

(3b) enhances the electron density on the N(1) atom with respect to that of an N atom in (4), the trend in these N—CF₃ bond lengths appears to support the polar interaction model.

Financial support by the Fonds der Chemischen Industrie is gratefully acknowledged.

References

- BÜRGER, H., NIEPEL, H., PAWELKE, G. & OBERHAMMER, H. (1979). *J. Mol. Struct.* **54**, 159–174.
 BÜRGER, H., PAWELKE, G. & OBERHAMMER, H. (1982). *J. Mol. Struct.* **84**, 49–68.
 CAPASSO, S., MATTIA, C. A., MAZZARELLA, L. & ZAGARI, A. (1984). *Int. J. Pept. Protein Res.* **24**, 85–95.
 EDWARDS, S. L., SHERFINSKI, J. S. & MARSH, R. E. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2593–2597.

- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 LUTZ, W. & SUNDERMEYER, W. (1979). *Chem. Ber.* **112**, 2158–2166.
 MAGNUSON, E. (1986). *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 11–16.
 MAKAROV, S. P., YAKUBOVICH, A. YA., FILATOV, A. S., ENGLIN, M. A. & NIKIFOROVA, T. YA. (1968). *Zh. Obshch. Khim.* **38**, 709–715.
 OBERHAMMER, H. (1983). *J. Fluorine Chem.* **23**, 147–162.
 OBERHAMMER, H., GÜNTHER, H., BÜRGER, H., HEYDER, F. & PAWELKE, G. (1982). *J. Phys. Chem.* **86**, 664–670.
 PAWELKE, G., BÜRGER, H., BRAUER, D. J. & WILKE, J. (1987). *J. Fluorine Chem.* **36**, 185–194.
 RANDALL, A. J., SCHWALBE, C. H. & VAUGHAN, K. (1984). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 251–253.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 528–531

Acide Décahydro-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10 Diméthyl-1,4a (Méthylène-1)éthano-7,8a Phénanthrèncarboxylique-1, Acide (–)-Kaurène-16 Oïque-19

PAR CLAUDE BRASSY

Laboratoire de Chimie II, Université de Poitiers, Domaine du Deffend, Mignaloux-Beauvoir, 86800 Saint Julien L'Ars, 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 ECKHARD WOLLENWEBER

Institut für Botanik der Technischen Hochschule, Schnittspahnstrasse 3, 6100 Darmstadt, République Fédérale d'Allemagne

(Reçu le 20 mars 1985, accepté le 27 octobre 1987)

Abstract. Isolated from frond exudate of ferns of the genus *Notholaena* (*N. peninsularis* and *N. pallens*) collected in Mexico, C₂₀H₃₀O₂, *M_r* = 302.5, orthorhombic, *P*2₁2₁2₁, *a* = 24.073 (8), *b* = 23.781 (8), *c* = 12.287 (5) Å, *Z* = 16, *D_x* = 1.142 (2) g cm⁻³, λ(Cu *K*α) = 1.5418 Å, μ = 10.5 cm⁻¹, *F*(000) = 2656, *T* = 293 K, *R* = 0.055 for 5511 unweighted reflections. The four independent molecules have the (–)-kaurene conformation. The structure contains two dimers, each formed by two molecules which are not equivalent and bound by two hydrogen bonds between carboxylic groups.

Introduction. Un diterpène a été isolé récemment comme principal constituant de l'exudat de deux

espèces de fougères tropicales originaires du Mexique, du genre *Notholaena* (*N. peninsularis* et *N. pallens*). Une étude spectroscopique (Wollenweber, Marx, Favre-Bonvin & Brassy, 1983) et une étude radio-cristallographique ont été menées simultanément pour déterminer la nature et la conformation de ce diterpène décelé pour la première fois dans une fougère et dont la formule est:

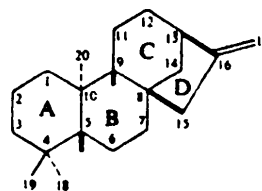


Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) pour les atomes de carbone et d'oxygène et facteurs de température
$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_{i=1}^3 \beta_{ii}/a_i^2.$$

Molécule (I)	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
C(1)	9758 (4)	8367 (3)	2747 (8)	4,4 (3)
C(2)	9781 (4)	8964 (4)	3205 (8)	4,9 (3)
C(3)	9289 (4)	9090 (4)	3915 (8)	4,4 (3)
C(4)	9188 (4)	8661 (3)	4850 (8)	3,6 (3)
C(5)	9187 (3)	8057 (3)	4336 (7)	3,4 (3)
C(6)	9044 (4)	7579 (4)	5116 (8)	4,4 (3)
C(7)	8888 (4)	7055 (4)	4458 (8)	4,9 (3)
C(8)	9360 (4)	6856 (3)	3740 (8)	4,1 (3)
C(9)	9579 (3)	7349 (3)	3022 (6)	3,3 (2)
C(10)	9698 (4)	7915 (3)	3640 (7)	3,4 (3)
C(11)	10054 (4)	7134 (4)	2255 (8)	4,7 (3)
C(12)	10450 (4)	6712 (5)	2740 (10)	5,7 (4)
C(13)	10153 (5)	6265 (4)	3453 (10)	5,8 (4)
C(14)	9833 (4)	6560 (4)	4360 (9)	4,9 (3)
C(15)	9182 (5)	6360 (4)	2992 (8)	4,8 (3)
C(16)	9693 (4)	6015 (4)	2817 (8)	4,9 (3)
C(17)	9712 (5)	5548 (4)	2202 (10)	6,7 (4)
C(18)	8619 (4)	8791 (4)	5335 (9)	5,2 (3)
C(19)	9603 (4)	8758 (4)	5755 (7)	4,0 (3)
C(20)	10244 (3)	7907 (4)	4295 (8)	3,9 (3)
O(21)	9560 (3)	8396 (3)	6560 (5)	5,5 (2)
O(22)	9917 (3)	9148 (3)	5788 (5)	5,1 (2)
Molécule (II)				
C(1)	2535 (4)	7324 (3)	2187 (8)	4,5 (3)
C(2)	2708 (4)	7876 (4)	1665 (8)	5,2 (3)
C(3)	3323 (4)	7861 (4)	1322 (9)	5,2 (4)
C(4)	3443 (4)	7356 (4)	595 (8)	4,4 (3)
C(5)	3271 (4)	6803 (3)	1160 (7)	3,7 (3)
C(6)	3463 (4)	6258 (3)	652 (7)	4,1 (3)
C(7)	3376 (4)	5775 (3)	1438 (8)	4,3 (3)
C(8)	2766 (3)	5701 (3)	1752 (8)	3,7 (3)
C(9)	2513 (3)	6261 (3)	2157 (6)	3,4 (2)
C(10)	2635 (3)	6799 (3)	1463 (7)	3,5 (3)
C(11)	1889 (4)	6189 (4)	2448 (7)	4,2 (3)
C(12)	1563 (4)	5785 (4)	1714 (8)	4,6 (3)
C(13)	1887 (4)	5254 (4)	1433 (8)	4,5 (3)
C(14)	2412 (4)	5432 (3)	819 (7)	4,0 (3)
C(15)	2692 (4)	5251 (3)	2632 (7)	4,3 (3)
C(16)	2128 (4)	5005 (3)	2471 (6)	4,6 (3)
C(17)	1875 (5)	4633 (5)	3090 (10)	7,8 (5)
C(18)	4113 (4)	7344 (4)	448 (9)	5,2 (3)
C(19)	3244 (4)	7441 (4)	-556 (8)	4,3 (3)
C(20)	2268 (3)	6834 (4)	443 (7)	3,7 (3)
O(21)	3350 (3)	7024 (3)	-1223 (5)	4,9 (2)
O(22)	2996 (3)	7861 (2)	-834 (5)	5,3 (2)
Molécule (III)				
C(1)	8437 (3)	1056 (3)	8989 (6)	3,8 (2)
C(2)	7888 (4)	1230 (4)	9419 (7)	4,6 (3)
C(3)	7891 (4)	1848 (4)	9813 (7)	4,9 (3)
C(4)	8093 (4)	2266 (4)	8951 (8)	3,9 (3)
C(5)	8671 (3)	2051 (3)	8487 (7)	3,4 (3)
C(6)	8959 (4)	2443 (3)	7657 (8)	4,2 (3)
C(7)	9556 (4)	2255 (4)	7547 (8)	4,4 (3)
C(8)	9609 (3)	1660 (3)	7121 (7)	3,8 (3)
C(9)	9261 (4)	1251 (3)	7796 (6)	3,4 (3)
C(10)	8681 (3)	1426 (3)	8051 (6)	3,5 (3)
C(11)	9331 (4)	635 (3)	7381 (7)	4,6 (3)
C(12)	9354 (4)	579 (4)	6117 (8)	5,4 (4)
C(13)	9740 (4)	1037 (4)	5623 (8)	5,3 (3)
C(14)	9490 (4)	1611 (4)	5883 (7)	4,5 (3)
C(15)	10230 (4)	1462 (4)	7132 (8)	4,6 (3)
C(16)	10304 (4)	1048 (4)	6212 (8)	5,3 (3)
C(17)	10737 (3)	761 (3)	5964 (6)	7,0 (4)
C(18)	8188 (4)	2837 (4)	9547 (8)	5,4 (3)
C(19)	7648 (4)	2361 (3)	8109 (7)	4,3 (3)
C(20)	8251 (3)	1365 (3)	7086 (6)	3,6 (2)
O(21)	7774 (3)	2748 (2)	7365 (5)	5,3 (2)
O(22)	7200 (2)	2131 (3)	8107 (5)	4,9 (2)
Molécule (IV)				
C(1)	11596 (4)	-1191 (4)	10098 (9)	6,2 (3)
C(2)	11061 (5)	-1516 (4)	10098 (9)	6,7 (4)
C(3)	10573 (5)	-1159 (5)	10335 (8)	6,4 (4)
C(4)	10526 (4)	-654 (4)	9537 (8)	4,7 (3)
C(5)	11088 (4)	-323 (4)	9533 (7)	4,1 (3)

Tableau 1 (suite)

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
C(6)	11098 (4)	221 (4)	8906 (8)	5,0 (3)
C(7)	11589 (4)	568 (4)	9269 (9)	5,5 (3)
C(8)	12149 (4)	285 (4)	9115 (8)	5,0 (3)
C(9)	12123 (4)	-324 (4)	9593 (8)	4,7 (3)
C(10)	11612 (4)	-689 (4)	9318 (8)	4,4 (3)
C(11)	12691 (4)	-617 (4)	9479 (11)	6,5 (4)
C(12)	12998 (5)	-506 (5)	8430 (12)	8,8 (5)
C(13)	12965 (5)	101 (5)	8077 (11)	8,2 (5)
C(14)	12353 (5)	271 (5)	7930 (9)	6,7 (4)
C(15)	12618 (4)	615 (4)	9651 (10)	6,6 (4)
C(16)	13136 (6)	496 (5)	8956 (12)	8,4 (5)
C(17)	13638 (5)	658 (5)	9241 (15)	12,1 (6)
C(18)	10043 (4)	-265 (5)	9935 (9)	6,8 (4)
C(19)	10340 (4)	-855 (4)	8413 (8)	4,7 (3)
C(20)	11605 (4)	-924 (4)	8153 (8)	4,8 (3)
O(21)	10348 (3)	-492 (3)	7645 (5)	5,5 (2)
O(22)	10133 (3)	-1329 (3)	8294 (5)	6,1 (3)

Partie expérimentale. Cristaux incolores extraits de *N. peninsularis*, $F = 440\text{--}447\text{ K}$, $0,3 \times 0,3 \times 0,3\text{ mm}$. Paramètres cristallins obtenus sur diffractomètre Philips PW 1100 avec 25 réflexions, $22 < \omega < 31^\circ$. Mesure des intensités par 'flying stepscan' avec pas de $0,02^\circ \theta$, $2\theta \leq 156^\circ$ ($h = 0\text{--}28$, $k = 0\text{--}30$, $l = 0\text{--}12$). Réflexions de référence 006, 953 et 375, variations respectives d'intensité $\pm 0,5$, $\pm 0,8$, $\pm 0,8\%$. 7244 réflexions indépendantes mesurées. Correction de Lorentz-polarisation. Normalisation des E à l'aide du sous-programme *NORTO* (Mornon, Delettré & Lepicard, 1979). Structure résolue par méthode de multisololution (*MULTAN77*: Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). Affinement des facteurs de structure par moindres carrés et en matrice complète à l'aide du programme *AFFINE*: version modifiée de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) sur facteur d'échelle, position et agitation thermique isotrope puis anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène. Atomes d'hydrogène placés par série-différence, position et agitation thermique isotrope affinées. $R = 0,055$ pour 5511 réflexions telles que $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$, $\sin\theta/\lambda \leq 0,635\text{ Å}^{-1}$, $|F_o(\text{relatifs})| > 4$, $w = 1$. $\Delta\rho = \pm 0,3\text{ e Å}^{-3}$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,4$. Facteurs de diffusion atomique de *International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Calculs de contacts intermoléculaires à l'aide du programme *CANDIDE* (Bally & Surcouf, 1976). Calculs de superposition des molécules, projection d'une molécule à l'aide du programme *VISU* (Surcouf, 1982). Projection stéréoscopique à l'aide du programme *ORTEPII* (Johnson, 1976).

Discussion. Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1 et les principales distances interatomiques et principaux angles dans le Tableau 2.*

* Les listes des facteurs de structure, des distances et angles intramoléculaires, des angles de torsion, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44515: 49 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 Fig. 1 montre la molécule et la numérotation atomique utilisée, et la Fig. 2 une projection stéréoscopique de la maille.

La superposition des quatre molécules cristallographiquement indépendantes montre que celles-ci ont des conformations très voisines. La position du méthyle 20 par rapport au cycle *D* [C(8)C(15)-C(16)C(13)C(14)] donne un squelette de type kaurane

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) et principaux angles (°)

	(I)	(II)	(III)	(IV)
C(1)-C(2)	1,527 (23)	1,519 (22)	1,484 (20)	1,503 (25)
C(1)-C(10)	1,544 (21)	1,552 (21)	1,565 (19)	1,531 (23)
C(2)-C(3)	1,502 (23)	1,538 (24)	1,547 (21)	1,478 (26)
C(3)-C(4)	1,557 (21)	1,524 (23)	1,534 (21)	1,555 (24)
C(4)-C(5)	1,568 (20)	1,545 (21)	1,590 (20)	1,565 (22)
C(4)-C(18)	1,527 (22)	1,624 (22)	1,558 (23)	1,564 (24)
C(4)-C(19)	1,511 (21)	1,506 (22)	1,505 (21)	1,529 (22)
C(5)-C(6)	1,527 (21)	1,510 (20)	1,545 (20)	1,508 (21)
C(5)-C(10)	1,535 (20)	1,574 (19)	1,578 (19)	1,555 (21)
C(6)-C(7)	1,530 (23)	1,516 (21)	1,511 (21)	1,507 (23)
C(7)-C(8)	1,515 (22)	1,529 (21)	1,516 (20)	1,518 (23)
C(8)-C(9)	1,559 (20)	1,548 (20)	1,528 (19)	1,565 (23)
C(8)-C(14)	1,539 (23)	1,563 (20)	1,552 (21)	1,538 (25)
C(8)-C(15)	1,555 (23)	1,531 (21)	1,567 (21)	1,524 (25)
C(9)-C(10)	1,572 (19)	1,565 (19)	1,490 (19)	1,541 (22)
C(9)-C(11)	1,567 (21)	1,553 (20)	1,560 (20)	1,541 (25)
C(10)-C(20)	1,542 (20)	1,537 (19)	1,582 (19)	1,537 (22)
C(11)-C(12)	1,506 (25)	1,534 (22)	1,559 (23)	1,508 (30)
C(12)-C(13)	1,551 (27)	1,526 (22)	1,554 (24)	1,508 (31)
C(13)-C(14)	1,526 (25)	1,532 (21)	1,525 (23)	1,537 (29)
C(13)-C(16)	1,480 (25)	1,521 (21)	1,540 (24)	1,492 (31)
C(15)-C(16)	1,494 (24)	1,492 (21)	1,511 (23)	1,538 (30)
C(16)-C(17)	1,345 (26)	1,317 (25)	1,281 (20)	1,316 (34)
C(19)-O(21)	1,315 (19)	1,313 (18)	1,333 (18)	1,278 (19)
C(19)-O(22)	1,198 (19)	1,213 (19)	1,211 (18)	1,241 (19)
<C-H>	0,98 (10)	0,97 (9)	0,98 (9)	0,94 (9)
C(2)-C(1)-C(10)	113 (2)	114 (3)	116 (2)	115 (3)
C(1)-C(2)-C(3)	112 (3)	111 (3)	112 (2)	113 (3)
C(2)-C(3)-C(4)	115 (3)	111 (3)	114 (2)	112 (3)
C(3)-C(4)-C(5)	108 (2)	111 (2)	108 (2)	109 (2)
C(3)-C(4)-C(18)	107 (2)	105 (2)	107 (2)	108 (3)
C(3)-C(4)-C(19)	110 (2)	113 (3)	110 (2)	110 (3)
C(5)-C(4)-C(18)	110 (2)	108 (2)	109 (2)	110 (2)
C(5)-C(4)-C(19)	116 (2)	117 (3)	115 (2)	114 (3)
C(18)-C(4)-C(19)	106 (2)	102 (2)	107 (2)	104 (2)
C(4)-C(5)-C(6)	115 (2)	118 (2)	116 (2)	117 (3)
C(4)-C(5)-C(10)	115 (2)	112 (2)	116 (2)	115 (2)
C(6)-C(5)-C(10)	111 (2)	113 (2)	110 (2)	112 (2)
C(5)-C(6)-C(7)	109 (2)	110 (2)	108 (2)	109 (2)
C(6)-C(7)-C(8)	112 (3)	112 (2)	113 (2)	115 (3)
C(7)-C(8)-C(9)	110 (2)	111 (2)	111 (2)	109 (2)
C(7)-C(8)-C(14)	114 (3)	113 (2)	113 (2)	114 (3)
C(7)-C(8)-C(15)	112 (3)	112 (2)	111 (2)	112 (3)
C(9)-C(8)-C(14)	112 (2)	112 (2)	112 (2)	110 (3)
C(9)-C(8)-C(15)	109 (2)	109 (2)	109 (2)	110 (3)
C(14)-C(8)-C(15)	99 (2)	100 (2)	99 (2)	100 (2)
C(8)-C(9)-C(10)	116 (2)	117 (2)	117 (2)	118 (3)
C(8)-C(9)-C(11)	110 (2)	111 (2)	111 (2)	110 (3)
C(10)-C(9)-C(11)	116 (2)	113 (2)	116 (2)	116 (3)
C(1)-C(10)-C(5)	108 (2)	106 (2)	106 (2)	108 (2)
C(1)-C(10)-C(9)	106 (2)	108 (2)	110 (2)	109 (2)
C(1)-C(10)-C(20)	107 (2)	110 (2)	105 (2)	107 (2)
C(5)-C(10)-C(9)	108 (2)	108 (2)	110 (2)	107 (2)
C(5)-C(10)-C(20)	113 (2)	111 (2)	109 (2)	111 (2)
C(9)-C(10)-C(20)	113 (2)	112 (2)	115 (2)	115 (3)
C(9)-C(11)-C(12)	116 (3)	115 (2)	114 (2)	116 (3)
C(11)-C(12)-C(13)	113 (3)	113 (3)	111 (3)	113 (4)
C(12)-C(13)-C(14)	109 (3)	108 (2)	108 (3)	110 (3)
C(12)-C(13)-C(16)	109 (3)	109 (2)	111 (3)	112 (4)
C(14)-C(13)-C(16)	101 (3)	102 (2)	104 (2)	101 (3)
C(8)-C(14)-C(13)	103 (2)	102 (2)	101 (2)	102 (3)
C(8)-C(15)-C(16)	106 (2)	107 (2)	107 (2)	105 (3)
C(13)-C(16)-C(15)	109 (3)	108 (2)	105 (2)	107 (3)
C(13)-C(16)-C(17)	127 (4)	125 (3)	127 (3)	129 (5)
C(15)-C(16)-C(17)	124 (3)	127 (3)	128 (3)	123 (5)
C(4)-C(19)-O(21)	114 (3)	115 (3)	114 (2)	117 (3)
C(4)-C(19)-O(22)	124 (3)	122 (3)	125 (3)	120 (3)
O(21)-C(19)-O(22)	122 (3)	123 (3)	121 (3)	122 (3)

et non phyllocladane. La présence d'une double liaison *exo* en 16-17 et non *endo* en 15-16 et du carboxyle en 19 montre que les molécules sont celles de l'acide (-)-kaurène-16 oïque-19. Les longueurs des liaisons sont normales. En ce qui concerne les angles de valence, on peut remarquer que ceux à l'intérieur du cycle *D*, de sommet C(8), C(13) et C(14) ont des valeurs voisines de 100°, parfois inférieures comme C(14)-C(8)-C(15). Les molécules sont associées deux par deux par leur groupement carboxyle. Dans cette association, les distances et les angles des liaisons hydrogène prennent pour valeur:

O(21I ⁱ)...O(22IV ⁱⁱ)	2,621 (12) Å
HO(21I ⁱ)...O(22IV ⁱⁱ)	1,82 (4) Å
O(21I ⁱ)-HO(21I ⁱ)...O(22IV ⁱⁱ)	176 (7)°
O(22I ⁱ)...O(21IV ⁱⁱ)	2,649 (12) Å
O(22I ⁱ)...HO(21IV ⁱⁱ)	1,80 (5) Å
O(22I ⁱ)...HO(21IV ⁱⁱ)-O(21IV ⁱⁱ)	171 (7)°
O(21II ⁱ)...O(22III ⁱⁱⁱ)	2,677 (11) Å
HO(21II ⁱ)...O(22III ⁱⁱⁱ)	1,81 (4) Å
O(21II ⁱ)-HO(21II ⁱ)...O(22III ⁱⁱⁱ)	170 (7)°
O(22II ⁱ)...O(21III ⁱⁱⁱ)	2,654 (11) Å
O(22II ⁱ)...HO(21III ⁱⁱⁱ)	1,78 (4) Å
O(22II ⁱ)...HO(21III ⁱⁱⁱ)-O(21III ⁱⁱⁱ)	171 (7)°

Les molécules sont numérotées à l'aide des chiffres romains, les codes de symétrie étant: (i) *x*, *y*, *z*; (ii) *x*, 1 + *y*, *z*; (iii) 1 - *x*, ½ + *y*, ½ - *z*.

Les acides carboxyliques cristallisent généralement sous forme de dimères, mais très souvent les molécules associées sont équivalentes par opération de symétrie. Un exemple est celui du ptérokaurene L2 (Murakami, Tanaka, Iida & Iitaka, 1981) où malgré la présence de deux molécules indépendantes, les dimères sont formés

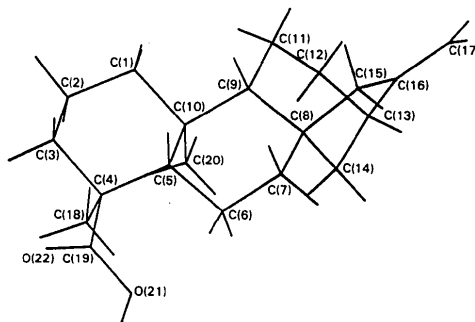


Fig. 1. Projection de la molécule (I) sur le plan des atomes C(1), C(2), C(10) et désignation des atomes de cette molécule.

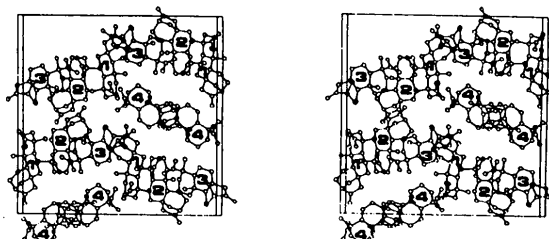


Fig. 2. Projection stéréoscopique de la maille selon l'axe *c*.

par deux molécules homologues par un axe binaire. Dans notre exemple, les associations se font par deux molécules non équivalentes par symétrie.

Références

- BALLY, R. & SURCOUF, E. (1976). Communication privée.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, E.-U.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Tome III. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, E.-U.
- 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.
- MORNON, J. P., DELETTRE, J. & LEPICARD, G. (1979). Communication privée.
- MURAKAMI, T., TANAKA, N., IIDA, H. & IITAKA, Y. (1981). *Chem. Pharm. Bull.* **29**(3), 773–778.
- SURCOUF, E. (1982). Thèse Doctorat Es Sciences Physiques, Univ. de Paris VI.
- WOLLENWEBER, E., MARX, D., FAVRE-BONVIN, J. & BRASSY, C. (1983). *Z. Naturforsch. Teil C*, **38**, 146–47.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 531–533

Structure of 3 α ,12 α -Diacetoxycholan-24-oic Acid Methyl Ester

BY SLOBODANKA STANKOVIĆ

Institute of Physics, Faculty of Sciences, 21000 Novi Sad, I. Djuricica 4, Yugoslavia

GYULA ARGAY AND ALAJOS KÁLMÁN

Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Science, Budapest-114, PO Box 17, H-1525 Hungary

AND DUSAN A. MILJKOVIĆ, KSENJA KUHAJDA AND JOVAN T. HRANISAVLJEVIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Sciences, 21000 Novi Sad, V. Vlahovića 2, Yugoslavia

(Received 1 August 1987; accepted 29 October 1987)

Abstract. C₂₉H₄₆O₆, $M_r = 490.68$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 6.702$ (1), $b = 15.257$ (3), $c = 27.893$ (3) Å, $V = 2852$ (1) Å³, $Z = 4$, D_m (floatation) = 1.137, $D_x = 1.143$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54184$ Å, $\mu = 0.63$ mm⁻¹, $F(000) = 1072$, $T = 293$ (1) K, $R = 0.089$ for 2176 unique observed reflections. The six-membered *A*, *B* and *C* rings are in chair conformations and the five-membered *D* ring exhibits a transition form between envelope and half-chair conformations. The long side chain at C(17) is in a β -equatorial position and exhibits a zigzag structure.

Introduction. During the acetylation of deoxycholic acid under strongly acidic conditions, besides the expected 3 α ,12 α -diacetoxycholanic acid (obtained in ca 80% yield), the formation of a less-polar component (in ca 20% yield) lacking the free carboxyl group was also observed. Chemical reasoning and spectral data could not identify the unknown by-product unambiguously. This prompted us to determine its structure by X-ray diffraction. It turned out that the unexpected by-product was deoxycholic acid methyl ester. The mechanism of formation of this compound in an acid-catalyzed acetylation reaction is not yet clear and

its further careful investigation is in progress. In this work the detailed X-ray determination of the molecular structure of the title compound is described.

Experimental. A crystal 0.15 × 0.32 × 0.45 mm was mounted on an Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer. Cell constants were determined by least squares from the setting angles of 25 reflections with $35 \leq \theta \leq 45^\circ$. Systematic absences $h00: h = 2n + 1$, $0k0: k = 2n + 1$, $00l: l = 2n + 1$. Intensities were measured with graphite-monochromated Cu *K* α radiation. Scan range $0.017 \leq \sin\theta/\lambda \leq 0.631$ Å⁻¹, ω - 2θ scan, h 0 to 8, k 0 to 19, l 0 to 35. Three standard reflections ($\bar{1}14$, $\bar{1}06$, $\bar{1}\bar{1}\bar{6}$) were measured every hour and remained constant throughout the measurement. Of 3420 independent reflections, 2176 with $I > 2.5\sigma(I)$ were considered as observed and used for calculation. Data were corrected for Lorentz and polarization effects but not for absorption.

The phase problem was solved with the *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) program. However, the straightforward application of the program for 248 $E \geq 1.9$ values failed to give a solution. An increased number of carefully selected *E* values