

Es lässt sich nur ein zwischenmolekularer Kontakt-abstand finden, der signifikant kürzer als die Summe der van der Waals-Radien ist, und zwar O(2)···H(28') ($-x, 1-y, 1-z$) mit 2,34 (4) Å, welcher auf eine schwache Wasserstoffbrücke zwischen dem H-Atom des Chloroforms und dem nicht an den innermolekularen H-Brücken beteiligten Carbonylsauerstoff O(2) deutet. Relativ kurze Kontakte existieren noch zwischen H(28') und N(1) sowie H(28') und O(1): 2,65 (4) bzw. 2,72 (4) Å, welche zwar zu lang für eine H-Brücke sind, jedoch noch im Bereich schwacher Dipol-Dipol-Wechselwirkungen liegen. Durch die H-Brücke und die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen werden innerhalb der Molekülstapel je zwei Chinolinchinonreste auf der Vorder- und Rückseite einer Schicht paarweise 'verknüpft'. Die Chloroformmoleküle spielen daher eine wesentliche Rolle bei der Ausbildung einer energetisch günstigen Kristallstruktur, was auch daraus ersichtlich ist, dass das Chloroformsolvat aus reinem Essigester und *n*-Butyl-essigester wieder ausschliesslich in der chloroformhaltigen Kristallmodifikation kristallisiert.

Die Autoren danken Herrn Privat-Dozent Dr W. Schäfer und Fräulein Dr C. Falkner für die Überlassung der Substanz.

Literatur

- FALKNER, C. (1975). Dissertation, Univ. München.
 GIEREN, A. & HOPPE, W. (1975). *Z. anal. Chem.* **273**, 374–390.
 GIEREN, A., SCHANDA, F., SCHÄFER, W. & FALKNER, C. (1977). *Tetrahedron Lett.* S. 231–232.
 HOPPE, W., GASSMANN, J. & ZECHMEISTER, K. (1970). In *Crystallographic Computing*, herausgegeben von F. R. AHMED, S. 26. Copenhagen: Munksgaard.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Bd. III, Tabelle 3.3.1A. Birmingham: Kynoch Press.
 STEWART, J. M. (1967). X-RAY-67 Program System for X-ray Crystallography. Computer Science Centre, Univ. of Maryland.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 ZECHMEISTER, K. & HOPPE, W. (1970). *Z. Kristallogr.* **132**, 458.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2559–2562

Structure Cristalline du Diacétate de l'Acide Variolairique, C₂₀H₁₄O₉

PAR CLAUDE BRASSY

Laboratoire de Chimie Structurale, Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cédex, France

ET BERNARD BODO ET DARIUS MOLHO

Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum National d'Histoire Naturelle, 63 rue Buffon, 75005 Paris, France

(Reçu le 28 janvier 1977, accepté le 11 février 1977)

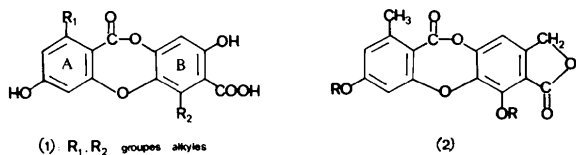
The diacetate of the lichen depsidone variolaric acid, 4,7-diacetoxy-9-methyl-10*H*-isobenzofuro[5,6-*b*][1,4]-benzodioxepin-3,10(1*H*)-dione, forms triclinic crystals, space group $P\bar{1}$, $a = 12.009$ (5), $b = 10.150$ (4), $c = 7.818$ (3) Å, $\alpha = 99.62$ (5), $\beta = 91.99$ (5), $\gamma = 100.94$ (5)°, $D_c = 1.429$ (3) g cm⁻³, $Z = 2$, $|F(000)| = 412$, $M_r = 398$, $\mu = 1.2$ cm⁻¹ (Mo $K\alpha$), $R = 0.048$ for 4403 unweighted reflexions. The molecules are bound by van der Waals forces. The seven-membered ring is not planar. Atoms C(9) and O(13) are in plane *A*, atoms O(10) and O(13) are in plane *B*. The angle between *A* and *B* is 120°. Nolan's formula for variolaric acid is confirmed.

Introduction

L'acide variolairique est une depsidone biosynthétisée par le lichen *Ochrolechia parella* (L.) Mass. Les depsidones, dont on connaît plus de vingt exemples chez les lichens (Culberson, 1969), ont des structures

caractérisées par la présence d'un hétérocycle oxygéné à sept atomes compris entre deux cycles benzéniques (1). Pour toutes les depsidones connues, la liaison éther diarylique est en *para* du groupe hydroxyle du cycle *B*. L'acide variolairique (2) ($R = H$) est la seule exception à cette règle. Une formule chimique a été proposée

(Murphy, Keane & Nolan, 1943) et une synthèse d'un produit de dégradation a été décrite récemment (Rana, Sargent & Elix, 1975).



Le produit naturel (1) ne formant pas de cristaux utilisables, son diacétate (2) ($R = \text{CO}-\text{CH}_3$) a été préparé. Ce dernier a été obtenu par acétylation de l'acide variolorique par l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique, puis a été cristallisé dans l'acétone ($F = 246^\circ\text{C}$). Jusqu'à présent la seule depsidone analysée par les rayons X était l'iodoacétate de la vicanicine, pour laquelle les données structurales sont peu accessibles (Dyer, Baillie, Balthis & Bertrand, 1967).

Détermination de la structure

Les paramètres cristallins et les intensités de 6273 réflexions indépendantes ont été mesurés à l'aide d'un diffractomètre quatre cercles équipé d'un tube à rayons X à anticathode de molybdène. Les paramètres montraient que le système cristallin était triclinique, le groupe d'espace étant soit $P1$ soit $P\bar{1}$. Les facteurs de

structure ont été calculés à partir des intensités des réflexions après correction de Lorentz-polarisation.

La structure a été résolue par une méthode de multi-solution à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Une première tentative de résolution effectuée en supposant que la structure était centrosymétrique (groupe d'espace $P\bar{1}$) a donné lieu à un échec; une série de Fourier de la séquence la plus probable fournissait approximativement la position d'un certain nombre d'atomes pouvant appartenir à la solution, mais les calculs d'affinement n'ont pu être conduits. Un second essai effectué en considérant la structure comme non centrosymétrique (groupe

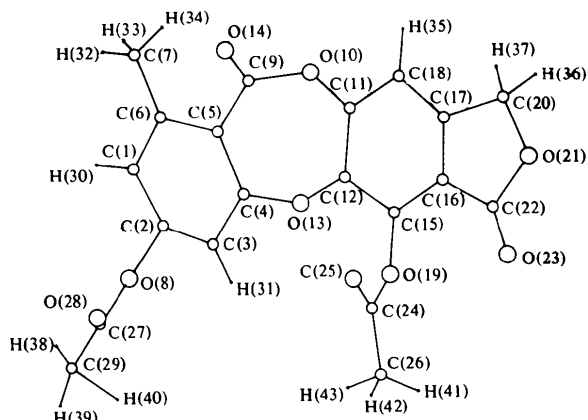


Fig. 1. Projection de la molécule.

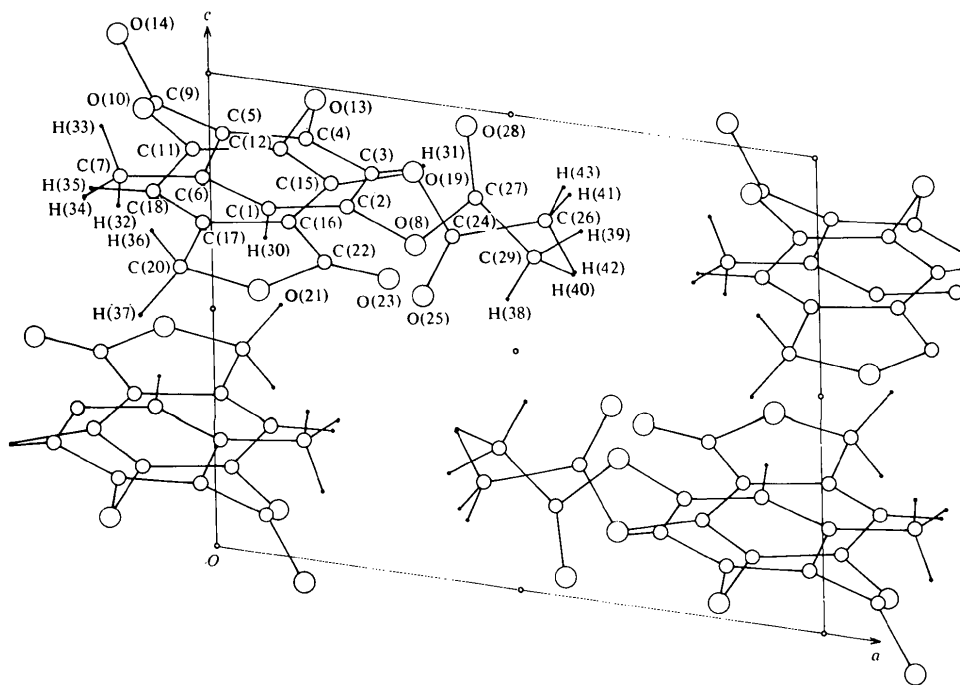


Fig. 2. Projection sur le plan ac parallèlement à b .

d'espace P_1) avec deux motifs indépendants fut plus fructueux.

La série de Fourier de la séquence la plus probable a montré deux motifs moléculaires presque complets (26 atomes non hydrogène sur 29), homologues par un centre de symétrie. Cette dernière tentative a facilement permis la localisation de la molécule par rapport au centre de symétrie ce qui n'avait pu être fait dans le premier essai.

Après un cycle d'affinement sur les positions atomiques, utilisant les 2800 réflexions les plus intenses, une série-différence de Fourier a permis de déterminer les coordonnées des trois atomes qui manquaient.

A l'aide du programme *AFFINE* – version modifiée du programme *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) – quelques cycles d'affinement ont été menés sur le facteur d'échelle, les coordonnées réduites, les

coefficients d'agitation thermique isotropes puis anisotropes. Une série-différence de Fourier permit de localiser les 14 atomes d'hydrogène dont nous avons ensuite affiné les coordonnées réduites. Le facteur R calculé sans pondération pour 4403 réflexions significatives avec $0,075 < \sin \theta/\lambda < 0,75$ a pris pour valeur 0,048.

La Fig. 1 montre une projection de l'unité asymétrique, la Fig. 2 une projection sur le plan ac parallèlement à b . Le Tableau 1 donne les coordonnées atomiques de tous les atomes.*

Description de la structure

Elle est constituée par l'assemblage de molécules en contact de van der Waals.

Les distances et les angles interatomiques indiqués dans les Tableaux 2 et 3 sont normaux. Le squelette de la molécule comprend quatre cycles: un hétérocycle oxygéné à cinq atomes, deux cycles benzéniques A et B , et un hétérocycle oxygéné à sept atomes. Les cycles A et B sont très peu déformés dans leur plan. Le cycle à cinq atomes est dans le plan de B . Le cycle à sept atomes, de type dioxépinique-1,4, est *gauche* (bateau). Les angles de torsion de ce cycle sont indiqués sur la Fig. 3. L'angle entre le plan formé par A et le plan des atomes C(4), C(5), C(9), O(13) vaut 4° , C(9) et O(13)

Tableau 1. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^4$) *avec écarts types entre parenthèses*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C(1)	9918 (2)	1002 (3)	7272 (3)
C(2)	9683 (2)	2295 (3)	7551 (3)
C(3)	8724 (2)	2602 (2)	8346 (3)
C(4)	8006 (2)	1525 (2)	8859 (3)
C(5)	8223 (2)	216 (2)	8647 (3)
C(6)	9205 (2)	-66 (2)	7833 (3)
C(7)	9470 (2)	-1470 (3)	7518 (4)
O(8)	10400 (2)	3328 (2)	6887 (3)
C(9)	7480 (2)	-841 (2)	9411 (3)
O(10)	6319 (1)	-1078 (1)	9054 (2)
C(11)	5730 (1)	-263 (2)	8286 (2)
C(12)	6046 (2)	1157 (2)	8624 (3)
O(13)	7022 (1)	1787 (2)	9669 (2)
O(14)	7802 (1)	-1554 (2)	10313 (2)
C(15)	5359 (2)	1942 (2)	7988 (3)
C(16)	4355 (2)	1280 (2)	7034 (3)
C(17)	4041 (2)	-120 (2)	6741 (2)
C(18)	4722 (2)	-933 (2)	7339 (3)
O(19)	5632 (1)	3352 (2)	8437 (2)
C(20)	2887 (2)	-512 (3)	5793 (3)
O(21)	2622 (1)	763 (2)	5499 (2)
C(22)	3465 (2)	1843 (3)	6216 (3)
O(23)	3421 (2)	2995 (2)	6108 (3)
C(24)	6071 (2)	4047 (2)	7172 (4)
O(25)	6328 (2)	3469 (2)	5839 (3)
C(26)	6161 (4)	5541 (3)	7757 (5)
C(27)	11117 (2)	4284 (3)	8043 (4)
O(28)	11157 (2)	4263 (2)	9568 (3)
C(29)	11796 (3)	5319 (3)	7113 (6)
H(30)	10580 (21)	840 (25)	6640 (32)
H(31)	8564 (21)	3492 (25)	8591 (32)
H(32)	10061 (25)	-1507 (29)	6817 (38)
H(33)	9656 (25)	-1737 (29)	8527 (39)
H(34)	8892 (25)	-2086 (28)	6919 (37)
H(35)	4537 (19)	-1873 (23)	7152 (29)
H(36)	2357 (22)	-924 (26)	6499 (33)
H(37)	2918 (22)	-1137 (26)	4710 (33)
H(38)	12027 (30)	4911 (35)	6140 (44)
H(39)	12114 (30)	6070 (35)	7832 (45)
H(40)	11192 (31)	5658 (35)	6455 (45)
H(41)	5567 (29)	5726 (33)	8413 (43)
H(42)	6367 (28)	5989 (33)	6844 (45)
H(43)	6764 (29)	5830 (33)	8566 (43)

* 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 32519: 27 pp.). 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 2. *Distances interatomiques* (Å) *avec écarts types entre parenthèses*

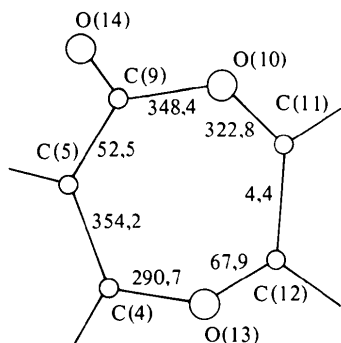
C(1)–C(2)	1,376 (5)	C(15)–C(16)	1,388 (5)
C(1)–C(6)	1,391 (5)	C(15)–O(19)	1,387 (4)
C(1)–H(30)	0,977 (44)	C(16)–C(17)	1,377 (5)
C(2)–C(3)	1,390 (5)	C(16)–C(22)	1,476 (6)
C(2)–O(8)	1,407 (5)	C(17)–C(18)	1,387 (4)
C(3)–C(4)	1,384 (5)	C(17)–C(20)	1,500 (5)
C(3)–H(31)	0,948 (43)	C(18)–H(35)	0,922 (40)
C(4)–C(5)	1,386 (4)	O(19)–C(24)	1,372 (5)
C(4)–O(13)	1,408 (4)	C(20)–O(21)	1,441 (5)
C(5)–C(6)	1,414 (5)	C(20)–H(36)	0,942 (45)
C(5)–C(9)	1,481 (5)	C(20)–H(37)	0,975 (45)
C(6)–C(7)	1,501 (6)	O(21)–C(22)	1,369 (5)
C(7)–H(32)	0,915 (51)	C(22)–O(23)	1,196 (6)
C(7)–H(33)	0,909 (51)	C(24)–O(25)	1,189 (6)
C(7)–H(34)	0,898 (51)	C(24)–C(26)	1,490 (7)
O(8)–C(27)	1,354 (5)	C(26)–H(41)	0,923 (58)
C(9)–O(10)	1,380 (4)	C(26)–H(42)	0,925 (59)
C(9)–O(14)	1,194 (4)	C(26)–H(43)	0,914 (59)
O(10)–C(11)	1,379 (4)	C(27)–O(28)	1,196 (6)
C(11)–C(12)	1,396 (4)	C(27)–C(29)	1,507 (8)
C(11)–C(18)	1,391 (4)	C(29)–H(38)	0,883 (61)
C(12)–O(13)	1,388 (4)	C(29)–H(39)	0,880 (62)
C(12)–C(15)	1,382 (4)	C(29)–H(40)	1,018 (62)

Tableau 3. Principaux angles interatomiques ($^{\circ}$) avec écarts types entre parenthèses

C(2)–C(1)–C(6)	120,6 (0,8)	C(16)–C(15)–O(19)	121,6 (0,7)
C(2)–C(1)–H(30)	118,9 (5,4)	C(15)–C(16)–C(17)	121,0 (0,7)
C(6)–C(1)–H(30)	120,4 (5,5)	C(15)–C(16)–C(22)	130,2 (0,8)
C(1)–C(2)–C(3)	122,9 (0,8)	C(17)–C(16)–C(22)	108,8 (0,6)
C(1)–C(2)–O(8)	118,5 (0,8)	C(16)–C(17)–C(18)	121,9 (0,7)
C(3)–C(2)–O(8)	118,5 (0,7)	C(16)–C(17)–C(20)	108,2 (0,6)
C(2)–C(3)–C(4)	116,1 (0,7)	C(18)–C(17)–C(20)	129,8 (0,8)
C(2)–C(3)–H(31)	124,1 (5,8)	C(11)–C(18)–C(17)	116,7 (0,6)
C(4)–C(3)–H(31)	119,8 (5,6)	C(11)–C(18)–H(35)	119,6 (5,2)
C(3)–C(4)–C(5)	123,1 (0,7)	C(17)–C(18)–H(35)	123,7 (5,4)
C(3)–C(4)–O(13)	118,1 (0,6)	C(15)–C(19)–C(24)	116,5 (0,6)
C(5)–C(4)–O(13)	118,8 (0,6)	C(17)–O(20)–O(21)	104,3 (0,6)
C(4)–C(5)–C(6)	119,6 (0,7)	C(17)–C(20)–H(36)	109,7 (5,3)
C(4)–C(5)–C(9)	119,6 (0,7)	C(17)–C(20)–H(37)	109,5 (5,1)
C(6)–C(5)–C(9)	120,7 (0,7)	O(21)–C(29)–H(36)	110,3 (5,3)
C(1)–C(6)–C(5)	117,8 (0,7)	O(21)–C(20)–H(37)	112,4 (5,3)
C(1)–C(6)–C(7)	120,1 (0,8)	H(36)–C(20)–H(37)	110,4 (7,4)
C(5)–C(6)–C(7)	122,1 (0,7)	C(20)–O(21)–C(22)	111,4 (0,7)
C(6)–C(7)–H(32)	110,8 (6,2)	C(16)–C(22)–O(21)	107,1 (0,7)
C(6)–C(7)–H(33)	111,9 (6,4)	C(16)–C(22)–O(23)	130,5 (1,0)
C(6)–C(7)–H(34)	111,6 (6,4)	O(21)–C(22)–O(23)	122,4 (1,0)
H(32)–C(7)–H(33)	108,3 (8,6)	O(19)–C(24)–O(25)	121,6 (0,9)
H(32)–C(7)–H(34)	103,8 (8,3)	O(19)–C(24)–C(26)	110,0 (0,8)
H(33)–C(7)–H(34)	110,1 (8,8)	O(25)–C(24)–C(26)	128,4 (1,1)
C(2)–O(8)–C(27)	117,3 (0,8)	C(24)–C(26)–H(41)	111,6 (7,2)
C(5)–C(9)–O(10)	119,5 (0,6)	C(24)–C(26)–H(42)	109,2 (7,1)
C(5)–C(9)–O(14)	125,3 (0,8)	C(24)–C(26)–H(43)	107,1 (7,0)
O(10)–C(9)–O(14)	115,2 (0,7)	H(41)–C(26)–H(42)	121,4 (11,0)
C(9)–O(10)–C(11)	126,0 (0,6)	H(41)–C(26)–H(43)	101,3 (9,2)
O(10)–C(11)–C(12)	122,0 (0,6)	H(42)–C(26)–H(43)	104,7 (9,6)
O(10)–C(11)–C(18)	115,5 (0,6)	O(8)–C(27)–O(28)	122,7 (1,0)
C(12)–C(11)–C(18)	121,9 (0,7)	O(8)–C(27)–C(29)	110,1 (0,9)
C(11)–C(12)–O(13)	120,0 (0,6)	O(28)–C(27)–C(29)	127,7 (1,1)
C(11)–C(12)–C(15)	120,2 (0,7)	C(27)–C(29)–H(38)	110,5 (7,7)
O(13)–C(12)–C(15)	119,7 (0,6)	C(27)–C(29)–H(39)	112,0 (8,0)
C(4)–O(13)–C(12)	111,3 (0,5)	C(27)–C(29)–H(40)	103,6 (6,4)
C(12)–C(15)–C(16)	118,2 (0,7)	H(38)–C(29)–H(39)	130,7 (13,0)
C(12)–C(15)–O(19)	119,9 (0,7)	H(38)–C(29)–H(40)	92,1 (8,6)
		H(39)–C(29)–H(40)	100,9 (9,5)

sont presque dans le même plan. De même O(10) et O(13) sont très voisins du plan de B [l'angle entre le plan de B et le plan des atomes O(10), C(11), C(12), O(13) vaut 6°]. La molécule est pliée selon un axe passant par O(13). L'angle dièdre des plans de A et de B vaut 120° .

Chacun des deux groupements acétoxy (O–CO–CH₃) est situé dans un plan presque perpendi-

Fig. 3. Angles de torsion du cycle dioxépinique-1,4 ($^{\circ}$).

culaire au cycle A ou B auquel il est fixé (angles respectifs 76 et 82°).

Nos résultats montrent que la formule développée proposée est exacte: ils sont en accord avec les conclusions du travail de synthèse récemment décrites et donnent la conformation du cycle dioxépinique caractéristique des depsidones.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CULBERSON, C. F. (1969). *Chemical and Botanical Guide to Lichen Products*. Chapel Hill: Univ. North Carolina Press.
- DYER, J. R., BAILLIE, A. C., BALTHIS, V. M. & BERTRAND, J. A. (1967). Abs. Southeastern Regional Meet. Amer. Chem. Soc., Atlanta, Georgia, 1–3 novembre.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
- MURPHY, D., KEANE, J. & NOLAN, J. (1943). *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.* 23, 71–82.
- RANA, N. M., SARGENT, M. V. & ELIX, J. A. (1975). *J. Chem. Soc. Perkin I*, pp. 1992–1995.