

Détermination par les Rayons X de la Structure Moléculaire du Pollinastanol

PAR A. DUCRUIX ET C. PASCARD-BILLY

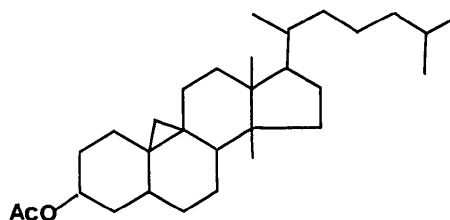
Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190-Gif/Yvette, France

(Reçu le 9 avril 1975, accepté le 13 mai 1975)

The crystal structure of pollinastanol acetate has been determined by X-ray analysis. The crystals are monoclinic, space group $P2_1$, with two molecules per asymmetric unit. Lattice constants are: $a=13.22$, $b=7.65$, $c=27.79$ Å, $\beta=97.5^\circ$. The structure was solved by direct methods. Refinement to $R=0.13$ showed the side-chains of the second molecule to be disordered. The molecule proved to be the acetate of 14α -methyl- $9\beta,19$ -cyclo- 5α -cholestan- 3β -ol.

Introduction

Le pollinastanol est un intermédiaire possible dans la synthèse, par les plantes, du cholestérol à partir du cycloarténol. Le squelette stéroïdique possède un cyclopropane fixé en 9,10. Isolé pour la première fois à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (Hügel, Barbier & Lederer, 1964), la formule suivante lui était attribuée au cours de différentes études (Devys, Alcaïde & Barbier, 1969):



La position du groupe méthyle supplémentaire en C(14) et la stéréochimie de la molécule n'étant pas prouvées, il a été décidé d'en faire une étude structurale aux rayons X.

Les cristaux de pollinastanol étant impropres à l'examen cristallographique, l'étude s'est faite sur l'acétate de pollinastanol. Des résultats préliminaires ont été publiés (Ducruix, Pascard-Billy, Devys, Barbier & Lederer, 1973).

Partie expérimentale

Données cristallines

Formule brute $C_{32}H_{50}O_2$, masse moléculaire 442, système cristallin monoclinique, groupe spatial $P2_1$, $a=13,223$ (8), $b=7,651$ (5), $c=27,792$ (9) Å, $\beta=97,49$ (0,5)°, $V=2787,5$ Å³, $D_x=1,054$ g cm⁻³, $Z=4$, radiation utilisée Cu $K\alpha$, $\lambda=1,5418$, dimensions du cristal $0,30 \times 0,30 \times 0,05$ mm, nombre de réflexions indépendantes 4341.

Enregistrement des intensités

Les cristaux se présentent sous forme de larges paillettes extrêmement fines superposées. Il a été très difficile de tailler ces cristaux très fragiles, et le

seul cristal convenable, et d'un volume diffractant suffisant, portait encore deux petits parasites.

Les intensités ont été enregistrées sur un diffractomètre à quatre cercles Philips, équipé d'un monochromateur au graphite. La vitesse de balayage était de $0,10^\circ$ s⁻¹, la largeur de balayage variant de $1,4$ à $1,75^\circ$. L'enregistrement s'est fait à θ constant jusqu'à $2\theta=60^\circ$, et suivant $\theta-2\theta$ jusqu'à $2\theta=120^\circ$. Sur un total de 4341 réflexions enregistrées, 3153 intensités supérieures à 2σ ont été conservées.

Détermination de la structure

Il y a deux molécules d'acétate de pollinastanol par unité asymétrique, soit 64 atomes dont il faut déterminer les coordonnées. La structure a été résolue par addition symbolique pondérée et l'emploi de la fonction des phases (Riche, 1973).

Les relations Σ_1 indiquent que la phase de la réflexion 206 est égale à π , avec une probabilité de 0,998. Une première origine et des symboles ont été choisis en sélectionnant des facteurs de structure normalisés ayant de nombreuses relations fortes. La fonction des phases correspondante ne présentait pas de grande résolution. On a donc utilisé l'origine choisie par le programme *CONVERGE* (partie du programme *MULTAN*, de Germain, Main & Woolfson, 1971). La phase 206 a été ajoutée, ainsi que six symboles, dont un d'équateur:

h	k	l	E		
6	0	3	2,443	0	} origine et énantiomorphe
7	4	7	3,903	0	
7	3	11	4,166	$\pi/4$	
-2	0	6	3,300	π	} relation Σ_1
-2	0	4	3,555	a	
-1	1	3	4,900	b	
-1	1	4	2,549	c	
0	3	8	2,021	d	
6	3	13	1,969	e	
6	3	10	1,845	f	

La fonction des phases a permis de classer six maximums correspondant à l'ensemble des valeurs les plus

probables pour les symboles choisis. La carte E , correspondant au quatrième maximum, a donné un ensemble cohérent de 16 pics.

Par recyclage, on a obtenu successivement, 25, 33, 41 puis 54 atomes. Une série de Fourier, calculée avec les

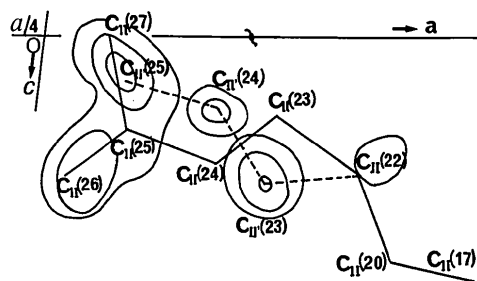


Fig. 1. Série différence totale composite, représentée au niveau de la chaîne de la deuxième molécule. Les contours sont dessinés tous les 0,2 e, à partir de 0,5 e. En pointillés, la deuxième orientation.

facteurs de structure observés, a montré les 64 atomes des deux molécules.

Affinement

Les coordonnées atomiques ont été affinées par moindres carrés en utilisant une version modifiée de ORFLS (Busing, Martin & Levy, 1962) et en donnant à chacun des atomes un facteur de température isotrope. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont extraits des tables de Doyle & Turner (1968), pour les atomes de carbone et d'oxygène, et des valeurs de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène. Le facteur R est alors égal à 0,19. A ce stade, les oxygènes des groupes acétate des deux molécules, et les carbones composant la chaîne latérale de la deuxième molécule, ont un coefficient d'agitation thermique isotrope atteignant 16 Å². Considérant l'hypothèse d'un désordre, on a calculé une série différence. Celle-ci a montré, outre 48 atomes d'hydrogène, l'existence, pour la deuxième molécule

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs de température isotrope (Å²)

Le facteur d'occupation des atomes C(23), C(24), et C(25) de la deuxième molécule est de 0,5 dans les deux orientations (II et II'). Celui des atomes C(30) et O(32) est de 0,67 dans la première orientation (molécule II), et de 0,33 dans la deuxième (II').

Molécule I	x	y	z	B	Molécule II	x	y	z	B
C(1)	8480 (10)	9988 (16)	4063 (5)	7,0	C(1)	11974 (8)	1367 (15)	3125 (4)	4,8
C(2)	9637 (11)	9783 (20)	4191 (5)	7,9	C(2)	12423 (10)	1243 (17)	3652 (5)	6,1
C(3)	9943 (7)	7999 (21)	4416 (4)	5,7	C(3)	13084 (8)	2772 (21)	3849 (4)	6,7
C(4)	9545 (9)	6627 (18)	4089 (4)	6,1	C(4)	12480 (8)	4541 (15)	3719 (4)	4,5
C(5)	8392 (9)	6843 (17)	3971 (4)	5,0	C(5)	12113 (8)	4623 (14)	3186 (4)	4,2
C(6)	7869 (9)	5279 (17)	3705 (4)	5,8	C(6)	11643 (9)	6362 (17)	3024 (5)	6,7
C(7)	6753 (9)	5577 (17)	3584 (4)	6,1	C(7)	11155 (8)	6355 (15)	2472 (4)	4,9
C(8)	6570 (7)	7017 (14)	3189 (4)	3,6	C(8)	10234 (8)	5173 (15)	2418 (4)	3,9
C(9)	7151 (8)	8744 (19)	3355 (4)	5,6	C(9)	10462 (8)	3260 (16)	2627 (4)	4,7
C(10)	8123 (9)	8515 (18)	3726 (4)	5,3	C(10)	11387 (8)	3061 (17)	3020 (4)	4,6
C(11)	6545 (10)	10383 (16)	3341 (5)	7,1	C(11)	10209 (8)	1683 (15)	2298 (4)	5,1
C(12)	5705 (8)	10620 (16)	2929 (5)	6,1	C(12)	9217 (9)	1798 (16)	1926 (4)	5,3
C(13)	5423 (7)	8929 (14)	2634 (4)	4,0	C(13)	8755 (8)	3695 (15)	1879 (4)	4,8
C(14)	5451 (7)	7414 (14)	3003 (4)	4,3	C(14)	9711 (8)	5067 (14)	1922 (4)	4,8
C(15)	4962 (7)	5867 (15)	2686 (4)	4,8	C(15)	9098 (8)	6793 (16)	1756 (4)	6,2
C(16)	4139 (8)	6769 (16)	2326 (4)	4,9	C(16)	8186 (9)	6225 (17)	1378 (4)	5,9
C(17)	4258 (8)	8787 (16)	2374 (4)	4,7	C(17)	8116 (7)	4211 (16)	1390 (3)	4,5
C(18)	6138 (7)	8639 (18)	2235 (3)	5,7	C(18)	8073 (7)	3978 (16)	2305 (3)	4,9
C(19)	4788 (7)	7756 (17)	3430 (3)	5,8	C(19)	10445 (7)	4646 (14)	1519 (3)	4,5
C(20)	3945 (8)	9833 (16)	1910 (4)	4,5	C(20)	7028 (8)	3394 (22)	1263 (5)	7,8
C(21)	4112 (9)	11847 (15)	1972 (4)	6,4	C(21)	6997 (10)	1314 (18)	1272 (5)	7,7
C(22)	2838 (8)	9332 (16)	1730 (4)	5,3	C(22)	6521 (9)	4154 (23)	741 (5)	10,5
C(23)	2422 (8)	10092 (16)	1227 (4)	5,4	C(23)	5500 (10)	3540 (10)	500 (10)	6,0
C(24)	1359 (8)	9590 (17)	1050 (4)	5,6	C(24)	4730 (10)	4630 (10)	770 (10)	6,0
C(25)	868 (11)	10285 (19)	549 (5)	7,6	C(25)	3640 (10)	4160 (10)	530 (10)	10,0
C(26)	1497 (11)	9774 (25)	142 (4)	11,3	C(26)	3020 (10)	5150 (10)	800 (10)	10,0
C(27)	-256 (9)	9851 (21)	453 (4)	8,2	C(27)	3340 (10)	4260 (10)	0 (10)	10,0
C(28)	8226 (8)	8721 (19)	3218 (4)	7,2	C(28)	10321 (7)	3032 (14)	3168 (3)	5,0
C(29)	11701 (18)	8141 (34)	4838 (5)	13,7	C(29)	14150 (10)	3080 (27)	4591 (5)	8,0
C(30)	12827 (8)	8008 (21)	4837 (5)	7,8	C(30)	14200 (10)	2420 (10)	5120 (10)	8,0
O(31)	11089 (6)	7866 (16)	4469 (3)	8,9	O(31)	13314 (5)	2630 (13)	4369 (3)	6,8
O(32)	11359 (9)	8948 (26)	5131 (4)	17,4	O(32)	14660 (10)	4120 (10)	4390 (10)	8,0
					Molécule II'				
					C(23)	5300 (10)	3920 (20)	780 (5)	6,0
					C(24)	4670 (10)	5250 (20)	440 (5)	6,0
					C(25)	3530 (10)	4760 (20)	220 (5)	10,0
					C(30)	14300 (10)	3000 (20)	5100 (5)	8,0
					O(32)	14890 (10)	2800 (20)	4320 (5)	8,0

(voir Fig. 1), d'une deuxième disposition de la chaîne carbonée [hauteur des pics observés: 1 e; par comparaison, la hauteur du carbone C(22) est de 3,4 e]. Les deux conformations de la chaîne semblent adoptées également par la deuxième molécule. Cependant, malgré des séries différence successives, il a été impossible d'attribuer aux carbones C(26) et C(27) une

autre localisation, par suite de la superposition des deux orientations du trièdre C(25)-C(26)-C(27).

L'absence de résidu à l'emplacement du groupe CO-CH₃ de la première molécule laisse penser que ce groupement est fortement agité. L'existence de pics résiduels de 1,2 e au voisinage du groupe CO-CH₃ de la molécule II indique que ce groupe adopte deux

Tableau 2. Coefficients d'anisotropie thermique ($\times 10^4$) des atomes non soumis au désordre, exprimés sous la forme: $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$

Molécule I	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	97 (12)	164 (30)	32 (3)	-24 (16)	-18 (5)	13 (8)
C(2)	135 (15)	273 (43)	24 (3)	-36 (21)	-9 (5)	-19 (9)
C(3)	44 (8)	370 (40)	18 (2)	-9 (17)	6 (3)	19 (9)
C(4)	59 (10)	321 (38)	21 (2)	-21 (17)	-4 (4)	-32 (8)
C(5)	80 (10)	176 (30)	18 (2)	67 (15)	6 (4)	-6 (7)
C(6)	90 (11)	182 (28)	21 (2)	23 (16)	-6 (4)	-6 (8)
C(7)	76 (10)	191 (31)	27 (3)	12 (15)	-7 (4)	-11 (8)
C(8)	55 (8)	116 (24)	15 (2)	0 (12)	9 (3)	-15 (6)
C(9)	70 (10)	361 (41)	11 (2)	-30 (18)	-3 (3)	15 (8)
C(10)	82 (10)	215 (33)	17 (2)	-54 (16)	0 (4)	-3 (8)
C(11)	121 (14)	102 (28)	30 (3)	-15 (16)	-33 (5)	9 (8)
C(12)	63 (9)	127 (30)	34 (3)	-46 (13)	-12 (4)	8 (8)
C(13)	45 (7)	117 (25)	19 (2)	2 (12)	-8 (3)	-3 (7)
C(14)	42 (7)	139 (25)	21 (2)	33 (11)	-4 (3)	15 (6)
C(15)	50 (8)	161 (27)	22 (2)	1 (13)	-5 (3)	-6 (7)
C(16)	57 (8)	209 (29)	19 (2)	-39 (13)	-2 (3)	-8 (7)
C(17)	58 (8)	239 (33)	16 (2)	-30 (14)	11 (3)	-6 (8)
C(18)	44 (7)	415 (40)	17 (2)	-25 (15)	19 (3)	17 (8)
C(19)	56 (8)	422 (38)	13 (2)	52 (16)	18 (3)	36 (8)
C(20)	46 (8)	260 (34)	13 (2)	-4 (14)	-4 (3)	2 (7)
C(21)	124 (12)	71 (24)	27 (3)	-59 (14)	-7 (4)	-2 (7)
C(22)	96 (10)	230 (30)	13 (2)	73 (16)	7 (4)	20 (7)
C(23)	75 (9)	220 (31)	19 (2)	-49 (15)	1 (3)	-10 (7)
C(24)	73 (9)	258 (36)	18 (2)	-14 (16)	-2 (3)	-18 (8)
C(25)	125 (14)	232 (37)	25 (3)	2 (20)	-19 (5)	6 (10)
C(26)	193 (16)	729 (71)	13 (2)	-7 (29)	20 (5)	-19 (12)
C(27)	59 (9)	506 (53)	27 (3)	-4 (20)	-2 (4)	-17 (11)
C(28)	87 (10)	377 (43)	22 (2)	-65 (18)	0 (4)	14 (9)
C(29)	294 (30)	773 (88)	9 (3)	71 (45)	5 (7)	-42 (14)
C(30)	41 (8)	387 (42)	37 (3)	37 (18)	-7 (4)	-3 (10)
O(31)	85 (7)	662 (38)	18 (2)	12 (15)	8 (3)	8 (8)
O(32)	128 (11)	1230 (79)	43 (3)	56 (26)	-36 (5)	-55 (14)
Molécule II						
C(1)	61 (9)	141 (28)	22 (2)	38 (13)	-1 (4)	10 (7)
C(2)	99 (12)	224 (34)	21 (3)	67 (17)	13 (4)	37 (8)
C(3)	60 (9)	320 (39)	29 (3)	-37 (18)	10 (4)	-9 (10)
C(4)	55 (8)	171 (29)	19 (2)	-3 (13)	4 (3)	3 (7)
C(5)	56 (8)	95 (24)	21 (2)	-3 (11)	6 (3)	1 (6)
C(6)	61 (10)	174 (32)	40 (4)	-15 (15)	12 (5)	-7 (9)
C(7)	57 (9)	132 (27)	25 (2)	1 (13)	-3 (4)	0 (7)
C(8)	49 (8)	120 (24)	19 (2)	9 (12)	11 (3)	-10 (7)
C(9)	91 (10)	135 (29)	12 (2)	11 (15)	11 (4)	14 (7)
C(10)	63 (8)	234 (32)	14 (2)	-18 (15)	6 (3)	-6 (7)
C(11)	84 (11)	137 (27)	22 (3)	0 (14)	13 (4)	-10 (7)
C(12)	107 (11)	168 (29)	17 (2)	-40 (16)	16 (4)	-17 (7)
C(13)	88 (9)	123 (26)	17 (2)	1 (14)	-2 (3)	3 (7)
C(14)	70 (9)	125 (25)	22 (2)	-34 (13)	-1 (4)	6 (7)
C(15)	92 (10)	188 (30)	27 (3)	-10 (15)	19 (4)	18 (8)
C(16)	98 (12)	206 (33)	20 (2)	10 (17)	1 (4)	15 (8)
C(17)	77 (8)	205 (29)	12 (2)	21 (14)	14 (3)	-1 (6)
C(18)	62 (7)	293 (31)	14 (2)	24 (14)	20 (3)	6 (7)
C(19)	60 (7)	212 (29)	17 (2)	-31 (13)	23 (3)	6 (7)
C(20)	39 (9)	518 (54)	29 (3)	-48 (18)	7 (4)	-18 (11)
C(21)	131 (14)	208 (34)	32 (3)	-64 (19)	20 (5)	-9 (9)
C(22)	84 (11)	476 (52)	45 (4)	-16 (23)	-22 (5)	14 (13)
C(28)	84 (8)	130 (24)	20 (2)	-46 (13)	1 (3)	-14 (6)
O(31)	81 (6)	423 (27)	16 (1)	3 (13)	3 (2)	21 (6)

positions extrêmes nettement définies, dont les facteurs d'occupation seraient d'environ $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$.

Sur les 100 atomes d'hydrogène des deux molécules, les positions de 64 d'entre eux peuvent être calculées théoriquement (distance imposée: C-H: 1,00 Å). En exceptant les hydrogènes liés aux carbones sujets au désordre, on a pu introduire 57 atomes d'hydrogène dans la suite de l'affinement.

L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs de température isotrope s'est terminé à $R=$

0,16. En faisant varier les coefficients de température anisotrope, le facteur d'accord n'est pas descendu au-dessous de 0,13 (R pondéré: 0,12).

Le dédoublement des atomes C(23), C(24), C(25), C(29), C(30) et O(32) de la deuxième molécule, affectés de coefficients de température et de facteurs d'occupation relativement arbitraires, et certainement la mauvaise qualité du cristal utilisé, sont responsables de cette faible précision.

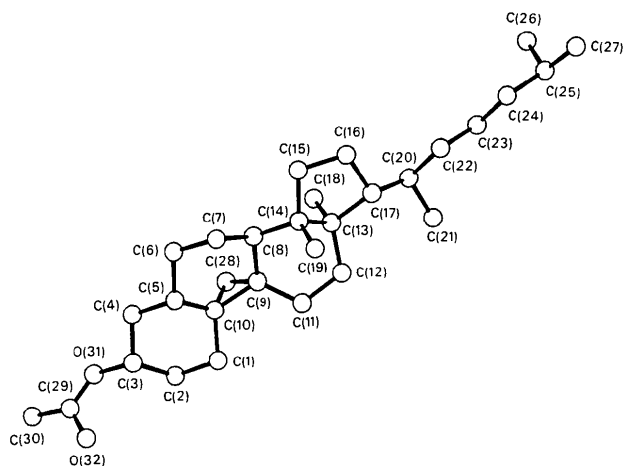


Fig. 2. Représentation en perspective par ORTEP de la première molécule.

Tableau 3. Distances intramoléculaires (Å)

I: dans la molécule I. II: dans la molécule II, première orientation. II': dans la molécule II, deuxième orientation.

	I	II		I	II	II'
C(1)—C(10)	1,50	1,52	C(14)—C(8)	1,53	1,46	
C(1)—C(2)	1,53	1,51	C(14)—C(19)	1,59	1,61	
C(2)—C(3)	1,53	1,52	C(14)—C(15)	1,57	1,59	
C(3)—C(4)	1,44	1,59	C(15)—C(16)	1,54	1,55	
C(4)—C(5)	1,53	1,50	C(16)—C(17)	1,56	1,55	
C(5)—C(10)	1,47	1,56	C(13)—C(17)	1,62	1,56	
C(5)—C(6)	1,52	1,51	C(17)—C(20)	1,53	1,57	
C(6)—C(7)	1,49	1,59	C(20)—C(21)	1,56	1,59	
C(7)—C(8)	1,55	1,51	C(20)—C(22)	1,53	1,62	
C(8)—C(9)	1,57	1,59	C(22)—C(23)	1,54	1,50	1,64
C(9)—C(10)	1,55	1,54	C(23)—C(24)	1,48	1,58	1,55
C(9)—C(28)	1,52	1,55	C(24)—C(25)	1,55	1,55	1,60
C(10)—C(28)	1,44	1,52	C(25)—C(26)	1,54	1,40	
C(9)—C(11)	1,49	1,53	C(25)—C(27)	1,51	1,48	
C(11)—C(12)	1,50	1,56	C(3)—O(31)	1,51	1,44	
C(12)—C(13)	1,55	1,57	O(31)—C(29)	1,24	1,24	1,35
C(13)—C(14)	1,54	1,64	C(29)—C(30)	1,49	1,55	1,51
C(13)—C(18)	1,57	1,59	C(29)—O(32)	1,16	1,22	1,09

Tableau 4. Angles de valence (°)

I: molécule I. II: molécule II, première orientation; II': molécule II, deuxième orientation.

	I	II		I	II	II'
C(10)—C(1)—C(2)	107	111	C(12)—C(13)—C(18)	111	108	
C(1)—C(2)—C(3)	113	116	C(17)—C(13)—C(14)	101	103	
C(2)—C(3)—C(4)	109	109	C(12)—C(13)—C(17)	116	118	
C(2)—C(3)—O(31)	109	110	C(14)—C(13)—C(18)	114	111	
C(4)—C(3)—O(31)	107	109	C(18)—C(13)—C(17)	108	109	
C(3)—C(4)—C(5)	109	110	C(13)—C(14)—C(8)	108	112	
C(4)—C(5)—C(10)	112	112	C(19)—C(14)—C(8)	113	114	
C(10)—C(5)—C(6)	113	112	C(19)—C(14)—C(15)	108	107	
C(5)—C(6)—C(7)	111	113	C(19)—C(14)—C(13)	114	111	
C(6)—C(7)—C(8)	109	109	C(15)—C(14)—C(8)	110	113	
C(7)—C(8)—C(9)	111	114	C(13)—C(14)—C(15)	103	99	
C(14)—C(8)—C(9)	110	110	C(14)—C(15)—C(16)	103	107	
C(14)—C(8)—C(7)	116	114	C(15)—C(16)—C(17)	109	108	
C(8)—C(9)—C(10)	116	117	C(16)—C(17)—C(13)	101	104	
C(9)—C(10)—C(5)	122	122	C(16)—C(17)—C(20)	116	117	
C(5)—C(10)—C(1)	109	108	C(13)—C(17)—C(20)	119	118	
C(1)—C(10)—C(9)	120	124	C(17)—C(20)—C(21)	114	115	
C(8)—C(9)—C(28)	111	115	C(17)—C(20)—C(22)	107	108	
C(5)—C(10)—C(28)	120	119	C(21)—C(20)—C(22)	113	111	
C(9)—C(10)—C(28)	61	60	C(20)—C(22)—C(23)	114	122	101
C(10)—C(28)—C(9)	63	60	C(22)—C(23)—C(24)	114	104	110
C(28)—C(9)—C(10)	56	59	C(23)—C(24)—C(25)	119	107	119
C(1)—C(10)—C(28)	118	113	C(24)—C(25)—C(26)	112	103	
C(11)—C(9)—C(28)	121	117	C(4)—C(25)—C(27)	112	122	
C(11)—C(9)—C(10)	121	116	C(26)—C(25)—C(27)	115	114	
C(8)—C(9)—C(11)	117	120	C(30)—C(29)—O(32)	121	124	128
C(9)—C(11)—C(12)	118	117	C(30)—C(29)—O(31)	122	111	116
C(11)—C(12)—C(13)	114	113	O(31)—C(29)—O(32)	114	104	114
C(12)—C(13)—C(14)	107	107	C(3)—O(31)—C(29)	127	123	

Les Tableaux 1 et 2 donnent les coordonnées finales et les paramètres d'agitation thermique. Les 57 atomes d'hydrogène, gardés à leur position théorique ne figurent pas dans cette liste.*

Description de la structure

Le pollinastanol est bien le méthyl-14 α 9 β ,19-cyclo-5 α -cholestanol-3 β .

La molécule I, non sujette au désordre, est représentée par le programme *ORTEP* (Johnson, 1965) sur la Fig. 2.

Les Tableaux 3 et 4 donnent les distances interatomiques et les angles de valence de chacune des deux molécules. En moyenne, l'écart-type est de 0,015 Å sur les longueurs des liaisons et de 1° sur les angles. La précision n'est pas suffisante pour considérer comme significatives les différences observées avec les valeurs standard.

La Fig. 3 représente les angles de torsion des différents cycles dans chaque molécule. Le cycle *A* adopte une forme chaise régulière. Le cycle *B* a une forme demi-chaise croisée, les carbones C(6) et C(7) étant de chaque côté du plan formé par C(5)-C(8)-C(9)-C(10) (écart moyen de ces atomes au plan: 0,03 Å).

Le cycle *C* a la forme bateau: les atomes C(11)-C(9)-C(8)-C(14) sont dans un même plan (écart moyen: 0,02 Å), les atomes C(12) et C(13) étant distants de ce plan de 0,7 et 1,2 Å respectivement. L'angle le long de la pliure C(11)-C(14) est de 48° dans la molécule I et de 45° dans la molécule II.

L'atome C(13) du cycle *D* est, dans les deux molécules, situé à 0,7 Å du plan des quatre autres atomes (écart-moyen: 0,05 Å), donnant ainsi au cycle *D* une forme enveloppe. L'angle des plans C(14)-C(13)-C(17) et C(14)-C(15)-C(16)-C(17) est de 46° dans la molécule I, et de 47,5° dans la molécule II.

Sur la Fig. 4, les schémas (a) et (b) décrivent la position du cyclopropane, le schéma (c) celle de la chaîne latérale par rapport au cycle *D*. Le schéma (d) montre la position respective des méthyles fixés sur les carbones C(13) et C(14).

La chaîne carbonée est complètement étendue dans le cas de la molécule I. Le Tableau 5 donne la liste des angles dièdres définissant la chaîne, et compare ces données avec celles obtenues dans la structure du lumistérol (de Kok & Romers, 1974). Dans la molécule II, la molécule est étendue dans une première orientation, et s'infléchit autour de la liaison C(22)-C(23), dans la deuxième; les angles dièdres correspondants sont donnés dans le Tableau 5.

Tableau 5. Angles dièdres (°) définissant la chaîne latérale

LU: lumistérol; I: molécule I; II: molécule II, première orientation; II': molécule II, deuxième orientation.

	LU	I	II	II'
C(13)-C(17)-C(20)-C(21)	-54	-58	-56	-56
C(13)-C(17)-C(20)-C(22)	182	176	179	179
C(16)-C(17)-C(20)-C(11)	60	56	54	54
C(17)-C(20)-C(22)-C(23)	-179	-173	-184	-156
C(20)-C(22)-C(23)-C(24)	-176	-181	81	155
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-184	180	177	151
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	72	57	179	
C(23)-C(24)-C(25)-C(27)	195	187	-53	

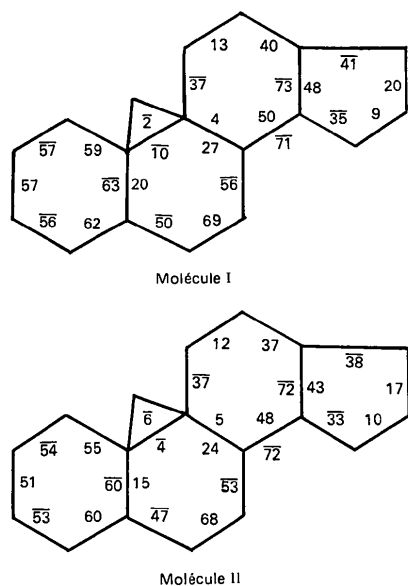


Fig. 3. Angles de torsion (°).

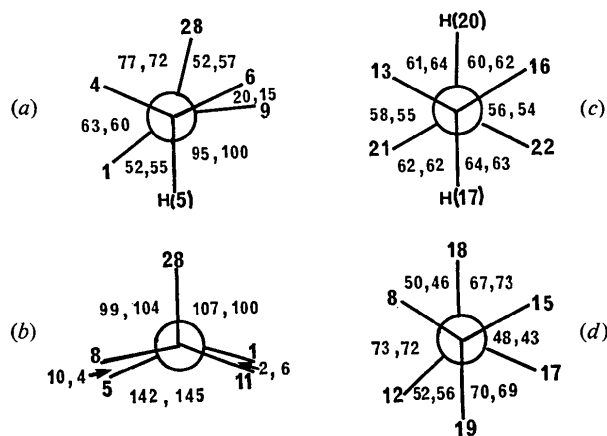


Fig. 4. Projections de Newman. Les valeurs inscrites (°) sont: à gauche de la virgule, celles de la première molécule, à droite celles de la deuxième. Projections de (a) C(5) → C(10), (b) C(9) → C(10), (c) C(17) → C(20), (d) C(14) → C(13).

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31126: 23 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

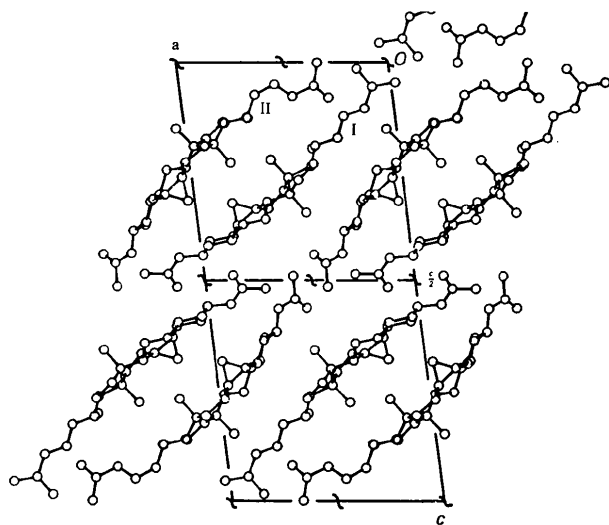


Fig. 5. Disposition des molécules dans la maille. Projection ($x0z$).

Le groupement acétate est disposé de telle façon que la liaison C=O est presque parallèle à la liaison C(3)–H(3). Mais alors que l'angle de torsion C(29)–O(31) → C(3)–H(3) est de -23° dans la molécule I, il est de $+23^\circ$ dans la molécule II, première orientation, et de $+9^\circ$ dans la deuxième orientation.

Edifice cristallin

La Fig. 5 représente le contenu de la maille, projeté sur le plan $x0z$. Les deux molécules de l'unité asymétrique, dont les plans moyens forment un angle de 10° , se présentent de profil, presque parallèles à la trace du

plan $(\bar{2}04)$. Elles se déduisent approximativement l'une de l'autre par un retournement autour d'un axe binaire parallèle à leur allongement.

Les seules distances courtes observées sont :

$O_I(32)$ situé à x, y, z ...	$C_I(04)$ situé à $(1-x, \frac{1}{2}+y, 1-z)$	3,32 Å
$O_I(32)$...	$C_I(05)$	3,32
$O_I(32)$...	$C_I(06)$	3,42
$O_{II}(32)$...	$C_{II}(30)$	3,15

Nous remercions Dr Barbier et Monsieur le Professeur Lederer pour l'intérêt constant qu'ils nous ont témoigné au cours de ce travail.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- DEVYS, M., ALCAÏDE, A. & BARBIER, M. (1969). *Phytochemistry*, **8**, 1441–1443.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- DUCRUIX, A., PASCARD-BILLY, C., DEVYS, M., BARBIER, M. & LEDERER, E. (1973). *Chem. Commun.* pp. 930–931.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HÜGEL, M. F., BARBIER, M. & LEDERER, E. (1964). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 2012.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- KOK, A. J. DE & ROMERS, C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1695–1701.
- RICHE, C. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 133–137.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.