

C(11)–N(12)–C(13)–C(14) = 4,2 (9), N(12)–C(13)–C(14)–C(4) = –55,2 (7), C(13)–C(14)–C(4)–S(5) = 4,5 (7) et C(14)–C(4)–S(5)–C(6) = 61,3 (4)°. Les atomes C(4), C(6), C(11) et C(14) sont plans avec des déviations inférieures à 0,008 (7) Å. N(12) et C(13) dévient de ce plan de façon à peu près symétrique [respectivement 0,775 (7) et 0,797 (7) Å], alors que S(5) en est distant de 0,901 (5) Å. Les cycles benzènes sont plans dans les limites expérimentales et forment entre eux un angle de 104,6 (5)° à comparer avec les valeurs 114,0 (I), 113,7 (II), 117,5 (III) et 115,0° (IV). Les distances entre les centres X1 et X2 de ces cycles sont égales respectivement à 4,697 (6) (clothiapine), 4,520 (I), 4,516 (II), 4,669 (III) et 4,611 Å (IV). Il y a donc diminution significative de l'angle entre les benzènes lorsque le substituant est S; par contre, $d(X1-X2)$ ne dépasse celle de la clozapine (III) que de 0,03 Å. Le Cl atome est légèrement hors du plan du benzène sur lequel il est substitué [$d = -0,077$ (5) Å] tandis que S(5) en est distant de –0,126 (5) Å. S(5) est beaucoup plus proche du plan du second benzène [$d = -0,012$ (4) Å] et N(12) s'en écarte de –0,078 (6) Å. Un paramètre important pour l'activité neuroleptique pourrait être la conformation asymétrique de la molécule caractérisée par les deux distances N(19)–X1 et N(19)–X2 (Fillers & Hawkinson, 1982b). Leurs valeurs sont respectivement 6,098 (6) et 7,729 (6) Å. On obtient de même dans (I): 6,188 et 7,731 Å; (II): 6,196 et 7,737 Å; (III): 5,948 et

7,775 Å et (IV): 5,972 et 7,716 Å. La stabilité du cristal est uniquement assurée par des contacts de van der Waals.

Les auteurs remercient la Société Wander qui leur a fourni gracieusement la clothiapine et M. M. Vermeire pour l'étude préliminaire et les mesures diffractométriques, ainsi que le FNRS pour le crédit alloué.

Références

- COSULICH, D. B. & LOVELL, F. M. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1147–1154.
 DUPONT, L., DIDEBERG, O., LIÉGEOIS, J.-F. & DELARGE, J. (1987). *Acta Cryst.* C43, 716–718.
 FILLERS, J. P. & HAWKINSON, S. W. (1982a). *Acta Cryst.* B38, 1750–1753.
 FILLERS, J. P. & HAWKINSON, S. W. (1982b). *Acta Cryst.* B38, 3041–3045.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, 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. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 351–359.
 PETCHER, T. J. & WEBER, H.-P. (1976). *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2, pp. 1415–1420.
 SHAUS, J. M. & CLEMENS, J. A. (1985). *Annu. Rep. Med. Chem.* 20, 41–50.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.

Acta Cryst. (1987). C43, 722–725

Structure du Dicéoptène- α

PAR M. SBIT, L. DUPONT ET O. DIDEBERG

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

ET C. VILAIN

Département de Chimie, Institut de Chimie B6, Université de Liège au Sart Tilman, B–4000 Liège, Belgique

(Reçu le 2 juillet 1986, accepté le 22 novembre 1986)

Abstract. 2,2'-(2,4-Diphenylcyclobuta-1,3-dicarbonyl)-bis(3-hydroxy-5-methoxy-6,6-dimethyl-2,4-cyclohexadien-1-one), C₃₆H₃₆O₈, $M_r = 596.68$, m.p. = 478–479 K, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 8.4066$ (4), $b = 16.9153$ (8), $c = 11.7557$ (6) Å, $\beta = 108.32$ (4)°, $V = 1587.0$ (6) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.248$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 6.35$ cm⁻¹, $T = 290$ K, $F(000) = 632$, final $R = 0.056$ for 1763 observed reflections. Structure solved by direct methods. The symmetry of the molecule is $\bar{1}$. Successive pairs of

substituents on the cyclobutane ring are *trans*, *cis*, *trans*, *cis*, defining an α -configuration. Three oxygen and one hydrogen are involved in a system of bifurcated inter- and intramolecular hydrogen bonds.

Introduction. Les flavonoïdes qui constituent l'exsudat de fronde de la fougère californienne 'goldback', *Pityrogramma triangularis* (Kaulf.) Maxon, ont été étudiés de façon intensive au cours de ces dernières années (Dietz, Wollenweber, Favre-Bonvin & Smith,

1981). Une publication récente (Wollenweber, Dietz, Shilling, Favre-Bonvin & Smith, 1985) fait état d'un total de plus de vingt flavonoïdes, parmi lesquels dix sont des nouveaux produits naturels. Récemment (Markham, Vilain, Wollenweber, Dietz & Schilling, 1985), a été isolé, à l'état de traces, un constituant inconnu appelé 'isocéroptène' (Fig. 1a). Cette structure fut proposée sur la base de données spectrales (RMN - ^1H et ^{13}C , UV, SM) en relation étroite avec le 'céroptène' (Fig. 1b) qui est le composant principal d'un chimiotype distinct de *P. triangularis* var. *triangularis*. D'autre part, il a été constaté que le traitement photochimique du céroptène conduit à un mélange de plusieurs produits dont le principal est en tous points identique à l'isocéroptène naturel (Vilain, Hubert, Dupont, Markham & Wollenweber, 1987). La présente étude de la substance synthétique montre que sa structure est celle d'un dimère centrosymétrique (Fig. 1c). La formulation de la Fig. 1(a) doit donc être rejetée et il est proposé de remplacer la dénomination isocéroptène, désormais inappropriée, par dicéroptène- α . Le suffixe - α indique la stéréochimie particulière du cyclobutane substitué de la structure selon la nomenclature de Hallas (1965).

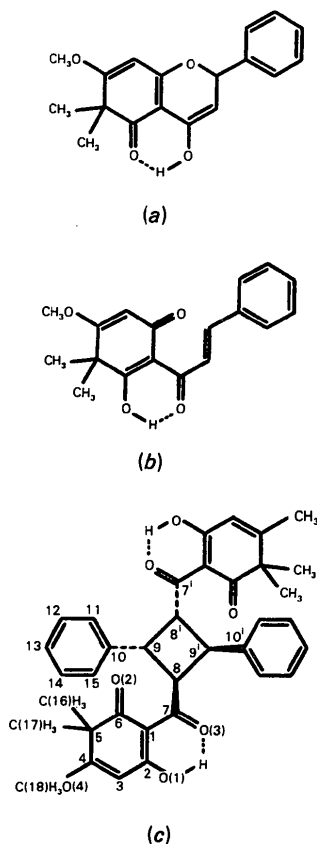


Fig. 1(a) L'isocéroptène. (b) Le céroptène. (c) Le dicéroptène- α avec la numérotation des atomes utilisée dans l'étude structurale.

Partie expérimentale. Cristallisé dans un mélange méthanol-chloroforme. Cristal incolore: $0,6 \times 0,6 \times 0,4$ mm. Paramètres de la maille déterminés à partir de 14 réflexions ($35,4 \leq \theta \leq 40,0^\circ$). Diffractomètre Siemens, 2102 réflexions mesurées, $\theta \leq 55^\circ$, Cu $K\alpha$, monochromatisée au graphite, balayage ω , 1988 réflexions indépendantes, $-8 \leq h \leq 8$, $0 \leq k \leq 17$, $0 \leq l \leq 12$; $R_{\text{int}} = 1,9\%$. Réflexions de référence: $1640 \leq F_o(150) \leq 1684$ et $2702 \leq F_o(133) \leq 2753$. Corrections d'absorption par la méthode empirique de North, Phillips & Mathews (1968): coefficients de transmission compris entre 0,607 et 0,708. Structure déterminée avec le programme MULTAN80 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Affinement basé sur F (matrice entière des équations normales) avec SHELX76 (Sheldrick, 1976). Facteurs de diffusion sont ceux de SHELX76. Facteurs de température anisotropes affinés pour les atomes non-hydrogène; atomes H placés suivant des paramètres géométriques standard, exceptés H[C(3)], H[C(8)], H[C(9)] et H[O(1)] obtenus par Fourier différence. Facteur B global affiné pour les H = $8,5$ (3 \AA^2) excepté celui des méthyles considérés comme des groupes rigides où il vaut $9,1$ (3 \AA^2). Facteur R final = 0,056 pour 1763 réflexions observées [$I > 2,5\sigma(I)$];* $wR = 0,075$ avec $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0,004388F_o^2]$. $\Delta/\sigma \leq 0,6$. Limites des hauteurs de pic dans le Fourier-différence final: $-0,3$ et $0,2 \text{ e \AA}^{-3}$.

Discussion. La molécule (Fig. 2) présente un centre de symétrie coïncidant avec un centre de symétrie cristallographique. Le Tableau 1 reprend les coordonnées d'une moitié de la molécule, les coordonnées de l'autre partie s'obtenant par l'opération de symétrie (i) $2-x$, $-y$, $2-z$. Les distances C(1)-C(6) et C(1)-C(7)

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des coordonnées des atomes H ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43534: 11 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.

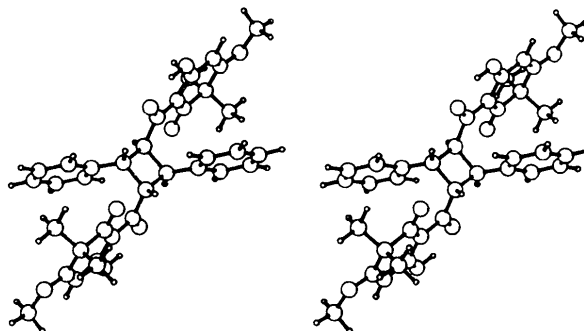


Fig. 2. Vue stéréographique du dicéroptène- α .

(Tableau 2) sont plus courtes (de 0,04 à 0,05 Å) qu'une liaison C(sp²)-C(sp²) normale (Lide, 1962); tandis que C(1)-C(2) est allongée de 0,06 Å par rapport à une liaison double. La distance C(7)-O(3) est voisine de celle observée dans les formes 'zwitterion'. Ceci traduit l'existence d'une délocalisation des charges électroniques dans cette portion de la molécule où apparaît également une liaison hydrogène intramoléculaire non-linéaire O(1)H...O(3) [O(1)-O(3) = 2,445 (2) Å; O-H-O = 130 (2)°]. Ce même H participe aussi à une liaison hydrogène intermoléculaire (*cf.* plus loin). Le cycle benzène est plan (P1) avec un écart maximum égal à 0,016 (6) Å. Le cycle C(1)-C(6) est très aplati (Fig. 2) (plan moyen P2) avec des angles de torsion internes valant respectivement: C(6)-C(1)-C(2)-C(3): 2,8 (3), C(1)-C(2)-C(3)-C(4): -0,5 (3), C(2)-C(3)-C(4)-C(5): -3,6 (3), C(3)-C(4)-C(5)-C(6): 4,8 (3), C(4)-C(5)-C(6)-C(1): -2,4 (3) et C(5)-C(6)-C(1)-C(2): -1,1 (3)°. Les paramètres de Cremer & Pople (1975) calculés avec le programme PUCK2 (Luger & Bülow, 1983) valent respectivement $Q = 0,043$ (3) Å, $\theta = 76$ (3)° et $\varphi = 205$ (4)°; la conformation type la plus proche est la 'croisée' pour laquelle $\theta = 90^\circ$ et $\varphi = 210^\circ$. Les atomes C(8), C(9), C(8ⁱ) et C(9ⁱ) du cyclobutane sont coplanaires (plan P3) par symétrie et forment presque un carré. Les angles de torsion caractérisant la jonction entre les deux demi-molécules ont les valeurs suivantes: C(7)-C(8)-C(9)-C(10) = -119,0 (2)° (configuration *trans*), C(10)-C(9)-C(8ⁱ)-C(7ⁱ) = -1,2 (2)° (*cis*). Le dicéoptène- α est l'un des cinq dimères stéréoisomères théoriquement possibles qui résultent de la cycloaddition (2 + 2) photochimique de molécules de céroptène (Fig.

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

$$B_{eq} = \frac{8}{3}\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

où a_i est la constante de la maille directe.

| | x | y | z | B_{eq} (Å ²) |
|-------|-----------|----------|-----------|----------------------------|
| C(1) | 6803 (3) | 1289 (1) | 8506 (2) | 3,45 (7) |
| C(2) | 5070 (3) | 1308 (2) | 7916 (2) | 4,13 (7) |
| C(3) | 4291 (3) | 1845 (2) | 6963 (2) | 4,73 (8) |
| C(4) | 5200 (3) | 2367 (2) | 6591 (2) | 4,53 (8) |
| C(5) | 7054 (3) | 2467 (2) | 7170 (2) | 4,44 (8) |
| C(6) | 7841 (3) | 1864 (1) | 8168 (2) | 3,90 (7) |
| C(7) | 7456 (3) | 689 (1) | 9402 (2) | 3,65 (7) |
| C(8) | 9291 (3) | 549 (1) | 9963 (2) | 3,50 (7) |
| C(9) | 9808 (3) | -136 (1) | 10877 (2) | 3,56 (7) |
| C(10) | 10830 (3) | 61 (2) | 12136 (2) | 4,29 (8) |
| C(11) | 10479 (4) | -299 (2) | 13085 (3) | 6,04 (10) |
| C(12) | 11505 (7) | -144 (3) | 14269 (3) | 8,09 (15) |
| C(13) | 12818 (8) | 344 (3) | 14494 (4) | 9,51 (18) |
| C(14) | 13172 (6) | 725 (3) | 13578 (4) | 8,70 (15) |
| C(15) | 12188 (4) | 578 (2) | 12393 (3) | 5,91 (10) |
| C(16) | 7416 (4) | 3295 (2) | 7732 (3) | 7,20 (12) |
| C(17) | 7934 (4) | 2362 (3) | 6209 (3) | 7,58 (13) |
| C(18) | 2836 (4) | 2825 (2) | 5010 (3) | 6,48 (10) |
| O(1) | 4045 (2) | 821 (1) | 8203 (2) | 5,86 (7) |
| O(2) | 9361 (2) | 1905 (1) | 8651 (2) | 5,57 (7) |
| O(3) | 6463 (2) | 247 (1) | 9721 (2) | 5,51 (7) |
| O(4) | 4604 (2) | 2868 (1) | 5686 (2) | 6,36 (7) |

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) avec les écarts-type

| | | | |
|------------------|-----------|-------------------------------|-----------|
| C(1)-C(2) | 1,403 (3) | C(8)-C(7) | 1,493 (3) |
| C(6)-C(1) | 1,443 (3) | O(3)-C(7) | 1,262 (3) |
| C(7)-C(1) | 1,442 (3) | C(9)-C(8) | 1,547 (3) |
| C(3)-C(2) | 1,431 (3) | C(9)-C(8 ⁱ) | 1,584 (3) |
| O(1)-C(2) | 1,311 (3) | C(10)-C(9) | 1,497 (3) |
| C(3)-C(4) | 1,329 (4) | C(11)-C(10) | 1,382 (4) |
| C(5)-C(4) | 1,501 (3) | C(15)-C(10) | 1,393 (4) |
| O(4)-C(4) | 1,329 (3) | C(12)-C(11) | 1,413 (6) |
| C(16)-C(5) | 1,538 (4) | C(13)-C(12) | 1,336 (7) |
| C(17)-C(5) | 1,543 (4) | C(14)-C(13) | 1,365 (7) |
| C(6)-C(5) | 1,539 (3) | C(15)-C(14) | 1,401 (5) |
| O(2)-C(6) | 1,226 (3) | O(4)-C(18) | 1,451 (3) |
| | | | |
| C(6)-C(1)-C(2) | 118,2 (2) | C(8)-C(7)-C(1) | 122,5 (2) |
| C(7)-C(1)-C(2) | 118,4 (2) | O(3)-C(7)-C(1) | 119,9 (2) |
| C(7)-C(1)-C(6) | 123,5 (2) | O(3)-C(7)-C(8) | 117,6 (2) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 123,4 (2) | C(9)-C(8)-C(7) | 116,8 (2) |
| O(1)-C(2)-C(1) | 121,5 (2) | C(9)-C(8)-C(7 ⁱ) | 115,1 (2) |
| O(1)-C(2)-C(3) | 115,1 (2) | C(9)-C(8)-C(9) | 90,9 (2) |
| C(4)-C(3)-C(2) | 120,6 (2) | C(10)-C(9)-C(8) | 117,9 (2) |
| C(5)-C(4)-C(3) | 123,3 (2) | C(10)-C(9)-C(8 ⁱ) | 118,5 (2) |
| O(4)-C(4)-C(3) | 125,1 (2) | C(8)-C(9)-C(8 ⁱ) | 89,1 (2) |
| O(4)-C(4)-C(5) | 111,6 (2) | C(11)-C(10)-C(9) | 119,9 (2) |
| C(6)-C(5)-C(4) | 114,0 (2) | C(15)-C(10)-C(9) | 122,1 (2) |
| C(16)-C(5)-C(4) | 109,5 (2) | C(15)-C(10)-C(11) | 118,0 (3) |
| C(16)-C(5)-C(6) | 107,3 (2) | C(12)-C(11)-C(10) | 119,6 (4) |
| C(17)-C(5)-C(4) | 108,9 (2) | C(13)-C(12)-C(11) | 121,4 (4) |
| C(17)-C(5)-C(6) | 107,0 (2) | C(14)-C(13)-C(12) | 120,4 (4) |
| C(17)-C(5)-C(16) | 110,1 (3) | C(15)-C(14)-C(13) | 119,6 (4) |
| C(5)-C(6)-C(1) | 120,3 (2) | C(14)-C(15)-C(10) | 121,0 (3) |
| O(2)-C(6)-C(1) | 122,9 (2) | C(18)-O(4)-C(4) | 118,1 (2) |
| O(2)-C(6)-C(5) | 116,8 (2) | | |

(i) 2-x, -y, 2-z.

2b) se présentant en tête-bêche. Les atomes C(1), C(7), C(8) et O(3) sont coplanaires (plan P4) dans les limites expérimentales. On observe les valeurs suivantes des angles entre normales aux plans: P1-P3: 94,7 (1), P2-P4: 8,3 (1) et P3-P4: 60,7 (1)°. Il y a un contact intermoléculaire inférieur aux sommes des rayons de van der Waals: O(3)-O(3ⁱⁱ) [(ii) 1-x, -y, 2-z] = 2,864 (4) Å. O(3ⁱⁱ) est en fait le troisième oxygène qui, selon, Newton, Jeffrey & Takagi (1979), lorsque les angles O-H-O sont inférieurs à 160°, est souvent inclus dans le système de liaisons hydrogène [auquel participe H(10)] de façon à réaliser une liaison bifurquée d'énergie comparable à celle d'une liaison linéaire. L'angle O(1)-H(10)-O(3ⁱⁱ) vaut 136 (2)° et $d[\text{O}(1)-\text{O}(3^{\text{ii}})] = 3,172$ (2) Å.

Les auteurs remercient M. M. Vermeire pour l'étude préliminaire et les mesures diffractométriques.

Références

- CREMER, D. & POPLE, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354-1358.
 DIETZ, V. H., WOLLENWEBER, E., FAVRE-BONVIN, J. & SMITH, D. M. (1981). *Phytochemistry*, **20**, 1181-1182.
 HALLAS, G. (1965). *Organic Stereochemistry*, p. 157. London: McGraw-Hill.
 LIDE, D. R. (1962). *Tetrahedron*, **17**, 125-134.
 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. & WOOLFSON, 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, Belgique.

MARKHAM, K. R., VILAIN, C., WOLLENWEBER, E., DIETZ, V. H. & SCHILLING, G. (1985). *Z. Naturforsch. Teil C*, **40**, 317–320.

NEWTON, M. D., JEFFREY, G. A. & TAKAGI, S. (1979). *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1997–2002.

NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst. A* **24**, 351–359.

SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.

VILAIN, C., HUBERT, A. J., DUPONT, L., MARKHAM, K. R. & WOLLENWEBER, E. (1987). A paraître.

WOLLENWEBER, E., DIETZ, V. H., SCHILLING, G., FAVRE-BONVIN, J. & SMITH, D. M. (1985). *Phytochemistry*, **24**, 965–971.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 725–728

Structure du Dicéoptène- ϵ

PAR M. SBIT, L. DUPONT ET O. DIDEBERG

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

ET C. VILAIN

Département de Chimie, Institut de Chimie B6, Université de Liège au Sart Tilman, B – 4000 Liège, Belgique

(Reçu le 8 juillet 1986, accepté le 17 novembre 1986)

Abstract. 3,3'-Dihydroxy-5,5'-dimethoxy-6,6,6',6'-tetramethyl-2,2'-(2,4-diphenyl-1,3-cyclobutylenedi-carbonyl)di-2,4-cyclohexadien-1-one, $C_{36}H_{36}O_8$, $M_r = 596.68$, m.p. = 512–513 K, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 10.9435$ (6), $b = 23.2859$ (9), $c = 13.5727$ (7) Å, $\beta = 113.22$ (5)°, $V = 3178.5$ (6) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.246$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 6.34$ cm⁻¹, $F(000) = 1264$, $T = 290$ K, final $R = 0.084$ for 3295 observed reflections. The structure was solved by direct methods. Successive pairs of substituents on the cyclobutane ring are all *trans* defining an ϵ configuration characterized by a pseudo-twofold rotation symmetry. There are two intramolecular hydrogen bonds with O...O distances equal to 2.43 and 2.41 Å. Cohesion of the crystals is the result of van der Waals interactions alone.

Introduction. Le traitement chimique du céroptène a permis d'isoler plusieurs produits dont le constituant majoritaire est le dicéoptène- α (Vilain, Hubert, Dupont, Markham & Wollenweber, 1986) identique à la substance naturelle incorrectement formulée 'isocéoptène' (Markham, Vilain, Wollenweber, Dietz & Schilling, 1985). La structure du dicéoptène- α a été établie par radiocristallographie (Sbit, Dupont, Dideberg & Vilain, 1987). Un des produits mineurs résultant de cette conversion photochimique fournit également des cristaux convenables pour une étude par diffraction des rayons X. La structure obtenue montre qu'il s'agit d'un dimère stéréoisomère du dicéoptène- α , également formé tête-bêche par cycloaddition (2 + 2) photo-

chimique du céroptène et que nous proposons d'appeler dicéoptène- ϵ (Fig. 1); le suffixe - ϵ indique la stéréochimie particulière du cycle carré de la structure selon la nomenclature de Hallas (1965).

Partie expérimentale. Cristallisé dans un mélange méthanol-chloroforme. Cristal incolore: 0,5 × 0,6 × 0,3 mm. Paramètres de la maille déterminés à partir de 15 réflexions ($35,8 \leq \theta \leq 41,5^\circ$). Diffractomètre Siemens, 4233 réflexions mesurées, $\theta \leq 55^\circ$, Cu $K\alpha$, monochromatisée au graphite, balayage ω , 3988

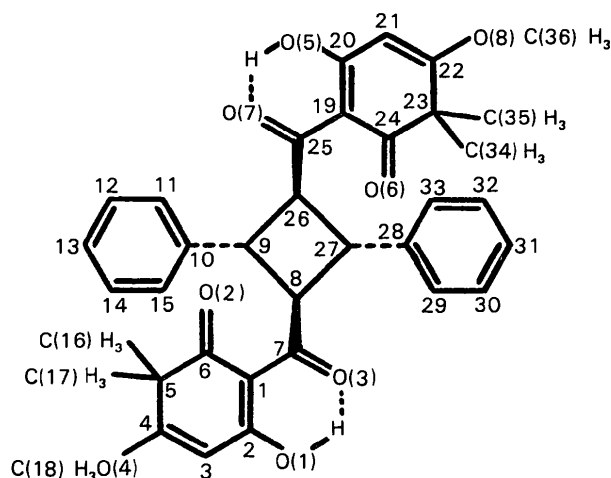


Fig. 1. Le dicéoptène- ϵ avec la numérotation des atomes utilisée dans l'étude structurale.