. (1981). *Ann. Endocrinol.* **42**, 77.
 GENARD, P., PALEM-VLIERS, M. & ECHAUTE, W. (1977). *Res. Steroids*, **8**, 309-311.
 GENARD, P., PALEM-VLIERS, M., LOMBA-PIGNON, M. R., CHRISTIAENS, L. & DE GRAEVE, J. (1985). *Arch. Int. Physiol. Biochim.* Sous presse.
 LUGER, P. & BÜLOW, R. (1983). *J. Appl. Cryst.* **16**, 431-432.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain-la-Neuve, Belgique.
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351-359.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. de Cambridge, Angleterre.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 1612-1614

1-Bromo-2-naphthaldehyde

BY B. KOPPENHOEFER

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1, Federal Republic of Germany

AND J. W. BATS

Institut für Kristallographie der Universität Frankfurt, Senckenberganlage 30, D-6000 Frankfurt am Main 1, Federal Republic of Germany

(Received 18 February 1986; accepted 28 May 1986)

Abstract. $C_{11}H_7BrO$, $M_r = 235.09$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7.027$ (3), $b = 7.430$ (2), $c = 9.019$ (1) Å, $\alpha = 79.14$ (2), $\beta = 76.93$ (2), $\gamma = 78.32$ (3) $^\circ$, $V = 444.2$ (2) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.758$ (1) g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 45.3$ cm⁻¹, $F(000) = 232$, $T =$

296 K, $R(F) = 0.032$ for 1508 independent observed reflections. The molecule is planar within experimental error, except for the Br atom, which deviates 0.013 (1) Å from the molecular plane. The aldehyde group is involved in a C-H...Br contact with a H...Br

0108-2701/86/111612-03\$01.50

© 1986 International Union of Crystallography