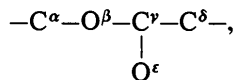


C—O bonds in the ring. If the atoms in the lactone are numbered as



it is found that in most of the structures analysed so far, C^α is sp³ hybridized. In these structures, the length of the C^α—O^β bond is, on average, greater than that of the C^γ—O^β bond by about 0.1 Å. It has been proposed that this difference can be explained by two factors, namely the difference in hybridization state of C^α and C^γ, and the electron delocalization along the C^γ—O^β and C^γ—O^ε bonds (Kalyani & Vijayan, 1969). In the present structure, as well as in the structure of a lactone oxime (Jones & Chaney, 1972), C^α is sp² hybridized and hence the difference in the two C—O lengths could only be due to electron delocalization. The C^α—O^β and C^γ—O^β lengths in the present structure are 1.392 (3) and 1.376 (3) Å respectively. The corresponding values in the lactone oxime are 1.402 (5) and 1.369 (5) Å. Thus the effect of electron delocalization is small though significant. The third geometrical feature associated with the lactone group is the inequality of the exocyclic angles about the carbonyl group. In the present structure, the two angles differ by 8.7°, a value comparable with those observed in other similar structures.

Acta Cryst. (1980). B36, 1500–1503

Structure du Chlorhydrate de Procaine N-D-Glucoside Monohydraté

PAR O. DIDEBERG, J. LAMOTTE ET L. DUPONT

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

(Reçu le 7 décembre 1979, accepté le 4 février 1980)

Abstract. C₁₉H₃₁N₂O₇·Cl⁻·H₂O, monoclinic, C2, Z = 4, *a* = 15.757 (3), *b* = 8.442 (2), *c* = 18.694 (3) Å, β = 111.88 (2)°, *D_c* = 1.329 Mg m⁻³, *V* = 2307.6 Å³. The structure was solved by direct methods and refined by least-squares calculations to a final *R* of 0.049. The N atom of the *p*-aminobenzoate group links together the procaine and glucose molecules. All bond distances and angles are in good agreement with expected values. The molecules are linked by a complex hydrogen-bond system and short van der Waals interactions.

Introduction. La disparition du pouvoir anesthésique de la procaine en présence de sucres aldoses a déjà été signalée (Saunier & Vincent, 1948). La procaine continue cependant d'être utilisée en présence d'aldoses

The crystal structure is stabilized by van der Waals interactions and an intermolecular N—H...N hydrogen bond. The dimensions of this hydrogen bond are given in Table 2.

The authors thank Dr P. Balam and Mr R. Nagaraj for supplying the crystals and for many discussions. Their thanks are also due to the University Grants Commission, India, for financial assistance.

References

- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 GOODMAN, M. & LEVINE, L. (1964). *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2918–2922.
 GOODMAN, M. & MCGAHREN, W. J. (1967). *Tetrahedron*, **23**, 2031–2050.
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
 JONES, N. D. & CHANEY, M. O. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3190–3196.
 KALYANI, V. & VIJAYAN, M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 252–260.
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849–859.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

dans des préparations pharmaceutiques dont il reste à déterminer la durée de validité.

Cannell (1951) a fait réagir en solution aqueuse et à chaud la procaine et le glucose pour obtenir un dérivé cristallin dont il donne les constantes physiques et la composition centésimale. Il attribue à ce dérivé la formule d'un N-hétéroside, en se basant sur le fait qu'il ne possède plus le pouvoir réducteur du glucose et qu'il ne donne plus les réactions des amines primaires aromatiques comme le fait la procaine. Nous avons des raisons de croire que ce dérivé est un de ceux qui se forment dans les préparations pharmaceutiques.

Les cristaux nécessaires à l'étude radiocristallographique ont été obtenus sous forme de chlorhydrate à partir d'une solution éthanolique.

Les intensités de 2202 réflexions indépendantes ont été mesurées au moyen d'un diffractomètre Hilger & Watts (Cu $K\alpha$). La structure a été résolue par méthode directe à l'aide du programme *MULTAN 77* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977) qui a révélé les atomes non hydrogènes. L'affinement des paramètres a été effectué avec l'approximation des blocs diagonaux et des facteurs de température isotrope jusqu'à $R = 0,128$ puis anisotrope jusqu'à 0,099. Les positions des atomes d'hydrogène non impliqués dans des liaisons hydrogènes ont ensuite été calculées et introduites dans le calcul des facteurs de structure, en même temps que la pondération suivant le schéma de Cruickshank (1961). Une synthèse ($F_o - F_c$) a alors permis de localiser cinq des atomes d'hydrogène manquants, qui ont été pris en considération dans le calcul des F_c . Les derniers atomes d'hydrogène n'ont pas pu être introduits dans l'affinement. Les valeurs finales des résidus sont les suivantes: $R = 0,049$ et $R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2} = 0,052$ pour 2143 réflexions considérées comme observées [$I > 2\sigma(I)$]. Nous avons confirmé que la structure est bien celle indiquée par la Fig. 1.

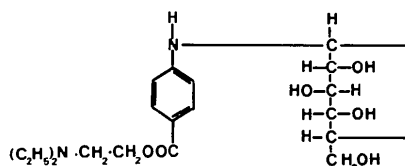


Fig. 1. Procaine N-D-glucoside.

Discussion. Les coordonnées atomiques sont données dans le Tableau 1,* les valeurs des distances et des angles de liaison dans les Tableaux 2 et 3, tandis que la Fig. 2 (*PLUTO*, 1979) montre la numérotation des atomes et la conformation de la molécule.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35086: 13 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.

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

L'atome O(50) est celui de la molécule d'eau.

	x	y	z	B_{eq} (Å^2)
Cl(1)	4023 (1)	4585 (2)	2061 (1)	3.18
O(2)	1169 (2)	3409 (4)	-672 (2)	3.55
O(3)	3058 (2)	3372 (4)	384 (1)	3.23
O(4)	4156 (2)	5777 (4)	16 (1)	3.26
O(5)	2427 (1)	4701 (3)	-1871 (1)	2.49
O(6)	4170 (2)	4605 (4)	-1790 (2)	4.25
C(1)	1640 (2)	4439 (5)	-1661 (2)	2.39
C(2)	1940 (2)	3576 (4)	-887 (2)	2.41
C(3)	2725 (2)	4411 (4)	-266 (2)	2.34
C(4)	3486 (2)	4845 (4)	-552 (2)	2.20
C(5)	3092 (2)	5719 (4)	-1326 (2)	2.41
C(6)	3813 (3)	6073 (5)	-1658 (2)	3.16
N(24)	1004 (2)	3479 (4)	-2232 (2)	3.02
C(25)	440 (2)	4007 (5)	-2954 (2)	2.42
C(26)	-200 (3)	2928 (5)	-3432 (2)	3.24
C(27)	-805 (3)	3395 (6)	-4153 (2)	3.41
C(28)	-784 (2)	4946 (5)	-4410 (2)	3.00
C(29)	-133 (3)	5998 (5)	-3945 (2)	3.11
C(30)	488 (2)	5542 (5)	-3219 (2)	2.88
C(31)	-1475 (3)	5526 (6)	-5140 (2)	3.38
O(32)	-1609 (3)	6886 (4)	-5340 (2)	5.39
O(33)	-1977 (2)	4309 (4)	-5575 (2)	3.96
C(34)	-2729 (3)	4764 (6)	-6262 (2)	4.06
C(35)	-3309 (3)	3306 (7)	-6574 (2)	3.72
N(36)	-3006 (2)	2355 (4)	-7116 (2)	2.98
C(37)	-2060 (3)	1653 (6)	-6731 (3)	3.70
C(38)	-1990 (4)	391 (9)	-6143 (4)	6.35
C(39)	-3719 (3)	1143 (6)	-7542 (3)	4.29
C(40)	-3499 (4)	350 (8)	-8172 (4)	5.86
O(50)	9474 (4)	6250 (7)	428 (4)	8.06

Tableau 2. Longueurs des liaisons (Å) avec les déviations standards

C(1)—C(2)	1,529 (5)	C(27)—C(28)	1,399 (6)
C(2)—C(3)	1,518 (5)	C(28)—C(29)	1,389 (6)
C(3)—C(4)	1,530 (5)	C(29)—C(30)	1,400 (5)
C(4)—C(5)	1,533 (5)	C(30)—C(25)	1,399 (6)
C(5)—O(5)	1,443 (4)	C(28)—C(31)	1,477 (5)
O(5)—C(1)	1,451 (4)	C(31)—O(32)	1,202 (6)
C(2)—O(2)	1,421 (4)	C(31)—O(33)	1,364 (5)
C(3)—O(3)	1,430 (4)	O(33)—C(34)	1,437 (5)
C(5)—C(6)	1,514 (5)	C(34)—C(35)	1,514 (7)
C(6)—O(6)	1,420 (6)	C(35)—N(36)	1,503 (6)
C(1)—N(24)	1,416 (5)	N(36)—C(37)	1,513 (6)
N(24)—C(25)	1,385 (4)	N(36)—C(39)	1,508 (6)
C(25)—C(26)	1,405 (5)	C(37)—C(38)	1,506 (8)
C(26)—C(27)	1,387 (5)	C(39)—C(40)	1,503 (8)

Tableau 3. Angles de valence ($^\circ$) avec les déviations standards

C(2)—C(1)—O(5)	109,6 (3)	C(26)—C(25)—C(30)	119,8 (3)
N(24)—C(1)—C(2)	108,8 (3)	C(25)—C(26)—C(27)	120,2 (4)
N(24)—C(1)—O(5)	108,7 (3)	C(26)—C(27)—C(28)	120,3 (4)
C(1)—C(2)—O(2)	108,7 (3)	C(27)—C(28)—C(29)	119,4 (4)
C(3)—C(2)—O(2)	111,6 (3)	C(27)—C(28)—C(31)	121,6 (4)
C(1)—C(2)—C(3)	112,2 (3)	C(29)—C(28)—C(31)	119, (4)
C(2)—C(3)—O(3)	107,5 (3)	C(28)—C(29)—C(30)	121,1 (4)
C(4)—C(3)—O(3)	110,9 (3)	C(29)—C(30)—C(25)	119,2 (3)
C(2)—C(3)—C(4)	111,4 (3)	C(28)—C(31)—O(32)	126,0 (4)
C(3)—C(4)—O(4)	109,3 (3)	C(28)—C(31)—O(33)	111,4 (3)
C(5)—C(4)—O(4)	111,4 (3)	O(32)—C(31)—O(33)	122,6 (4)
C(3)—C(4)—C(5)	110,5 (3)	C(31)—O(33)—C(34)	115,7 (3)
C(4)—C(5)—O(5)	108,2 (3)	O(33)—C(34)—C(35)	107,8 (4)
C(6)—C(5)—O(5)	106,6 (3)	O(34)—C(35)—N(36)	113,4 (4)
C(4)—C(5)—C(6)	112,3 (3)	C(35)—N(36)—C(37)	113,1 (3)
C(5)—C(6)—O(6)	107,8 (3)	C(35)—N(36)—C(39)	110,9 (3)
C(1)—O(5)—C(5)	111,6 (2)	C(37)—N(36)—C(39)	113,2 (3)
C(1)—N(24)—C(25)	124,6 (3)	N(36)—C(37)—C(38)	114,6 (4)
N(24)—C(25)—C(26)	117,3 (3)	N(36)—C(39)—C(40)	111,8 (4)
N(24)—C(25)—C(30)	122,9 (3)		

Tableau 4. *Liaisons hydrogènes et contacts intermoléculaires <3,4 Å avec les déviations standards*Les fonctions équivalentes sont: (i) $1 - x, y, -z$; (ii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$; (iii) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, -z$; (iv) $-x, y, -z - 1$; (v) $2 - x, y, -z$.

Liaisons hydrogènes						Contacts intermoléculaires				
A	B		A...B (Å)	A-H (Å)	H...B (Å)	A-H...B (°)	A	B	A...B (Å)	
O(2)	O(50)	(i)	2.707 (7)	0.992 (3)	1.808 (6)	149.0 (2)	O(50)	O(50)	(v)	2.701 (9)
O(50)	O(3)	(ii)	2.838 (7)	1.047 (6)	1.827 (3)	161.5 (3)	O(2)	O(4)	(ii)	2.678 (4)
N(24)	Cl(1)	(iii)	3.304 (1)	1.053 (3)	2.277 (3)	164.3 (2)	O(4)	O(4)	(i)	2.683 (4)
N(36)	O(5)	(iv)	3.102 (4)	0.957 (7)	2.151 (7)	173.0 (6)	O(6)	N(36)	(iv)	2.891 (5)
O(6)	Cl(1)	(i)	3.072 (3)	1.035 (3)	2.093 (1)	156.9 (2)	O(6)	C(35)	(iv)	3.049 (5)
							N(36)	O(6)	(iv)	2.891 (5)

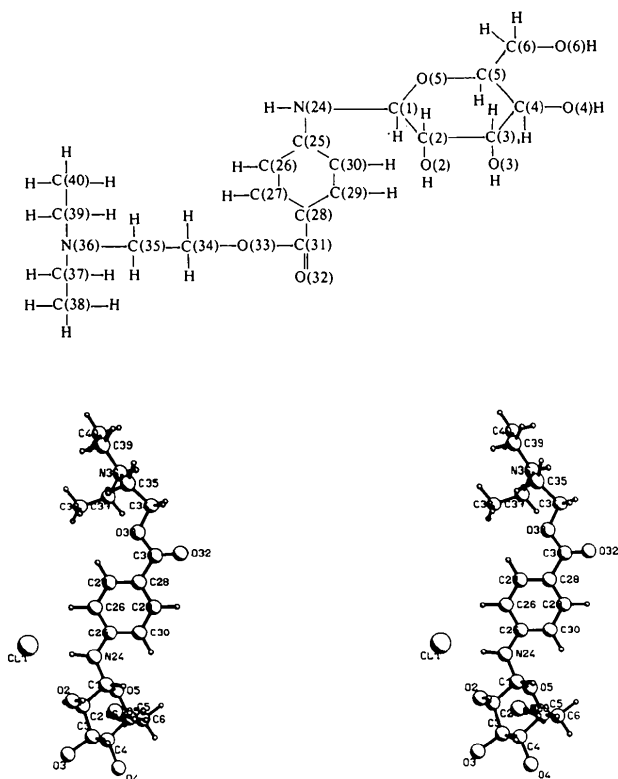


Fig. 2. Numérotation des atomes et vue stéréoscopique de la molécule.

Les distances C—C du cycle de glucose ont une valeur moyenne normale de 1,53 Å, tandis que les distances O(5)—C, valeur moyenne 1,447 Å, sont environ 0,02 Å plus longues que dans l' α -D-glucose, 1,43 Å (Brown & Levy, 1965), le β -D-glucose-*p*-bromophénylhydrazone, 1,42 Å (Dukefos & Mostad, 1965), le monohydrate de melbiose, 1,43 Å (Hirotsu & Higuchi, 1976) et 1,42 Å (Neumann & Gillier-Pandraud, 1976).

Les distances C—(OH) et les angles du cycle sont en bon accord avec les valeurs trouvées dans tous ces travaux; les angles de torsion du cycle varient de 47 à 66° avec une valeur moyenne de 56°.

Les distances et les angles dans la moitié procaine sont voisins de ceux trouvés par Dexter & van der Veen (1978) dans la procaine-pénicilline G. Comme dans ce dernier composé, les distances N(24)—C(25), C(28)—C(31) et O(33)—C(34) sont plus longues que les liaisons correspondantes dans le chlorhydrate de procaine (Beall, Herdklotz & Sass, 1970; Dexter, 1972) où l'on observe une alternance de liaisons simples et doubles depuis l'azote jusqu'à l'ester de la chaîne latérale. Il est à remarquer que le proton provenant de HCl se fixe sur la fonction amine tertiaire. La similitude de structures entre le composé étudié et le procaine-pénicilline G est confirmée par l'angle de torsion autour de C(34)—C(35), 88 (1)° ici, pour 91° dans la procaine-pénicilline G alors que cet angle varie généralement entre 60 et 70° dans les autres sels de procaine (Dexter, 1972; Beall, Herdklotz & Sass, 1970).

La molécule est pratiquement plane entre N(24) et C(34), et C(35) reste très proche de ce plan puisque C(31)—O(33)—C(34)—C(35) vaut 169 (1)°.

Le cycle phényl adopte une géométrie classique, (C—C)_{moyen} = 1,396 Å; (C—C—C)_{moyen} = 120°.

Le réseau de liaisons hydrogène, très complexe, est décrit dans le Tableau 4 en même temps que les contacts de van der Waals.

Les auteurs remercient Messieurs les Professeurs J. Bosly et J. Toussaint pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail ainsi que Monsieur M. Vermeire pour la sélection et la préparation de l'échantillon.

Références

- BEALL, R., HERDKLOTZ, J. & SASS, R. L. (1970). *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **39**, 329–334.
- BROWN, G. & LEVY, H. A. (1965). *Science*, **147**, 1038–1043.
- CANNELL, J. S. (1951). *J. Pharm. Pharmacol.* **3**, 741–745.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, édité par R. PEPINSKY, J. M. ROBERTSON & J. C. SPEAKMAN. Oxford: Pergamon Press.
- DEXTER, D. D. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 77–81.
- DEXTER, D. D. & VAN DER VEEN, J. (1978). *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1**, pp. 185–190.
- DUKEFOS, T. & MOSTAD, A. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 685–696.

HIROTSU, K. & HIGUCHI, T. (1976). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 1240–1245.

MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.

NEUMANN, A. & GILLIER-PANDRAUD, H. (1976). *C. R. Acad. Sci.* **283**, 667–670.

PLUTO (1979). *Cambridge Crystallographic Data Files*. Univ. Chemical Laboratory, Cambridge, Angleterre.

SAUNIER, C. & VINCENT, M. (1948). *C. R. Séances Soc. Biol. Paris*, **142**, 493–497.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 1503–1505

Hydroxy-17 β Nor-19 Pregnadiène-4,9 Yne-20 One-3*

PAR GENEVIÈVE LEPICARD, JEAN DELETTRE ET JEAN-PAUL MORNON

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, associé au CNRS, Université P. et M. Curie, T16, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 22 février 1979, accepté le 22 janvier 1980)

Abstract. C₂₀H₂₄O₂, orthorhombic, *P*2₁2₁2₁, *a* = 20.812 (5), *b* = 11.006 (4), *c* = 7.077 (4) Å, *Z* = 4. The structure was solved by direct methods. Full-matrix least-squares refinement, with identical weights, converged at *R* = 0.057 and *R*_w = 0.064 for 1412 reflexions considered as observed. This compound has a conformation characteristic of 4,9-diene steroids.

Introduction. L'étude du présent stéroïde (RU3097) s'inscrit dans le cadre général d'une investigation en cours concernant les hormones stéroïdes. Il nous a été confié par la Société Roussel–Uclaf on trouvera une référence le concernant dans Pexelman, Farkas, Fornefeld, Kraay & Rapala (1960).

RU3097 cristallise sous forme de polyèdres jaune clairs de bonne qualité cristalline et fondant à 458 K. Les mesures d'intensité ont été effectuées sur diffractomètre Philips PW 1100 en utilisant la radiation Mo *K* α . Seules les intensités ont été mesurées; le fond continu résultant d'une série unique de mesures effectuées en fonction de l'angle θ . La structure cristalline de ce stéroïde a été déterminée sans difficultés à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). L'affinement, par moindres carrés, des paramètres de position et d'agitation thermique des atomes s'est effectué normalement.† Les 24 atomes d'hydrogène ont été localisés sur des séries 'différence' et affinés (un facteur thermique isotrope légèrement

inférieur à celui de leur atome porteur leur ayant été initialement attribué).

La Fig. 1(a,b,c) regroupe les valeurs numériques caractérisant la géométrie moléculaire. Le Tableau 1

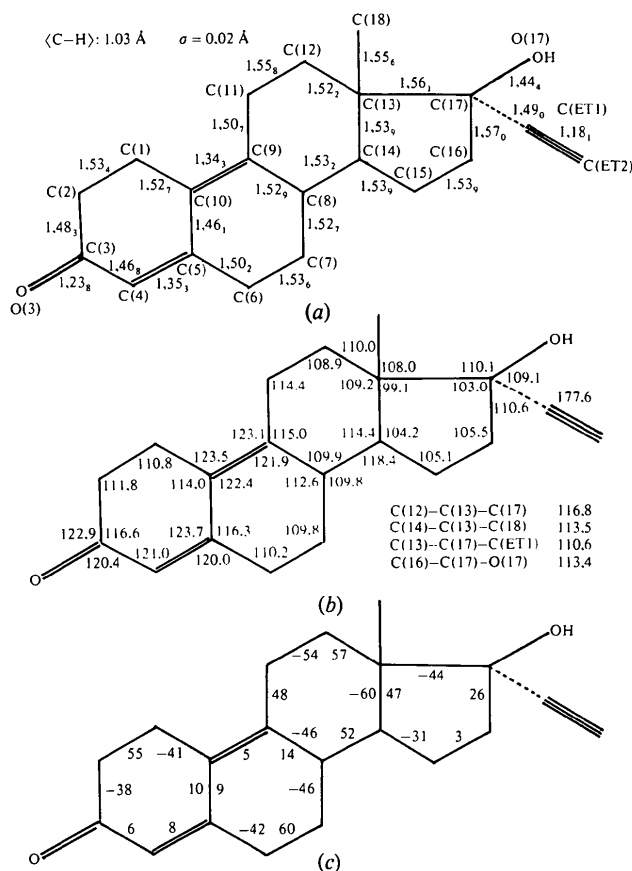


Fig. 1. (a) Longueurs de liaisons (Å), $\sigma = 0,006$ Å; (b) angles de valence (°), $\sigma = 0,6$ °; (c) angles de torsion (°), $\sigma = 1,8$ °.

* Conformations Cristallines d'Hormones Stéroïdes de Synthèse. XVII. Partie XVI: Delettre, Mornon & Lepicard (1980).

† Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35057: 9 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.