

References

- BELIN, C., PICHVAÏ, R. & POTIER, J. (1980). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **291**, 53–56.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DEGA-SZAFRAN, Z. (1968). *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.* **16**, 115–121.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–396.
- JOHNSON, C. K. (1971). *ORTEP II*. Report ORNL-TM-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KVICK, A., JÖNSSON, P. G. & OLOVSSON, I. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 2775–2780.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1971). *MULTAN. A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- MERRITT, L. L. & SCHROEDER, E. D. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 801–804.
- WILLIS, B. T. M. & PRYOR, A. W. (1975). *Thermal Vibrations in Crystallography*, pp. 101–102. Cambridge Univ. Press.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1309–1311

Structure de la Géogénine, Nouvelle Quinone Lactone Isolée de *Hohenbuehelia geogenius*

PAR C. COHEN-ADDAD

Laboratoire de Spectrométrie Physique, USMG, Boîte Postale n° 53, 38041 Grenoble CEDEX, France

ET J. RIONDEL

Laboratoire de Biologie Animale et Pharmacodynamie, UER des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Domaine de la Merci, 38700 La Tronche, France

(Reçu le 29 mai 1980, accepté le 13 janvier 1981)

Abstract. $C_{21}H_{22}O_5$, $M_r = 356.42$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 23.650$ (9), $b = 9.390$ (7), $c = 7.682$ (4) Å, $Z = 4$, $d_x = 1.39$ Mg m⁻³; $R = 0.045$ for 1378 reflexions. This new molecule, extracted from *Hohenbuehelia geogenius* (DC ex Fr.) Sing, is an antitumor agent. The X-ray structure determination revealed a six-ring molecule with lactone and quinone units which may be responsible for the pharmacological activity.

Introduction. Un principe actif antitumoral, la géogénine, a été isolé du filtrat de culture du mycélium de *Hohenbuehelia geogenius* (Basidiomycète) par extraction chloroformique suivie d'une chromatographie sur colonne de gel de silice. La procédure d'isolement de la géogénine et son activité biologique ont été décrites par ailleurs (Riondel, 1979; Riondel, Beriel, Dardas, Carraz & Oddoux, 1981). Le principe actif est recristallisé à partir d'une solution méthanolique à 277 K.

Les intensités diffractées par un cristal de $0,5 \times 0,3 \times 0,25$ mm ont été collectées avec un diffractomètre automatique Siemens, selon la méthode des cinq points avec un balayage en ω , à la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre (Troughton, 1969).* La structure a été résolue

par méthode directe à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Les paramètres cristallographiques ont été affinés par une méthode de moindres carrés utilisant le programme *ORXFLS3* (Busing *et al.*, 1962).

Un affinement, portant sur 1378 réflexions significatives [$I > 3\sigma(I)$], a été effectué dans les conditions suivantes: coordonnées et facteurs de température anisotrope variables pour les atomes lourds, coordonnées et facteurs de température isotropes fixes pour les atomes d'hydrogène dont les positions ont été calculées. L'étude de la courbe $w(F_o - |F_c|)^2$ en fonction de F_o détermine la pondération (Rollett, 1965).

L'indice résiduel vaut $R_w = [\sum w(F_o - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2} = 0,045$. Les coordonnées cristallographiques des atomes sont données dans le Tableau 1; les écarts types figurent entre parenthèses.*

Discussion. Cette étude a permis de révéler la formule développée et la stéréochimie relative de cette molécule inconnue. La Fig. 1 représente la formule chimique, la

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des coordonnées calculées des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35795: 17 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.

* Les mesures ont été effectuées à l'Institut Laue-Langevin, Grenoble, France.

Tableau 1. Coordonnées cristallographiques ($\times 10^4$)
et facteurs d'agitation thermique équivalents

	x	y	z	B_{eq} (\AA^2)*
C(1)	6285 (2)	878 (4)	5795 (5)	3,8 (2)
C(2)	6735 (2)	16 (4)	6599 (6)	4,6 (2)
C(3)	7269 (2)	364 (4)	6463 (6)	4,7 (2)
C(4)	7447 (2)	1647 (4)	5494 (5)	3,8 (2)
C(5)	6997 (1)	2545 (4)	4677 (5)	2,9 (1)
C(6)	6447 (1)	2279 (4)	4978 (5)	3,0 (2)
C(7)	5962 (1)	3225 (4)	4403 (4)	2,9 (1)
C(8)	6156 (1)	4684 (4)	3669 (5)	2,8 (1)
C(9)	6706 (1)	4514 (4)	2686 (5)	2,9 (1)
C(10)	7194 (1)	3760 (4)	3555 (5)	4,1 (2)
C(11)	7205 (2)	3177 (4)	610 (6)	3,3 (2)
C(12)	6611 (1)	3579 (4)	1083 (5)	3,7 (2)
C(13)	6213 (2)	4251 (5)	-222 (5)	3,9 (2)
C(14)	5641 (2)	4466 (4)	688 (5)	3,6 (2)
C(15)	5720 (1)	5316 (4)	2384 (5)	3,1 (1)
C(16)	5221 (1)	5688 (4)	3572 (5)	3,5 (2)
C(17)	4837 (1)	4408 (4)	4020 (6)	5,2 (3)
C(18)	5021 (1)	3497 (4)	5588 (6)	3,8 (2)
C(19)	4227 (2)	4890 (5)	4371 (8)	4,5 (2)
C(20)	6149 (2)	5846 (4)	5095 (5)	3,4 (2)
C(21)	5526 (2)	6395 (4)	5151 (5)	3,7 (2)
O(1)	5801 (1)	437 (3)	5701 (5)	5,0 (2)
O(2)	7528 (1)	3188 (3)	2096 (4)	3,9 (1)
O(3)	7406 (1)	2828 (3)	-757 (4)	4,8 (1)
O(4)	7941 (1)	2008 (3)	5383 (5)	5,0 (2)
O(5)	5618 (1)	3420 (3)	5904 (3)	3,3 (1)

$$* B_{eq} = (U_1 U_2 U_3)^{1/3}.$$

Fig. 2 les angles de valence et les distances interatomiques et la Fig. 3 la conformation de la molécule projetée selon le plan C(1)–C(2)–C(6) (Johnson, 1965). La Fig. 3 montre l'existence de six cycles accolés, dont un cycle quinone et une lactone. L'existence de ces deux fonctions, qui se retrouvent dans de nombreux composés antitumoraux, peut être responsable de l'activité pharmacologique de ce composé (Ferguson, 1975; Kupchan, 1975; Driscoll, 1976; Wood, 1977).

Il est intéressant de comparer la conformation de cette molécule ayant cristallisé dans le méthanol avec celle du composé obtenu par recristallisation dans le mélange de solvants chloroforme–tétrachlorure de carbone. Dans ce deuxième cas, des cristaux de groupe d'espace $P4_1$ sont obtenus avec la maille suivante: $a =$

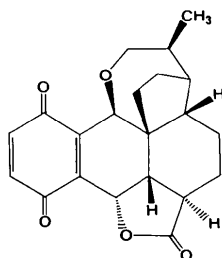


Fig. 1. Géogénine: formule chimique.

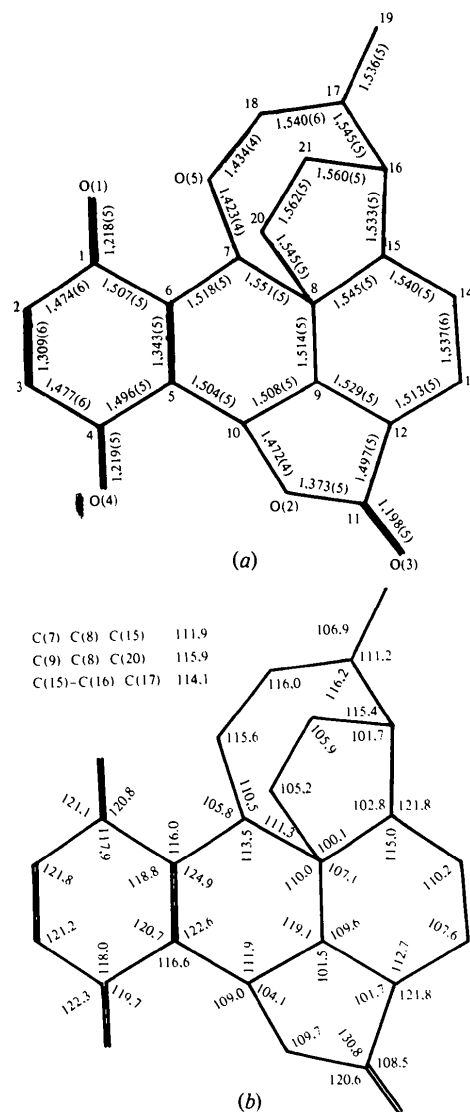


Fig. 2. Géogénine: (a) numérotation atomique et distances interatomiques (\AA) et (b) angles de valence ($^\circ$) (σ sur les angles: 0,3 à 0,4 $^\circ$).

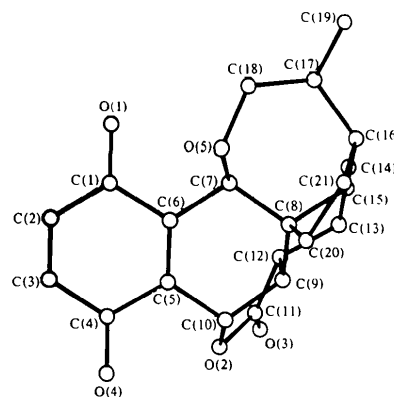


Fig. 3. Conformation de la géogénine dans la structure $P2_12_21$ (cristallisation dans le méthanol). Plan de projection: C(1)–C(2)–C(6).

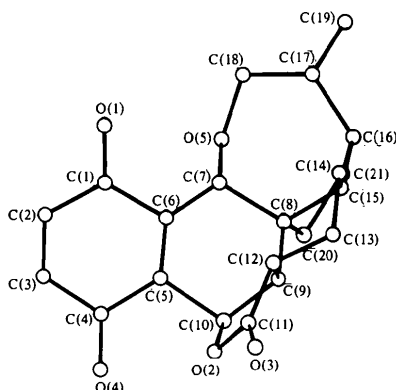


Fig. 4. Conformation de la géogénine dans la structure $P4_1$ (cristallisation dans le mélange chloroforme-tétrachlorure de carbone). Plan de projection: C(1)–C(2)–C(6).

12,100 (8), $c = 15,290$ (8) Å. Un essai de résolution de cette structure a mis en évidence, dans le cristal, en plus de la molécule de géogénine, la présence de molécules des deux solvants, en positions désordonnées. Ceci n'a pas permis un affinement précis de la structure; mais un modèle approché de la molécule de géogénine est représenté sur la Fig. 4 [plan de projection C(1)–C(2)–C(6)]. La comparaison des Figs. 3 et 4 montre que, dans les deux cas, la molécule de géogénine a la même conformation; les deux molécules sont inverses optiques l'une de l'autre. La variation du champ cristallin induite par le changement de structure n'entraînant pas de modification de cette conformation, elle a donc une grande probabilité d'exister

Acta Cryst. (1981). B37, 1311–1314

Structure of *rel*-(αR), (1*R*,*trans*)- α -Cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2,2-Dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate, Non-Insecticidal Components of Cypermethrin

BY J. D. OWEN

Molecular Structures Department, Rothamsted Experimental Station, Harpenden, Hertfordshire AL5 2JQ, England

(Received 8 December 1980; accepted 14 January 1981)

Abstract. $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$, $M_r = 416.3$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 9.632$ (4), $b = 10.365$ (3), $c = 12.855$ (3) Å, $\alpha = 85.39$ (3), $\beta = 109.72$ (3), $\gamma = 116.96$ (3)°, $U = 1072.8$ Å³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $Z = 2$, $D_m = 1.27$, $D_c = 1.29$ Mg m⁻³, $\mu = 0.322$ mm⁻¹, $F(000) = 432$. The structure was solved by direct methods from observations collected on a four-circle diffractometer. Full-matrix refinement gave a conventional R factor of

0567-7408/81/061311-04\$01.00

en solution et de jouer un rôle lors de l'activité biologique de la molécule.

Nous remercions bien vivement Madame le Professeur J. Lajzėrowicz pour ses fructueux conseils, M le Professeur L. Oddoux qui nous a aimablement fourni les cultures de *Hohenbuehelia geogenius* et M G. D'Assenza pour sa collaboration technique.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., ELLISON, R. D., HAMILTON, W. C., IBERS, J. A., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1962). *ORXFLS3*. Report ORNL-TM-271. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DRISCOLL, J. S. (1976). *Annu. Rep. Med. Chem.* **11**, 110–120.
- FERGUSON, L. N. (1975). *Chem. Soc. Rev.* **4**, 289–322.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KUPCHAN, S. M. (1975). *Recent Adv. Phytochem.* **9**, 167–188.
- RIONDEL, J. (1979). Thèse d'Etat, Grenoble, France.
- RIONDEL, J., BERIEL, H., DARDAS, A., CARRAZ, G. & ODDOUX, L. (1981). *Arzneim. Forsch.* A paraître.
- ROLLETT, J. S. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, p. 334. Oxford: Pergamon Press.
- TROUGHTON, P. G. H. (1969). PhD Thesis, Chemical Crystallography Laboratory, Imperial College, London, Angleterre.
- WOOD, H. B. JR (1977). *Natl. Cancer Inst. Monogr.* **45**, 15–35.

0.073 for 2724 reflections classed as observed. The conformation is different from those found in similar molecules, especially around the two benzene rings.

Introduction. Cypermethrin (NRDC 149, Elliott, 1976) is a mixture of eight isomers formed by combinations of configurations about the three asymmetric carbon atoms [C(3), C(7) and C(11), Fig. 1]. Its insecticidal

© 1981 International Union of Crystallography