

Dans la direction *c*, on note également une liaison hydrogène N(17) (I)–O(23) (II) et des contacts de van der Waals.

Conclusion

La structure que nous rapportons est à rapprocher de celle d'autres dérivés β bloquants et plus particulièrement du (+)-propranolol (Gadret, Goursole, Leger & Colleter, 1975*a*, *b*).

Note:- A l'occasion de la publication de cet article, nous signalons une erreur qui s'est glissée dans celui relatif au chlorhydrate de bupranolol [*tert*-butylamino-1 (chloro-2' méthyl-5' phénoxy)-3 propanol-2] [Gadret, Goursole, Leger & Colleter, *Acta Cryst.* (1975), **B31**, 2780–2783]. Dans les titre, résumé et introduction, il faut lire 'propanol' et non 'propranolol'

Références

GADRET, M., GOURSOLLE, M., LEGER, J. M. & COLLETER, J. C. (1975*a*). *Acta Cryst.* **B31**, 1522–1526.
GADRET, M., GOURSOLLE, M., LEGER, J. M. & COLLETER, J. C. (1975*b*). *Acta Cryst.* **B31**, 1938–1942.

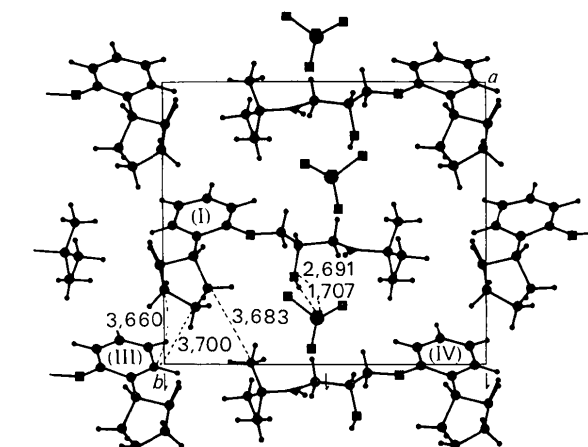


Fig. 3. Projection (001) de la structure.

SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600–604.
STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 1406

Structure Cristalline de la Cortalcérone (Hydrate de Hydroxy-2 6*H*-Pyrone-3 Carboxaldéhyde-2)

PAR MICHEL GADRET, MICHEL GOURSOLLE, JEAN MICHEL LEGER ET JEAN CLAUDE COLLETER

Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie, Université de Bordeaux II, 91 rue Leyteire, 33000 Bordeaux, France et Laboratoire de Cristallographie associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

(Reçu le 23 octobre 1975, accepté le 12 novembre 1975)

The three-dimensional structure of cortalcosterone has been solved by X-ray crystallographic analysis. Crystal data are: space group $P2_1/c$; $Z=4$; $a=8.223$, $b=8.087$, $c=10.184$ Å, $\beta=86.52^\circ$. The structure was determined by direct methods with the program *MULTAN*. The final R value is 0.042. A net of hydrogen bonds is responsible for crystalline cohesion.

Introduction

La cortalcérone est un composé nouveau qui nous a été fourni par Baute, Baute, Deffieux & Filleau, (1975). Ces auteurs l'ont isolé du champignon lignicole *Corticium caeruleum*; ils en ont établi par les méthodes physico-chimiques la formule développée, qui est celle de l'hydraté d'hydroxy-2 6*H*-pyrone-3 carboxaldéhyde-2 (Fig. 1). Ce travail, dont le résultat nous a été communiqué, fera l'objet d'une publication dans une revue de phytochimie.

Partie expérimentale

Ce composé cristallise sous la forme de petits prismes incolores à partir d'une solution étherée par évapora-

tion lente. Les diagrammes de Bragg et Weissenberg nous ont permis de déterminer le groupe de symétrie et les valeurs approchées des paramètres cristallins que nous avons précisées lors des mesures au diffractomètre.

Données cristallographiques

Système monoclinique; groupe spatial $P2_1/c$; paramètres de la maille: $a=8,22$ (3), $b=8,08$ (7), $c=10,18$ (4) Å; $\beta=86,52^\circ$; $V=675,98$ Å³; $D_m=1,580$, $D_c=1,573$ g cm⁻³; $Z=4$. Nombre de réflexions mesurées 1273 dont 1128 observées. Les intensités diffractées ont été mesurées sur un diffractomètre automatique Siemens équipé d'un compteur à scintillations, en balayage $\theta-2\theta$ et en utilisant le rayonnement $\text{Cu K}\alpha$.

Détermination de la structure

Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962), sauf pour l'hydrogène où les valeurs de Stewart, Davidson & Simpson (1965) ont été retenues.

Tous les calculs ayant trait à cette structure ont été effectués sur ordinateur IRIS 80 de la C.I.I.

Résolution de la structure

Nous avons effectué le calcul des facteurs normalisés E . La statistique de Wilson indiquait un facteur $K=0,2104$ et une agitation thermique moyenne $B=2,494$. Remarquons que le coefficient K trouvé en fin d'affinement est très exactement le même que celui donné par la méthode de Wilson ($K=0,2104$). La structure a ensuite été élucidée à l'aide du programme *MULTAN* de Germain, Main & Woolfson (1970). La meilleure solution conduisait au figures de mérite suivantes: ABS FOM=1,16; $\psi^\circ=50,03$; RESID=14,82.

Des sections de Fourier en E effectuées à partir des phases retenues mettaient en évidence la molécule entière. Après cinq cycles d'affinement par moindres carrés en B isotrope, $R=0,13$. L'affinement a été ensuite poursuivi avec agitation anisotrope; après cinq cycles R était égal à 0,067. Des sections différences de Cochran réalisées à ce stade, ont mis en évidence tous les atomes d'hydrogène. Deux nouveaux cycles d'affinement avec agitation anisotrope sur les atomes C et O et isotrope sur les atomes d'hydrogène donnent un

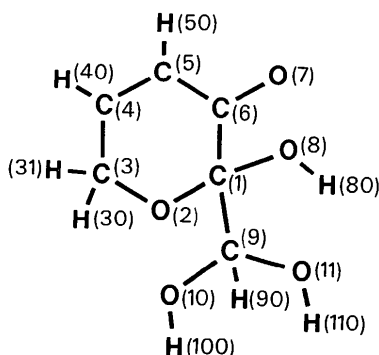


Fig. 1. Numération atomique.

coefficient R final égal à 0,042.* Enfin signalons qu'au cours de cet affinement nous avons utilisé le schéma de pondération suivant:

$$W=1 \text{ si } |F_o| < P, \quad P = \sqrt{(F_o^2 \max/10)}$$

$$W=(P^2/F_o), \text{ si } |F_o| > P.$$

Résultats

Le Tableau 1 comporte:

- les coordonnées atomiques suivies de leur écart-type,
- les coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\beta_{i,j}$) avec leur écart-type, multipliés par 10^4 et les coefficients d'agitation thermique isotrope pour les hydrogènes.

A partir de ces coordonnées, nous avons calculé les distances et les angles interatomiques dans une même molécule (Tableaux 2 et 3).

Ces résultats appellent les remarques suivantes:

- les liaisons C–O simples sont conformes à la normale puisque voisines de 1,41 Å. Remarquons l'égalité parfaite des deux distances C(9)–O(10) et C(9)–O(11);
- le caractère de double liaison se trouve bien marqué au niveau du C(4)–C(5) et C(6)–O(7);
- les angles permettent de souligner le caractère tétraédrique des C(3), C(1) et C(9) puisque les angles de valence autour de ces atomes sont voisins de 109° ;
- on peut faire la même remarque pour les atomes C(4), C(5) et C(6) qui sont hybridés sp^2 et dont les angles de valence sont voisins de 120° .

D'autre part en utilisant le programme de Schomaker, Waser, Marsh & Bergman (1959) nous avons déterminé le plan moyen constitué par les atomes C(1), C(3), C(4), C(5), C(6). Son équation est: $-0,3334x + 0,4048y + 0,8514z - 3,0577 = 0$. Les distances des autres atomes à ce plan (Tableau 4) montrent que l'atome O(2) en sort nettement. Les atomes O(8) et O(10) se répartissant de part et d'autre de ce plan sont,

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31515: 15 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.

Tableau 1. Paramètres atomiques

Les coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et les coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$).

	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C(1)	3423 (2)	7682 (2)	1770 (2)	80 (2)	76 (2)	48 (2)	8 (3)	-17 (3)	22 (3)
O(2)	3284 (1)	5954 (1)	1722 (1)	73 (2)	76 (2)	111 (2)	-2 (3)	-10 (3)	58 (3)
C(3)	1714 (2)	5289 (2)	2080 (2)	83 (2)	125 (3)	121 (3)	-44 (4)	-21 (4)	91 (5)
C(4)	388 (2)	6142 (2)	1416 (2)	77 (2)	118 (3)	87 (2)	-17 (4)	-6 (3)	9 (4)
C(5)	609 (2)	7617 (2)	843 (2)	79 (2)	114 (3)	70 (2)	20 (4)	-37 (3)	9 (4)
C(6)	2106 (2)	8532 (2)	987 (2)	77 (2)	90 (2)	41 (2)	22 (3)	-10 (3)	11 (3)
O(7)	2290 (2)	9952 (1)	608 (1)	101 (2)	98 (2)	87 (1)	3 (3)	-51 (3)	62 (3)
O(8)	3163 (2)	8340 (2)	3046 (1)	105 (2)	171 (2)	43 (1)	69 (3)	-1 (2)	14 (3)
C(9)	5159 (2)	8060 (2)	1215 (2)	76 (2)	84 (2)	44 (2)	5 (3)	-17 (3)	5 (3)
O(10)	5264 (1)	7700 (2)	-138 (1)	99 (2)	147 (2)	44 (1)	-38 (3)	-9 (2)	-11 (3)
O(11)	6296 (1)	7147 (1)	1896 (1)	76 (2)	114 (2)	77 (1)	25 (3)	-47 (2)	20 (3)

Tableau 1 (suite)

Les coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et les coefficients d'agitation thermique isotrope pour les hydrogènes.

	x	y	z	B
H(31)	1775 (29)	4053 (32)	1882 (25)	5,0
H(30)	1486 (31)	5346 (30)	3065 (26)	4,2
H(40)	-710 (30)	5569 (33)	1429 (25)	4,4
H(50)	-284 (32)	8143 (29)	399 (27)	3,9
H(80)	3877 (33)	7930 (30)	3589 (28)	4,7
H(90)	5379 (28)	9294 (29)	1382 (24)	3,6
H(100)	6134 (33)	8198 (30)	-583 (27)	5,1
H(110)	6108 (31)	6153 (32)	1760 (26)	4,8

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

C(1)—O(2)	1,403 (2)	C(9)—O(11)	1,406 (2)
O(2)—C(3)	1,425 (2)	C(3)—H(30)	1,011 (27)
C(3)—C(4)	1,487 (3)	C(3)—H(31)	1,020 (26)
C(4)—C(5)	1,335 (3)	C(4)—H(40)	1,014 (25)
C(5)—C(6)	1,452 (2)	C(5)—H(50)	0,982 (26)
C(6)—C(1)	1,545 (2)	O(8)—H(80)	0,895 (27)
C(6)—O(7)	1,218 (2)	C(9)—H(90)	1,030 (23)
C(1)—O(8)	1,409 (2)	O(10)—H(100)	0,917 (27)
C(1)—C(9)	1,534 (2)	O(11)—H(110)	0,831 (26)
C(9)—O(10)	1,406 (2)		

Tableau 3. Angles interatomiques (°)

C(1)—O(2)—C(3)	116,1 (1)
O(2)—C(3)—C(4)	112,7 (2)
C(3)—C(4)—C(5)	121,9 (2)
C(4)—C(5)—C(6)	120,3 (2)
C(5)—C(6)—C(1)	116,7 (1)
C(6)—C(1)—O(2)	111,3 (1)
C(6)—C(1)—C(9)	112,7 (1)
O(2)—C(1)—C(9)	105,1 (1)
C(5)—C(6)—O(7)	122,5 (2)
O(7)—C(6)—O(1)	120,3 (1)
C(1)—C(9)—O(10)	108,6 (1)
O(10)—C(9)—O(11)	111,7 (1)
C(1)—C(9)—O(11)	110,1 (1)
O(2)—C(3)—H(30)	110,3 (14)
O(2)—C(3)—H(31)	106,6 (14)
C(4)—C(3)—H(30)	109,4 (15)
C(4)—C(3)—H(31)	113,1 (14)
H(31)—C(3)—H(30)	104,1 (20)
C(3)—C(4)—H(40)	117,2 (14)
C(5)—C(4)—H(40)	120,7 (15)
C(4)—C(5)—H(50)	120,1 (15)
H(50)—C(5)—C(6)	119,2 (15)
H(80)—O(8)—C(1)	111,2 (17)
C(1)—C(9)—H(90)	107,5 (13)
H(90)—C(9)—O(10)	111,1 (13)
H(90)—C(9)—O(11)	107,4 (13)
O(10)—O(11)—H(110)	87,4 (18)
C(6)—O(1)—O(8)	103,6 (1)
O(8)—C(1)—C(9)	110,5 (1)
O(8)—C(1)—O(2)	113,5 (1)

pour cette raison, en partie responsables de la cohésion cristalline dans la direction c, alors que l'atome O(11), beaucoup plus proche du plan n'est engagé dans aucune liaison forte.

Les Figs. 2 et 3 qui représentent la projection de la molécule sur le plan moyen (Fig. 2) et perpendiculairement à ce plan (Fig. 3), illustrent bien la disposition des différents atomes par rapport au plan moyen.

Tableau 4. Plan moyen

Equation du plan
 $-0,3334x + 0,4048y + 0,8514z = 3,0577$

Distance (Å) des atomes au plan

Atomes définissant le plan

C(1)	0,014 (2)	C(5)	-0,018 (2)
C(3)	-0,038 (2)	C(6)	-0,007 (2)
C(4)	0,042 (2)		

Autres atomes

O(7)	0,085 (2)	O(10)	-2,096 (2)
O(8)	1,379 (2)	O(11)	-0,842 (2)
C(9)	-0,806 (2)		

Cohésion cristalline

Elle est due à un réseau de liaisons hydrogène (Tableau 5) et de contacts de van der Waals (Tableau 6). Des

Tableau 5. Liaisons hydrogène (Å)

O(7, I)—O(10, III)	2,78 (6)
O(7, I)—H(100, III)	1,97 (8)
O(8, I)—O(10, IV)	2,73 (9)
H(80, I)—O(10, IV)	1,84 (9)

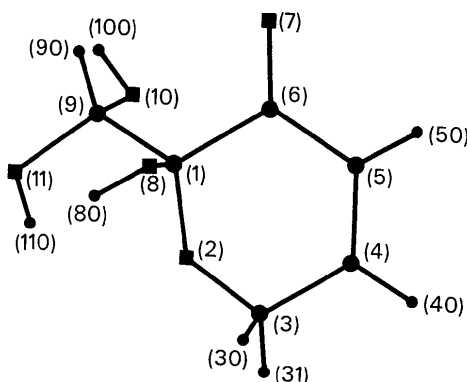


Fig. 2. Projection de la molécule sur le plan moyen.

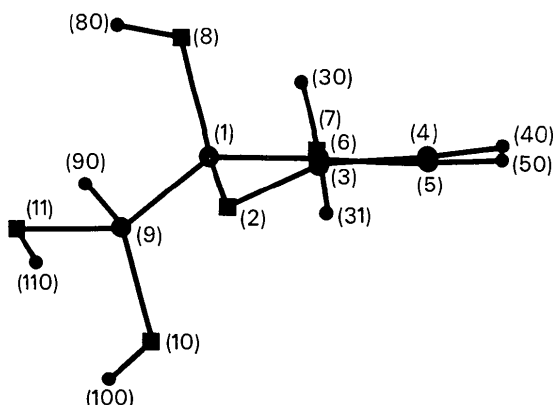


Fig. 3. Projection de la molécule sur un plan perpendiculaire au plan moyen.

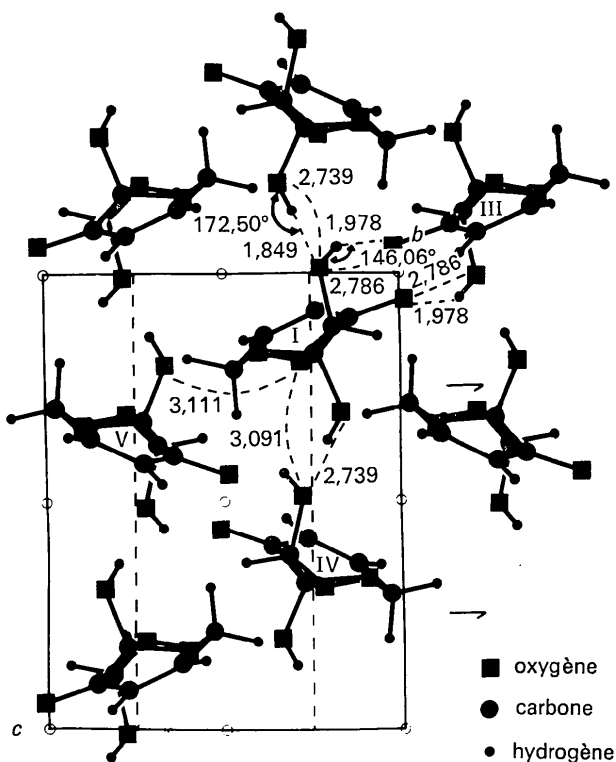


Fig. 4. Projection (100) de la structure.

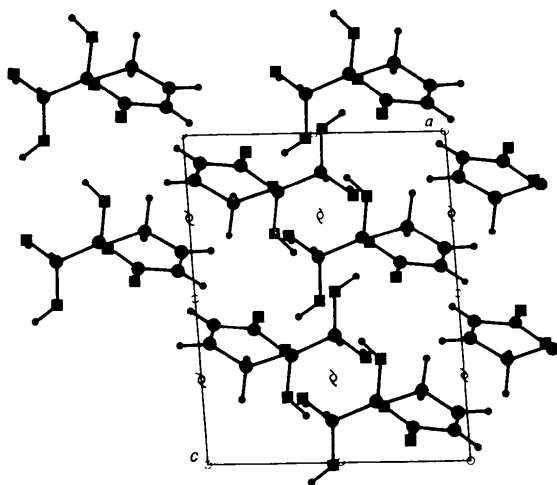


Fig. 5. Projection (010) de la structure.

couches moléculaires sont formées le long de chaque plan de glissement. Le lien entre molécules d'une même couche (molécules I,IV) est assuré par une liaison hydrogène O(8,I)-O(10,IV) avec un angle O(8,I)-H(80,I)-O(10,IV) de 172,5° et des contacts de van der Waals comme: O(11,I)-O(10,IV).

Les couches moléculaires sont reliées entre elles, dans la direction *b*, par une liaison hydrogène O(7,I)-

Tableau 6. Distances interatomiques (Å), entre molécules, inférieures à 3,60 Å

O(11,I)-C(4,II)	3,46 (8)	O(11,I)-O(8,V)	3,11 (1)
O(7,I)-C(9,III)	3,15 (5)	C(3,I)-O(11,V)	3,23 (0)
C(1,I)-O(10,IV)	3,58 (9)	C(5,I)-C(3,VI)	3,50 (8)
O(8,I)-C(5,IV)	3,52 (1)	C(4,I)-C(4,VII)	3,51 (5)
O(8,I)-C(6,IV)	3,42 (1)	O(2,I)-O(10,VIII)	3,53 (9)
O(11,I)-O(10,IV)	3,09 (1)	C(5,I)-O(7,IX)	3,48 (7)
O(11,I)-O(7,V)	3,36 (6)		

Code de symétrie

I	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	VI	\bar{x}	<i>y</i> +0,5	\bar{z} +0,5
II	<i>x</i> +1	<i>y</i>	<i>z</i>	VII	\bar{x}	\bar{y} +1	\bar{z}
III	\bar{x} +1	\bar{y} +2	\bar{z}	VIII	\bar{x} +1	\bar{y} +1	\bar{z}
IV	<i>x</i>	\bar{y} +1,5	<i>z</i> +0,5	IX	\bar{x}	\bar{y} +2	\bar{z}
V	\bar{x} +1	<i>y</i> -0,5	\bar{z} +0,5				

O(10,III) avec un angle O(7,I)-H(100,III)-O(10,III) de 146,1° et des contacts de van der Waals comme: O(7,I)-C(9,III); O(11,I)-O(7,V) etc. (Figs. 4 et 5).

En résumé, la présence de 5 atomes d'oxygène dont 3 groupes OH assure la cohésion cristalline.

Deux OH[O(8) et O(10)] sont engagés dans des liaisons hydrogène fortes. Par contre, O(11) semble ne pas entrer dans une liaison hydrogène de même force [O(11,I)-O(8,V)=3,111 Å]. Cette distance est certes longue mais il faut remarquer que l'angle O(11,I)-H(110,I)-O(8,V) qui est égal à 149,90° semble indiquer que la position de l'hydrogène H(110) est favorable à l'établissement d'une liaison hydrogène faible.

Conclusion

Le *Corticium caeruleum* produit des molécules originales comme l'acide n-pentadécyl-6 déhydroxy-2,4 benzoïque (Deffieux, Baute, Bourgeois, Neveu & Filleau, 1974; Gadret, Goursolle, Leger & Colleter, 1975). La cortalcérone (hydrate de hydroxy-2 6*H*-pyrone-3 carboxaldéhyde-2) est également une molécule dont la structure est peu commune puisqu'il s'agit là d'une 'β pyrone'. La présence de nombreux atomes d'oxygène entraîne l'existence de liaisons hydrogène fortes qui expliquent la densité relativement importante de ce cristal.

Références

- BAUTE, R., BAUTE, M.-A., DEFFIEUX, G. & FILLEAU, M.-J. (1975). Communication privée.
- DEFFIEUX, G., BAUTE, R., BOURGEOIS, G., NEVEU, A. & FILLEAU, M.-J. (1974). *Bull. Soc. Pharm. Ouest*, **16**, 259-264.
- GADRET, M., GOURSOLLE, M., LEGER, J. M. & COLLETER, J. C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2784-2788.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274-285.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600-604.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.