

- BARRERA, E., BARRIOS, H. & WALLS, F. (1980). *Rev. Soc. Quím. Méx.* **24**, 161–163.
- BARRIOS, H., SALAZAR, I., DÍAZ, E., WALLS, F. & JOSEPH-NATHAN, P. (1986). *Rev. Latinoam. Quím.* **16**, 163–166.
- CREMER, D. & POPE, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- SHELDRIK, G. M. (1985). *SHELXTL5. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany.
- SORIANO-GARCÍA, M., WALLS, F., YUSTE, F., SÁNCHEZ-OBREGÓN, R., ORTÍZ, B., DÍAZ, E., TOSCANO, R. A. & BARRIOS, H. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 1439–1440.
- STORK, G. & CLARK, F. H. JR (1961). *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3114–3125.

Acta Cryst. (1990). **C46**, 1863–1866

Structures du *N*-Diméthylaminoéthyl Méthoxy-4 Pyridinesulfonamide-3 et du *N*-[(Ethyl-1 pyrrolidinyl-2) méthyl] Pyridinesulfonamide-3

PAR L. DUPONT ET O. DIDEBERG

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

ET J. F. LIÉGEOIS ET J. DELARGE

Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, Institut de Pharmacie F1, Université de Liège, rue Fusch 3-5, B-4000 Liège, Belgique

(Reçu le 6 septembre 1989, accepté le 21 décembre 1989)

Abstract. (I) *N*-(Diméthylaminoéthyl)-4-méthoxy pyridine-3-sulfonamide, $C_{10}H_{17}N_3O_3S$, $M_r = 259.33$, m.p. = 351 K, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 7.158$ (1), $b = 25.714$ (7), $c = 7.479$ (1) Å, $\beta = 107.85$ (1)°, $V = 1310.2$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.314$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 21.71$ cm⁻¹, $F(000) = 552$, $T = 290$ K, final $R = 0.060$ for 1489 reflections measured with $F_o > 0$. (II) *N*-[(1-Ethyl-2-pyrrolidinyl)méthyl] pyridine-3-sulfonamide, $C_{12}H_{19}N_3O_2S$, $M_r = 269.37$, m.p. = 343 K, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 9.557$ (1), $b = 14.767$ (1), $c = 10.471$ (1) Å, $\beta = 105.08$ (1)°, $V = 1426.9$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.253$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 19.60$ cm⁻¹, $F(000) = 576$, $T = 290$ K, final $R = 0.068$ for 1641 reflections measured with $F_o > 0$. Conformational differences between the two molecules are discussed. The cohesion of the crystals is the result of van der Waals contacts and NH...N hydrogen bonds with $N \cdots N = 2.971$ (6) (I) and 3.015 (6) Å (II).

Introduction. Dans un article précédent, a été publiée la structure d'un analogue hétérocyclique sulfonamidé des orthopramides classiques (Sbit, Dupont, Dideberg, Liégeois & Delarge, 1988) [Fig. 1c, molécule (III)]. Dans ces derniers, la nature de la chaîne latérale azotée peut varier dans certaines limites sans altérer profondément la disposition spatiale et l'activité pharmacologique (Cesario, Pascard, El Moukhtari & Jung, 1981; Bass & Robie, 1984;

Collin, Norberg, Evrard, Durant, Tollenaere & Moereels, 1988; De Paulis, Kumar, Johansson, Råmsby, Hall, Sällemark, Ångeby-Möller & Ögren, 1986). Il semble établi que l'orientation de cette chaîne aminée est largement conditionnée par la présence d'une liaison hydrogène entre l'oxygène du groupement méthoxylé et l'azote de la fonction amide qui détermine la formation d'une nouvelle structure pseudocyclique (Furaya, Iwanami, Takenata & Sasada, 1982; Van de Waterbeemd & Testa, 1981, 1983). L'objet de ce travail est l'étude de deux autres composés hétérocycliques, l'un (I) (Fig. 1a) voisin du premier dérivé examiné (III), l'autre (II) (Fig. 1b) fortement différent puis qu'il ne possède plus de groupement méthoxylé et que l'azote basique est inclu dans une *N*-éthyl-pyrrolidine. Les travaux réalisés jusqu'à présent sur les dérivés sulfonamidés sont rares et, mis à part un travail très récent (Collin, Vercauteren, Evrard & Durant, 1989) ne s'intéressent pas à la formation éventuelle du pseudocycle évoqué plus haut (Boudet-Dalbin, Durand, Adam, Moreau & Foussart-Blanpin, 1986; Boudet-Dalbin, Grassy, Adam & Moreau, 1986).

Partie expérimentale. (I) Cristallisé dans le méthanol. Cristal incolore: 0,7 × 0,1 × 0,2 mm. Paramètres de la maille déterminés à partir de 38 réflexions ($18,6 \leq \theta \leq 33,2^\circ$). Diffractomètre Siemens, 1856 réflexions mesurées, $3 \leq \theta \leq 55^\circ$, Cu $K\alpha$, monochro-

matée au graphite, balayage ω , 1644 réflexions indépendantes ($-7 \leq h \leq 7$, $0 \leq k \leq 27$, $0 \leq l \leq 7$). $R_{\text{int}} = 0,041$. Deux réflexions de référence: $838 \leq F_o(112) \leq 896$ et $849 \leq F_o(\bar{1}\bar{1}2) \leq 921$. Corrections d'absorption par la méthode semi-empirique de North, Phillips & Mathews (1968). Facteurs de transmission minimum et maximum: 0,43 et 0,68. Structure déterminée par méthode directe avec *SHELXS86* (Sheldrick, 1986). Affinement sur F avec *SHELX76* (Sheldrick, 1976). H placés suivant une géométrie standard, excepté H(N₂) fixé par Fourier-différence. Facteur de température B global affiné pour les atomes H = 7,8 (6) Å², excepté ceux des méthyles où B affiné = 10,1 (7) Å². Facteur R final = 0,060* pour 1489 réflexions mesurées ayant $F_o > 0$. Pondération unitaire. Δ/σ paramètres finals < 0,06. Fourier-différence: valeurs finales comprises entre -0,4 et 0,2 e Å⁻³. Facteurs de diffusion sont ceux de *SHELX76*.

(II) Cristallisé dans le méthanol. Cristal incolore: $0,9 \times 0,7 \times 0,2$ mm. Paramètres de la maille

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des équations des plans moyens 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 52887: 12 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

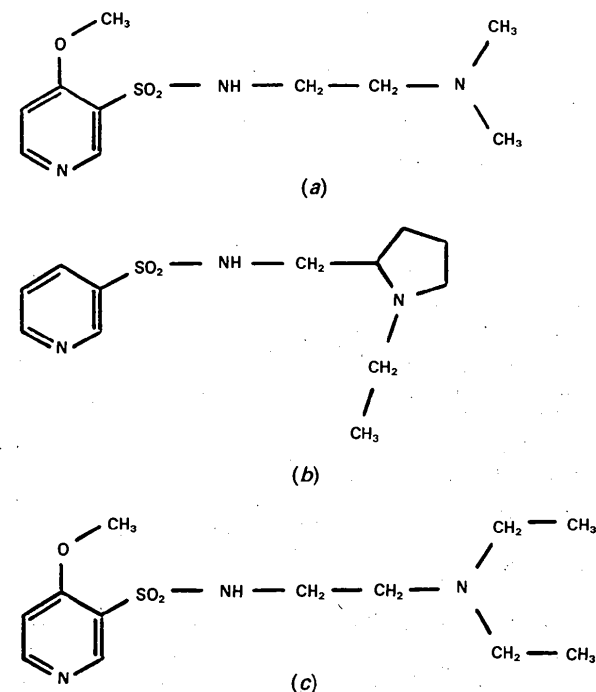


Fig. 1. (a) Composé (I). (b) Composé (II). (c) Composé (III) (Sbit *et al.*, 1988).

déterminés à partir de 43 réflexions ($18,9 \leq \theta \leq 30,1^\circ$), 3471 réflexions mesurées, $3 \leq \theta \leq 55^\circ$, Cu $K\alpha$, balayage ω , 1782 réflexions indépendantes ($-10 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 15$, $0 \leq l \leq 11$). $R_{\text{int}} = 0,050$. Corrections d'absorption: facteurs de transmission minimum et maximum: 0,23 et 0,50. Tous les H placés suivant géométrie standard. B des H égaux respectivement aux B_{eq} des atomes qui les portent. $R = 0,068$ et $wR = 0,081$ pour 1641 réflexions mesurées ayant $F_o > 0$ [$w = 1/\sigma^2(F_o) + 0,000044(F_o^2)$]. $\Delta/\sigma < 0,07$ sauf pour C(11) et C(12) (< 0,2). $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,5$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,4$ e Å⁻³.

Les coordonnées atomiques des atomes non-hydrogène et les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1. La Fig. 2 montre une vue en perspective de deux molécules avec la numérotation atomique.

Discussion. Les distances et les angles interatomiques (Tableau 2) sont conformes aux valeurs attendues. On observe que l'écart angulaire entre S(1)—C(5)—C(1) et S(1)—C(5)—C(4) ($\sim 4^\circ$) dans (I) et aussi dans (III) se réduit à moins de 1° dans (II) où le groupement —OCH₃ est absent. Les distances et les angles dans (II) faisant intervenir les atomes C(8) à C(12) sont très imprécis à cause de l'agitation thermique élevée (facteurs B élevés pour ces atomes). Ceci doit être mis en relation avec la valeur basse du point de fusion de (II). La difficulté de trouver des monocristaux de bonne qualité pour les mesures et la valeur finale relativement élevée du facteur R en fin d'affinement en sont également la conséquence. La configuration de N(3) est tétraédrique: N(3) est distant du plan formé par les trois atomes auxquels il est lié de 0,444 (4) et 0,419 (5) Å dans (I) et (II) respectivement. Les cycles pyridine sont plans: écart maximum 0,007 (5) (I) et 0,011 (5) Å (II), O(3) est distant du cycle de 0,022 (3) Å (I). Pour S(1), on calcule les distances hors plan respectives suivantes: -0,049 (1) (I) et -0,036 (1) Å (II). Les conformations des trois molécules le long des liaisons comprises entre C(5) et C(7) peuvent être comparées à partir des valeurs des angles de torsion $\varphi_1 = \text{C}(1) - \text{C}(5) - \text{S}(1) - \text{N}(2)$, $\varphi_2 = \text{C}(5) - \text{S}(1) - \text{N}(2) - \text{C}(6)$, $\varphi_3 = \text{S}(1) - \text{N}(2) - \text{C}(6) - \text{C}(7)$ et $\varphi_4 = \text{N}(2) - \text{C}(6) - \text{C}(7) - \text{N}(3)$. Si φ_1 est pris arbitrairement positif, on a respectivement dans (I), (II) et (III) les valeurs suivantes: $\varphi_1 = 61,1$ (4), 78,7 (3) et 66,4 (2), $\varphi_2 = 69,9$ (3), 69,3 (3) et 74,3 (2), $\varphi_3 = -125,6$ (5), -178,2 (5) et 91,5 (2), $\varphi_4 = 65,7$ (5), 52,9 (6) et 71,8 (2)°. C'est donc au niveau de φ_3 que se manifestent essentiellement les différences de conformation entre (I), (II) et (III). Par ailleurs, la présence dans (I) et (III) de —OCH₃ stabilise l'orientation du groupement SO₂, avec chaque fois l'un des deux oxygènes pratiquement dans le plan de la pyridine ($\varphi_1 \sim 60^\circ$). Il en résulte les distances respectives N(2)⋯O-

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) des atomes non-hydrogène et les B_{eq} , avec les écarts-type
$$B_{eq} = (8\pi^2/3) \sum_i \sum_j U_i a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B_{eq} (\AA^2)
(I)				
C(1)	1215 (6)	4349 (2)	10497 (6)	3,5 (1)
C(2)	225 (8)	4414 (2)	11816 (7)	4,5 (2)
C(3)	-1643 (8)	4216 (3)	11405 (9)	5,6 (2)
C(4)	-1598 (7)	3895 (2)	8601 (7)	4,4 (2)
C(5)	280 (6)	4080 (2)	8871 (6)	3,3 (1)
C(6)	3117 (9)	3060 (2)	8596 (8)	5,4 (2)
C(7)	4212 (9)	2954 (2)	10608 (8)	5,8 (2)
C(8)	1731 (10)	2983 (3)	12185 (10)	7,2 (3)
C(9)	4929 (12)	3314 (3)	13718 (9)	8,0 (3)
C(10)	4041 (9)	4800 (2)	12424 (8)	5,6 (2)
N(1)	-2575 (6)	3961 (2)	9842 (7)	5,7 (2)
N(2)	3326 (5)	3605 (2)	8058 (5)	4,2 (1)
N(3)	3432 (7)	3238 (2)	11906 (6)	4,9 (1)
O(1)	2082 (5)	4436 (1)	6573 (5)	5,3 (1)
O(2)	40 (5)	3642 (2)	5734 (4)	5,3 (1)
O(3)	3030 (5)	4529 (1)	10702 (4)	4,1 (1)
S(1)	1418 (2)	3951 (1)	7120 (2)	3,9 (1)
(II)				
C(1)	3482 (5)	2813 (3)	7577 (4)	5,1 (1)
C(2)	2854 (5)	3633 (3)	7151 (5)	5,6 (2)
C(3)	2102 (5)	3734 (3)	5848 (5)	5,6 (2)
C(4)	2550 (5)	2270 (3)	5394 (4)	5,2 (1)
C(5)	3309 (4)	2110 (3)	6684 (4)	3,9 (1)
C(6)	6187 (5)	1191 (4)	6034 (5)	6,5 (2)
C(7)	7817 (7)	1275 (6)	6302 (7)	9,2 (3)
C(8)	8696 (10)	422 (6)	7023 (11)	12,4 (4)
C(9)	9634 (16)	721 (10)	8232 (13)	16,8 (6)
C(10)	9774 (9)	1834 (11)	7896 (11)	16,7 (6)
C(11)	8242 (16)	2842 (7)	6339 (11)	17,0 (7)
C(12)	8656 (15)	3551 (9)	7075 (13)	17,2 (7)
N(1)	1952 (4)	3068 (3)	4959 (4)	6,1 (1)
N(2)	5738 (4)	1101 (2)	7267 (4)	4,9 (1)
N(3)	8421 (5)	1946 (4)	7185 (5)	7,8 (2)
O(1)	3393 (3)	413 (3)	6163 (3)	6,0 (1)
O(2)	3922 (4)	822 (2)	8500 (3)	5,9 (1)
S(1)	4050 (1)	1034 (1)	7193 (1)	4,6 (1)

Tableau 2. Distances (\AA) et angles de valence ($^\circ$), avec les écarts-type

(I)			
C(2)—C(1)	1,390 (6)	N(2)—C(6)	1,478 (7)
C(5)—C(1)	1,381 (6)	N(3)—C(7)	1,455 (7)
O(3)—C(1)	1,342 (5)	N(3)—C(8)	1,452 (7)
C(3)—C(2)	1,375 (7)	N(3)—C(9)	1,460 (7)
C(5)—C(4)	1,381 (6)	O(3)—C(10)	1,447 (6)
N(1)—C(4)	1,333 (6)	S(1)—N(2)	1,599 (4)
N(1)—C(3)	1,327 (7)	S(1)—O(1)	1,439 (4)
S(1)—C(5)	1,773 (4)	S(1)—O(2)	1,432 (3)
C(7)—C(6)	1,493 (8)		
C(5)—C(1)—C(2)	118,1 (4)	S(1)—N(2)—C(6)	120,1 (3)
O(3)—C(1)—C(2)	124,3 (4)	C(8)—N(3)—C(7)	112,3 (5)
O(3)—C(1)—C(5)	117,7 (4)	C(9)—N(3)—C(7)	111,3 (5)
C(3)—C(2)—C(1)	118,0 (5)	C(9)—N(3)—C(8)	109,7 (5)
N(1)—C(3)—C(2)	124,8 (5)	C(10)—O(3)—C(1)	118,0 (4)
N(1)—C(4)—C(5)	123,3 (5)	N(2)—S(1)—C(5)	107,7 (2)
C(4)—C(5)—C(1)	119,3 (4)	O(1)—S(1)—C(5)	108,3 (2)
S(1)—C(5)—C(1)	122,4 (3)	O(1)—S(1)—N(2)	107,2 (2)
S(1)—C(5)—C(4)	118,3 (4)	O(2)—S(1)—C(5)	105,5 (2)
N(2)—C(6)—C(7)	112,4 (5)	O(2)—S(1)—N(2)	108,4 (2)
N(3)—C(7)—C(6)	113,0 (5)	O(2)—S(1)—O(1)	119,3 (2)
C(4)—N(1)—C(3)	116,6 (5)		
(II)			
C(2)—C(1)	1,374 (6)	N(3)—C(7)	1,376 (6)
C(5)—C(1)	1,378 (6)	C(9)—C(8)	1,418 (12)
C(3)—C(2)	1,375 (7)	C(10)—C(9)	1,692 (18)
C(5)—C(4)	1,376 (6)	N(3)—C(10)	1,324 (10)
N(1)—C(4)	1,337 (6)	C(12)—C(11)	1,300 (13)
N(1)—C(3)	1,335 (6)	N(3)—C(11)	1,576 (11)
S(1)—C(5)	1,765 (4)	S(1)—N(2)	1,597 (4)
C(7)—C(6)	1,514 (8)	S(1)—O(1)	1,431 (3)
N(2)—C(6)	1,469 (6)	S(1)—O(2)	1,423 (3)
C(8)—C(7)	1,591 (10)		
C(5)—C(1)—C(2)	118,6 (4)	N(3)—C(10)—C(9)	96,9 (8)
C(3)—C(2)—C(1)	119,3 (4)	N(3)—C(11)—C(12)	111,8 (11)
N(1)—C(3)—C(2)	123,1 (4)	C(4)—N(1)—C(3)	116,8 (4)
N(1)—C(4)—C(5)	123,7 (4)	S(1)—N(2)—C(6)	119,0 (3)
C(4)—C(5)—C(1)	118,4 (4)	C(10)—N(3)—C(7)	117,7 (7)
S(1)—C(5)—C(1)	120,3 (3)	C(11)—N(3)—C(7)	105,2 (7)
S(1)—C(5)—C(4)	121,2 (3)	C(11)—N(3)—C(10)	111,6 (9)
N(2)—C(6)—C(7)	111,5 (4)	N(2)—S(1)—C(5)	106,2 (2)
C(8)—C(7)—C(6)	114,4 (6)	O(1)—S(1)—C(5)	106,6 (2)
N(3)—C(7)—C(6)	114,6 (5)	O(1)—S(1)—N(2)	108,4 (2)
N(3)—C(7)—C(8)	100,0 (6)	O(2)—S(1)—C(5)	107,2 (2)
C(9)—C(8)—C(7)	108,1 (8)	O(2)—S(1)—N(2)	107,5 (2)
C(10)—C(9)—C(8)	100,5 (10)	O(2)—S(1)—O(1)	119,6 (2)

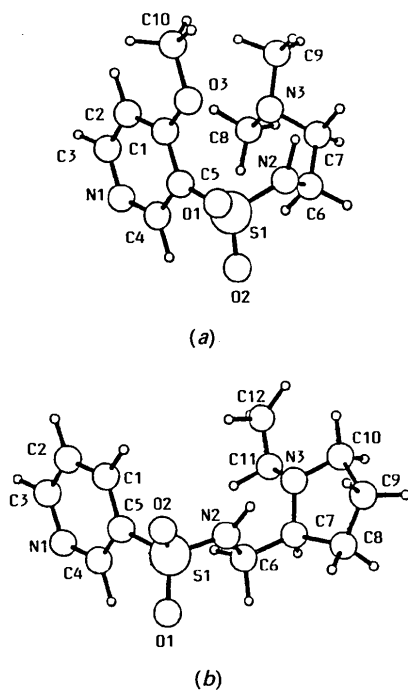


Fig. 2. Vue en perspective des molécules avec la numérotation des atomes. (a) Molécule (I) et (b) molécule (II).

(méthoxy) 3,139 (5) (I) et 3,212 (4) (III), $O(\text{SO}_2) \cdots O(\text{méthoxy})$ 2,961 (4) (I) $[O(1) \cdots O(3)]$ et 2,931 (3) \AA (III) $[O(2) \cdots O(3)]$. Ces distances $N \cdots O$ et $O \cdots O$ correspondent approximativement à la somme de leurs rayons de van der Waals [$r_O = 1,54$, $r_N = 1,60$ \AA (Nyburg & Faerman, 1985)].

Le noyau aromatique et le groupement azoté situé en bout de chaîne sont souvent considérés dans ce type de molécule comme des centres actifs potentiels. Leur disposition spatiale relative peut être décrite par deux paramètres géométriques: les distances d_1 , centre de la pyridine-N(3), et d_2 , plan pyridinique-N(3). Les valeurs de ces distances calculées respectivement dans (I), (II) et (III) sont les suivantes: $d_1 = 3,681$ (5), $5,491$ (5) et $6,798$ (4), $d_2 = 3,216$ (5), $4,241$ (5) et $3,158$ (4) \AA . Ceci met bien en évidence, également, les différences de conformation entre les trois molécules, ces dernières étant de plus en plus étendues lorsqu'on passe de (I) à (III).

La cohésion des cristaux (I) et (II) est assurée par des contacts de van der Waals et par une liaison

hydrogène N(1)⋯HN(2) dont les caractéristiques sont les suivantes: (I) N(2)⋯N(1ⁱ)[(i) 1 + x, y, z] 2,971 (6), N(2)—H(20) 1,17 (4), N(1ⁱ)⋯H(20) 1,83 (5) Å, N(1ⁱ)⋯H(20)—N(2) 164 (1)^o; (II) N(2)⋯N(1ⁱ)[(i) $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} + z$] 3,015 (6), N(2)—H(20) 1,08 (5), N(1ⁱ)⋯H(20) 2,17 (5) Å, N(1ⁱ)⋯H(20)—N(2) 132 (1)^o.

Il faut souligner ici une omission dans l'article de Sbit *et al.* (1988): dans (III), il y a également une liaison hydrogène N(1)⋯HN(2) caractérisée par N(2)⋯N(1ⁱ)[(i) x, 1 + y, z] 2,971 (3), N(2)—H 0,98 (2), N(1ⁱ)⋯H 2,06 (2) Å et N(1ⁱ)⋯H—N(2) 154 (1) Å.

Les auteurs remercient M. M. Vermeire pour les mesures diffractométriques et le Fonds National de la Recherche Scientifique pour le crédit allowé.

Références

- BASS, A. S. & ROBIE, N. W. (1984). *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **229**, 67–71.
BOUDET-DALBIN, R., DURAND, S., ADAM, Y., MOREAU, R. C. & FOUSSART-BLANPIN, O. (1986). *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.* **21**, 131–137.

- BOUDET-DALBIN, R., GRASSY, G., ADAM, Y. & MOREAU, R. C. (1986). *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.* **21**, 205–212.
CESARIO, M., PASCARD, C., EL MOUKHTARI, M. & JUNG, L. (1981). *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.* **16**, 13–17.
COLLIN, S., NORBERG, B., EVRARD, G., DURANT, F., TOLLENAERE, J. P. & MOERBEELS, H. (1988). *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.* **23**, 69–76.
COLLIN, S., VERCAUTEREN, D. P., EVRARD, G. & DURANT, F. (1989). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 407–412.
DE PAULIS, T., KUMAR, Y., JOHANSSON, L., RÅMSBY, S., HALL, H., SÄLLEMARK, M., ÅNGEBY-MÖLLER, K. & ÖGREN, S. O. (1986). *J. Med. Chem.* **29**, 61–69.
FURAYA, T., IWANAMI, S., TAKENATA, A. & SASADA, Y. (1982). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 2321–2326.
NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
NYBURG, S. C. & FAERMAN, C. H. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 274–279.
SBIT, M., DUPONT, L., DIDEBERG, O., LIÉGEOIS, J. F. & DELARGE, J. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 907–909.
SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Programme pour la solution des structures cristallines. Univ. de Göttingen, République Fédérale d'Allemagne.
VAN DE WATERBEEMD, H. & TESTA, B. (1981). *Helv. Chim. Acta*, **64**, 2183–2188.
VAN DE WATERBEEMD, H. & TESTA, B. (1983). *J. Med. Chem.* **26**, 203–207.

Acta Cryst. (1990). **C46**, 1866–1869

Structure of Naringin Hexahemihydrate

BY GUANG-ZHU JIN, SATOSHI FUJII AND KEN-ICHI TOMITA

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Osaka University, 1-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565, Japan

(Received 17 November 1989; accepted 11 December 1989)

Abstract. 7-[[2-O-(6-Deoxy- α -L-mannopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl]oxy]-2,3-dihydro-5-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-4H-1-benzopyran-4-one hexahemihydrate, C₂₇H₃₂O₁₄·6·5H₂O, *M*_r = 697·66, monoclinic, *C*2, *a* = 22·394 (8), *b* = 7·350 (1), *c* = 20·354 (7) Å, β = 94·84 (4)^o, *V* = 3337 (2) Å³, *Z* = 4, *D*_m = 1·389 (2), *D*_x = 1·389 Mg m⁻³, λ (Cu *K* α) = 1·54178 Å, μ = 0·996 mm⁻¹, *F*(000) = 1484, *T* = 283 K, final *R* = 0·064 for 2725 observed reflections. The skeleton of the 4-hydroxyphenylbenzopyranone group is nearly planar, the dihedral angle between the hydroxyphenyl plane and the benzene ring of the benzopyranone being 11·3 (3)^o. The pyranone ring adopts a flattened 1,2-diplanar conformation. In the benzopyranone ring, an intramolecular hydrogen bond is formed between the carbonyl group and the hydroxyl group. A widely spread stacking interaction is found between two roughly planar 4-hydroxyphenylbenzopyranone groups which are related by

a twofold screw symmetry with about 3·68 Å separation.

Introduction. As one of the natural flavonoids, naringin is widely distributed among plants. This compound can be used for the maintenance of normal blood-vessel conditions by decreasing capillary permeability and fragility. Furthermore, it exhibits some biological activities, such as inhibitory action for aldose reductase (Varma & Kinoshita, 1976). In order to clarify its conformation and structure–function relationships, we carried out an X-ray structure determination and the structure is compared with those of the related compounds having a similar flavanone skeleton.

Experimental. Naringin purchased from Ishizu Seiyaku Co. Ltd, crystallized from aqueous methanol solution, density by flotation in xylene–chloroform