

Structure et Stéréochimie d'Alcaloïdes Indoliques.

V.* Structure de la Geissospermine

PAR ANGÈLE CHIARONI ET CLAUDE RICHE

Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, 91190 Gif sur Yvette, France

(Reçu le 16 novembre 1978, accepté le 9 avril 1979)

Abstract

The bisindole alkaloid geissospermine, $C_{40}H_{48}N_4 \cdot O_3 \cdot 2H_2O$, extracted from the *Geissospermum* species, crystallizes as a dihydrate in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with cell dimensions $a = 10.274$ (4), $b = 10.673$ (3), $c = 33.087$ (26) Å, and $Z = 4$, $V = 3628.13$ Å³, $d_c = 1.22$ Mg m⁻³. The structure has been solved by direct methods and refined to $R = 0.083$ for 2752 counter reflections. The stereochemistry of the molecule is established: 16'*R* and 17'*S*. In the geissoschizine portion of geissospermine the *C'/D'* junction is 3*α*-*cis*-quinolizidine; ring *D'* adopts a chair conformation with an axial C(15') substituent.

Introduction

La geissospermine (1) a été isolée en 1877 (Hesse, 1877) des écorces d'une apocynacée brésilienne: *Geissospermum laeve* (Vellozo) Baillon. C'est un alcaloïde dimère dont l'hydrolyse acide conduit à la geissoschizine (2) et la geissoschizoline (3) (Fig. 1).

* Part IV: Riche & Pascard-Billy (1979).

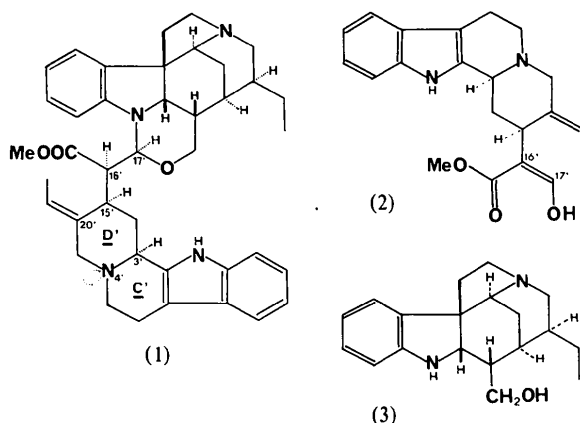


Fig. 1. Formule de la geissospermine (1), de la geissoschizine (2) et de la geissoschizoline (3).

La chronologie des nombreux travaux suscités par l'étude de ces composés, parus entre 1958 et 1962 et réalisés indépendamment par les équipes de M. Janot et de M. Rapoport, a été publiée dans Manske & Harrison (1965).

La structure de la partie geissoschizine a été proposée par Rapoport, Windgassen, Hughes & Onak (1959) puis confirmée par Puisieux, Goutarel, Janot & Le Hir (1959) qui en ont établi la configuration absolue par corrélation avec le corynanthéidol. La structure et la configuration absolue de la geissoschizoline, isolée comme produit naturel (Rapoport, Onak, Hughes & Reinecke, 1958), ont été déterminées (Janot, Le Men, Le Hir, Lévy & Puisieux, 1960) par corrélation chimique avec l'akuammicine.

La formule de la geissospermine a été proposée par Puisieux, Le Hir, Goutarel, Janot & Le Men (1959) et complétée par Puisieux, Goutarel, Janot, Le Men & Le Hir (1960). Toutefois, la stéréochimie au niveau des atomes de carbone C(16') et C(17') qui constituent la jonction entre les parties geissoschizine et geissoschizoline restait à déterminer.

La geissoschizine, qui est considérée depuis longtemps comme un intermédiaire biogénétique important pouvant conduire aux trois types d'alcaloïdes indoliques: corynane, aspidospermane et ibogane (Battersby & Hall, 1969; Qureshi & Scott, 1968), n'était connue que comme produit d'hydrolyse acide de la geissospermine. Son extraction récente comme produit naturel (Chatterjee, Banerjee, Majumder & Majumder, 1976; Damak, Ahond, Potier & Janot, 1976) a suscité un grand intérêt et une attention particulière a été portée à l'étude de sa conformation. Les études en solution de ses spectres IR, RMN ¹H et RMN ¹³C sont en faveur d'une jonction *cis*-quinolizidine des cycles *C'* et *D'* (Damak *et al.*, 1976; Rackur & Winterfeld, 1976; Chiaroni, Riche, Pais & Goutarel, 1976; Goutarel, Pais, Gottlieb & Wenkert, 1978). Par contre, la *O*-méthyl-geissoschizine, alcaloïde naturel isolé par Sakai (1976), adopte en solution une jonction *trans*-quinolizidine des cycles *C'* et *D'* (Damak *et al.*, 1976).

Nous avons donc entrepris une étude structurale par diffraction des rayons X de ces différents composés: geissoschizine, *O*-méthyl-geissoschizine et geisso-

spermine afin de mettre en évidence les conformations privilégiées adoptées à l'état cristallin.

C'est l'analyse détaillée de la structure de la geissospermine qui sera exposée dans le présent mémoire. Ce travail a déjà fait l'objet d'une publication préliminaire (Chiaroni *et al.*, 1976).

Partie expérimentale

La geissospermine cristallise à partir d'une solution méthanol-eau sous la forme d'un dihydrate (Hesse, 1877; Rapoport *et al.*, 1958).

Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir de données diffractométriques, en minimisant par la méthode des moindres carrés les écarts entre les valeurs observées et calculées de θ de 22 réflexions d'axes.

Les intensités ont été mesurées sur un diffractomètre Philips PW 1100, en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre et la méthode de balayage $\theta-2\theta$ ($\theta_{\max} = 68^\circ$, largeur de balayage = $1,50^\circ$). Sur un total de 3729 réflexions indépendantes enregistrées, 2752 répondant au critère $I > 3\sigma(I)$, $\sigma(I)$ étant l'erreur statistique de comptage, ont été considérées comme observées. Les mesures ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation, mais pas de l'absorption.

Résolution et affinement de la structure

La structure a été résolue par les méthodes directes à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Après plusieurs calculs infructueux dans des conditions différentes d'utilisation du programme, une base de départ a été recherchée dans le but d'utiliser la méthode d'addition symbolique. Cette recherche s'est effectuée en s'aidant du programme *CONVERGE* et en ne faisant intervenir que les 150 valeurs des facteurs de structures normalisés E supérieurs à 2,0 et les 200 triples produits les plus forts. La deuxième partie du programme *FASTAN* s'étant également effectuée, les phases et les figures de mérite de 16 solutions ont été calculées. L'une d'entre elles se détachait nettement: $R = 0,23$ contre $R = 0,30$ pour toutes les autres solutions. Les valeurs des phases correspondant à cette solution ont été introduites dans un affinement de phases étendu* à 400 E et 2000 triples produits. Une image très symétrique formée de plusieurs cycles enchevêtrés est apparue sur la synthèse de Fourier E . La procédure de recyclage de Karle (1968) a été alors utilisée d'une manière systématique en partant de chacun des cycles à six chaînons. L'un d'entre eux nous a conduit finalement à la localisation des 47 atomes de l'unité asymétrique.

* L'écart moyen entre les phases ainsi calculées et les phases réelles est de 60° !

Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique ont été affinés par la méthode des moindres carrés en minimisant l'expression $\sum w(F_o - |F_c|)^2$ où $w = 1/\sigma(F_o)^2$. Une série de Fourier différence calculée à $R = 0,21$ a permis de localiser les deux molécules d'eau distantes l'une de l'autre de 2,8 Å. En tenant compte de ces nouveaux atomes, l'affinement s'est stabilisé à $R = 0,14$. L'introduction de facteurs de température anisotropes abaisse la valeur du facteur R à 0,108.

De nouvelles séries de Fourier différence ont permis de localiser les atomes d'hydrogène, à l'exception de

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) des atomes non-hydrogène avec écarts-type entre parenthèses

	x	y	z
N(1)	6515 (6)	-679 (6)	6676 (2)
C(2)	7622 (7)	-1342 (7)	6472 (2)
C(3)	8061 (8)	-3765 (7)	6457 (2)
N(4)	8792 (6)	-3842 (5)	6074 (2)
C(5)	7757 (9)	-3730 (7)	5771 (2)
C(6)	6671 (8)	-2904 (7)	5952 (3)
C(7)	7068 (7)	-2713 (7)	6398 (2)
C(8)	5919 (8)	-2748 (8)	6689 (2)
C(9)	5155 (9)	-3770 (8)	6800 (3)
C(10)	4104 (10)	-3571 (10)	7064 (3)
C(11)	3848 (8)	-2391 (11)	7198 (3)
C(12)	4600 (8)	-1360 (8)	7094 (3)
C(13)	5639 (8)	-1565 (8)	6836 (2)
C(14)	8903 (8)	-3572 (7)	6828 (2)
C(15)	9726 (8)	-2425 (7)	6765 (2)
C(16)	8881 (7)	-1229 (6)	6734 (2)
C(17)	8492 (8)	-802 (8)	7163 (2)
C(18)	12750 (9)	-2106 (10)	6052 (4)
C(19)	11633 (9)	-1645 (8)	6321 (3)
C(20)	10621 (8)	-2645 (7)	6396 (3)
C(21)	9770 (8)	-2836 (7)	6027 (3)
O(22)	7805 (5)	371 (5)	7167 (2)
N(1')	8443 (7)	1743 (6)	5587 (2)
C(2')	7138 (10)	1589 (8)	5525 (2)
C(3')	6081 (9)	2488 (7)	5648 (2)
N(4')	4801 (7)	1836 (7)	5644 (2)
C(5')	4639 (11)	1198 (10)	5251 (3)
C(6')	5581 (11)	105 (8)	5187 (3)
C(7')	6917 (10)	513 (8)	5312 (3)
C(8')	8151 (11)	-24 (8)	5236 (3)
C(9')	8606 (14)	-1112 (9)	5024 (3)
C(10')	9908 (15)	-1337 (10)	4997 (3)
C(11')	10816 (13)	-514 (12)	5170 (4)
C(12')	10422 (11)	535 (10)	5383 (3)
C(13')	9092 (10)	759 (8)	5406 (3)
C(14')	6268 (8)	3149 (7)	6062 (2)
C(15')	5990 (7)	2339 (7)	6444 (2)
C(16')	7164 (7)	1501 (7)	6555 (2)
C(17')	6796 (7)	487 (7)	6867 (2)
C(18')	3659 (9)	2312 (12)	7048 (3)
C(19')	3741 (8)	1660 (10)	6634 (3)
C(20')	4740 (8)	1637 (7)	6382 (2)
C(21')	4645 (8)	981 (7)	5981 (2)
C(22')	8232 (8)	2349 (8)	6733 (3)
C(23')	10449 (10)	2517 (17)	6841 (5)
O(24')	9392 (6)	1896 (7)	6635 (2)
O(25')	8044 (6)	3231 (5)	6942 (2)
W(1)	-124 (7)	3876 (7)	5877 (2)
W(2)	2495 (12)	3648 (12)	5693 (4)

ceux des méthyles et des molécules d'eau. Ces atomes ont été affectés d'un facteur de température isotrope équivalent à celui de l'atome porteur et relocalisés en position théorique (1,0 Å et 109,5 ou 120°) à chaque cycle d'affinement. La valeur finale du facteur résiduel R ($R = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$) est 0,083.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux de Doyle & Turner (1968) pour les atomes C, N, O et ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes H. Les coordonnées des atomes lourds sont données dans le Tableau 1.*

Discussion

Cette étude permet de préciser la stéréochimie de la geissospermine (Fig. 1) et, en particulier, les configurations des atomes de carbone C(16') et C(17') situés à la jonction des deux moitiés de la molécule: respectivement 16'R et 17'S.

La Fig. 2 donne une vue en perspective de la molécule. Celle-ci présente un aspect assez globulaire où les deux entités 'geissoschizoline' et 'geissoschizine' séparées l'une de l'autre par le plan du groupement acétate se recouvrent en partie. La projection de Newman le long de la liaison C(16')-C(17') précise l'agencement des deux moitiés de la molécule l'une par rapport à l'autre. Nous pouvons remarquer la disposition axiale sur leur cycle respectif, des liaisons C(15')-C(16') et C(16')-C(17') qui assurent la jonction.

Sur la Fig. 3(a,b,c) sont indiqués les angles de torsion pour l'ensemble de la molécule. Les valeurs des distances interatomiques et des angles de valence figurent dans les Tableaux 2 et 3. Toutes les distances sont normales à l'exception de celle de la liaison

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes 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 34366: 22 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.

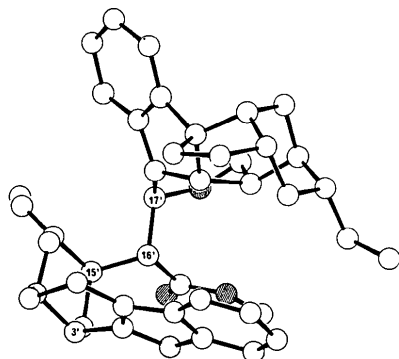


Fig. 2. Vue en perspective de la geissospermine.

C(2)-C(7) de 1,590 (9) Å. Cet allongement d'une liaison C(sp³)-C(sp³) pourrait être dû aux contraintes stériques qui s'exercent au niveau des atomes C(2) et C(7), chacun de ceux-ci participant à trois cycles différents. On notera en particulier un contact de van der Waals court entre les deux atomes d'hydrogène H(2) et H(6b): 2,15 Å.

Nous étudierons successivement les deux moitiés de la molécule.

Partie geissoschizoline

La stéréochimie de cette portion de la molécule est représentée sur les Figs. 3(a) et 4. La jonction *cis* de tous les cycles B, C, D, E et F confère à cet ensemble une structure 'cage' qui implique un certain nombre d'interactions de van der Waals entre atomes d'hydrogène voisins: H(2)···H(6b) 2,15, H(2)···H(16) 2,20, H(2)···H(21a) 2,09 Å.

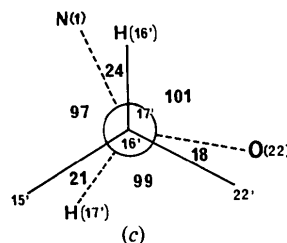
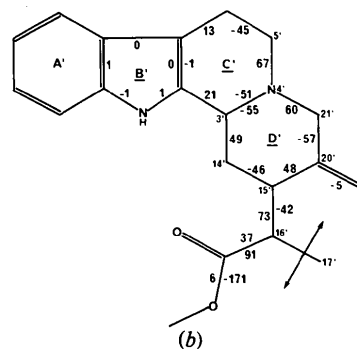
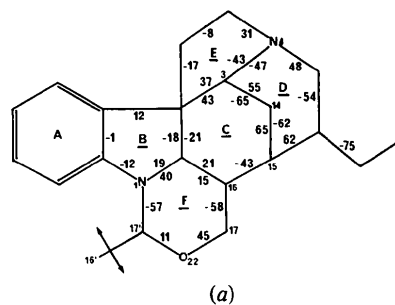


Fig. 3. Angles de torsion (°): (a) de la partie geissoschizoline, (b) de la partie geissoschizine; (c) projection de Newman suivant la liaison C(16')-C(17'). L'écart-type moyen estimé est de 2°.

Le cycle *B* est dans une conformation enveloppe où l'atome C(2) se trouve situé à 0,23 Å du plan moyen du phényle. Les valeurs des angles de pseudo-rotation Δ et de déformation maximale φ_m sont respectivement de 36 et 20°; la valeur $\Delta = 36^\circ$ indique une forme enveloppe pure (Altona, Geise & Romers, 1968).

Le cycle *C* adopte une forme chaise tendant à se rapprocher de la forme enveloppe en C(14), l'atome C(2) n'étant dévié que de 0,27 Å du plan des quatre atomes C(3), C(7), C(15) et C(16) alors que l'atome C(14) l'est de -0,74 Å.

Le cycle *D* se présente sous une forme chaise, légèrement aplatie en N(4).

La conformation du cycle *E* est intermédiaire entre les formes demi-chaise et enveloppe, comme l'indique la valeur de l'angle Δ de 13,9° ($\varphi_m = -43,3^\circ$).

La conformation du cycle *F* est aussi une conformation intermédiaire entre les deux formes bateau et croisée, cette dernière forme étant prépondérante.

Partie geissoschizine

Le résultat le plus intéressant de cette étude concerne la stéréochimie de cette seconde moitié (Figs. 3*b* et 5). Le doublet de l'atome d'azote N(4') est en position *cis* par rapport à l'atome d'hydrogène H(3') porté par le carbone C(3'). La conformation adoptée par le cycle *D'* est remarquable: c'est une forme chaise avec une liaison C(15')-C(16') axiale. Dans les structures

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

L'écart-type moyen est de 0,013 Å.

N(1)-C(2)	1,500	N(1')-C(2')	1,367
N(1)-C(13)	1,409	N(1')-C(13')	1,380
N(1)-C(17')	1,427	C(2')-C(3')	1,505
C(2)-C(7)	1,590	C(2')-C(7')	1,367
C(2)-C(16)	1,563	C(3')-N(4')	1,488
C(3)-N(4)	1,476	C(3')-C(14')	1,553
C(3)-C(7)	1,530	N(4')-C(5')	1,477
C(3)-C(14)	1,517	N(4')-C(21')	1,449
N(4)-C(5)	1,467	C(5')-C(6')	1,530
N(4)-C(21)	1,479	C(6')-C(7')	1,499
C(5)-C(6)	1,543	C(7')-C(8')	1,414
C(6)-C(7)	1,546	C(8')-C(9')	1,434
C(7)-C(8)	1,524	C(8')-C(13')	1,397
C(8)-C(9)	1,393	C(9')-C(10')	1,363
C(8)-C(13)	1,383	C(10')-C(11')	1,405
C(9)-C(10)	1,406	C(11')-C(12')	1,383
C(10)-C(11)	1,360	C(12')-C(13')	1,390
C(11)-C(12)	1,388	C(14')-C(15')	1,556
C(12)-C(13)	1,385	C(15')-C(16')	1,546
C(14)-C(15)	1,503	C(15')-C(20')	1,502
C(15)-C(16)	1,547	C(16')-C(17')	1,543
C(15)-C(20)	1,547	C(16')-C(22')	1,539
C(16)-C(17)	1,542	C(18')-C(19')	1,539
C(17)-O(22)	1,438	C(19')-C(20')	1,322
C(18)-C(19)	1,533	C(20')-C(21')	1,505
C(19)-C(20)	1,511	C(22')-O(24')	1,327
C(20)-C(21)	1,517	C(22')-O(25')	1,183
O(22)-C(17')	1,440	C(23')-O(24')	1,444

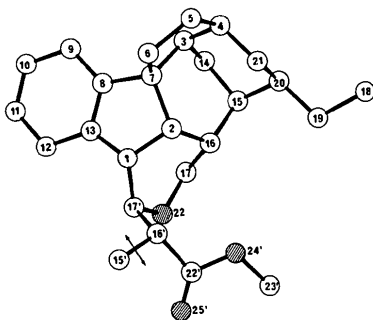


Fig. 4. Vue en perspective de la partie geissoschizoline avec la numérotation des atomes.

Tableau 3. Angles de valence (°)

L'écart-type moyen est de 0,7°.

C(2)-N(1)-C(13)	109,7	C(2')-N(1')-C(13')	108,5
C(2)-N(1)-C(17')	117,2	N(1')-C(2')-C(3')	126,2
C(13)-N(1)-C(17')	123,2	N(1')-C(2')-C(7')	110,0
N(1)-C(2)-C(7)	103,4	C(3')-C(2')-C(7')	123,7
N(1)-C(2)-C(16)	110,0	C(2')-C(3')-N(4')	109,7
C(7)-C(2)-C(16)	116,9	C(2')-C(3')-C(14')	116,1
N(4)-C(3)-C(7)	105,6	N(4')-C(3')-C(14')	109,3
N(4)-C(3)-C(14)	114,4	C(3')-N(4')-C(5')	108,9
C(7)-C(3)-C(14)	112,6	C(3')-N(4')-C(21')	112,7
C(3)-N(4)-C(5)	102,4	C(5')-N(4')-C(21')	111,9
C(3)-N(4)-C(21)	113,4	N(4')-C(5')-C(6')	113,7
C(5)-N(4)-C(21)	111,2	C(5')-C(6')-C(7')	108,7
N(4)-C(5)-C(6)	107,8	C(2')-C(7')-C(6')	122,6
C(5)-C(6)-C(7)	104,7	C(2')-C(7')-C(8')	106,4
C(2)-C(7)-C(3)	114,6	C(6')-C(7')-C(8')	130,9
C(2)-C(7)-C(6)	111,3	C(7')-C(8')-C(9')	135,0
C(2)-C(7)-C(8)	101,7	C(7')-C(8')-C(13')	107,9
C(3)-C(7)-C(6)	101,7	C(9')-C(8')-C(13')	117,1
C(3)-C(7)-C(8)	114,7	C(8')-C(9')-C(10')	119,7
C(6)-C(7)-C(8)	113,3	C(9')-C(10')-C(11')	120,9
C(7)-C(8)-C(9)	128,5	C(10')-C(11')-C(12')	121,4
C(7)-C(8)-C(13)	111,2	C(11')-C(12')-C(13')	117,0
C(9)-C(8)-C(13)	120,3	N(1')-C(13')-C(8')	107,2
C(8)-C(9)-C(10)	118,6	N(1')-C(13')-C(12')	129,0
C(9)-C(10)-C(11)	119,4	C(8')-C(13')-C(12')	123,8
C(10)-C(11)-C(12)	123,1	C(3')-C(14')-C(15')	116,1
C(11)-C(12)-C(13)	117,2	C(14')-C(15')-C(16')	111,9
N(1)-C(13)-C(8)	110,3	C(14')-C(15')-C(20')	109,0
N(1)-C(13)-C(12)	128,2	C(16')-C(15')-C(20')	114,3
C(8)-C(13)-C(12)	121,4	C(15')-C(16')-C(17')	112,0
C(3)-C(14)-C(15)	108,6	C(15')-C(16')-C(22')	107,9
C(14)-C(15)-C(16)	111,5	C(17')-C(16')-C(22')	109,3
C(14)-C(15)-C(20)	108,7	N(1)-C(17')-O(22)	112,1
C(16)-C(15)-C(20)	114,0	N(1)-C(17')-C(16')	111,4
C(2)-C(16)-C(15)	115,9	O(22)-C(17')-C(16')	110,2
C(2)-C(16)-C(17)	108,6	C(18')-C(19')-C(20')	127,7
C(15)-C(16)-C(17)	109,2	C(15')-C(20')-C(19')	124,8
C(16)-C(17)-O(22)	113,1	C(15')-C(20')-C(21')	114,0
C(18)-C(19)-C(20)	112,6	C(19')-C(20')-C(21')	121,0
C(15)-C(20)-C(19)	115,6	N(4')-C(21')-C(20')	112,2
C(15)-C(20)-C(21)	108,3	C(16')-C(22')-O(24')	109,4
C(19)-C(20)-C(21)	111,1	C(16')-C(22')-O(25')	125,0
N(4)-C(21)-C(20)	113,8	O(24')-C(22')-O(25')	125,4
C(17)-O(22)-C(17')	115,0	C(22')-O(24')-C(23')	113,1

cristallines de bromhydrate de serpentinite (Irie *et al.*, 1972) et d'usambarensine (Dideberg, Dupont & Angenot, 1975), alcaloïdes bisindoliques contenant une partie apparentée à la geissoschizine, la jonction des cycles *C'* et *D'* est également *cis*, mais le cycle *D'* se présente sous une forme croisée ou twist, la liaison 15'-16' étant équatoriale.

La jonction *C'/D'* *cis*-quinolizidine et la conformation chaise du cycle *D'* se conservent en solution ainsi que l'ont montré par RMN du ^{13}C (Goutarel, Païs, Gottlieb & Wenkert, 1978).

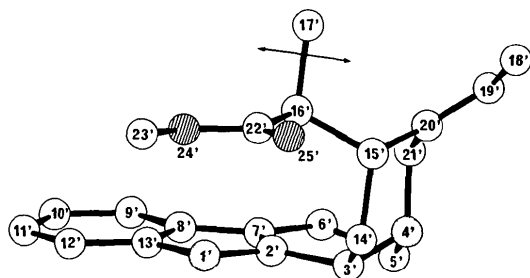


Fig. 5. Vue en perspective de la partie geissoschizine avec la numérotation des atomes.

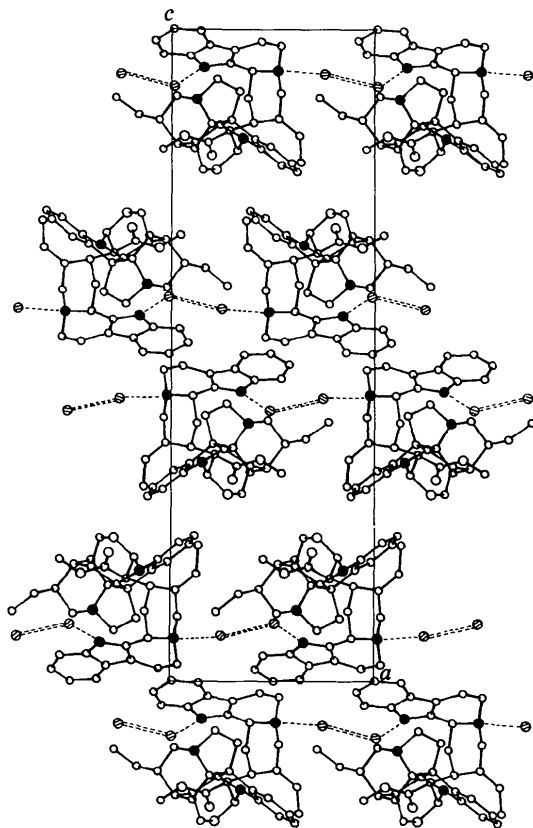


Fig. 6. Projection de la structure selon l'axe *b* montrant les liaisons hydrogène intermoléculaires.

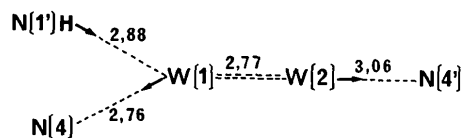


Fig. 7. Schéma des liaisons hydrogène. Distances en Å. L'écart-type moyen est de 0,01 Å.

La cycle *C'* est dans une conformation demi-chaise, les atomes C(5') et N(4') étant respectivement à 0,44 et -0,30 Å du plan moyen de l'indole.

Ici, la conformation chaise du cycle *D'* favorise le rapprochement des deux moitiés de la molécule et permet au groupement méthoxycarbonyle porté par l'atome de carbone C(16') de s'orienter dans un plan pratiquement parallèle à celui de l'indole, l'angle dièdre entre ces deux plans n'étant que de 4°.

Il faut noter qu'aucune interaction particulière n'existe entre les atomes d'oxygène de cette fonction acétate et d'autres atomes de la molécule, tels les atomes O(22) et N(1').

Edifice cristallin

La Fig. 6 représente la projection xOz de la structure.

Nous voyons que les deux molécules d'eau associées à chaque molécule de geissospermine forment entre elles une liaison hydrogène forte de 2,77 (2) Å et qu'elles participent directement à l'édifice cristallin. En effet, ces molécules établissent avec les atomes d'azote N(1'), N(4) et N(4') de trois molécules d'alcaloïdes différentes des liaisons hydrogènes intermoléculaires, regroupant les molécules de geissospermine de même orientation dans des plans parallèles, perpendiculaires à l'axe *c*. Les caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène sont schématisées sur la Fig. 7.

Ce travail est dédié à la mémoire de Monsieur le Professeur Jean Le Men, décédé le 4 octobre 1978.

Références

- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 13-32.
 BATTERSBY, A. R. & HALL, E. S. (1969). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 793-794.
 CHATTERJEE, A., BANERJEE, A., MAJUMDER, P. & MAJUMDER, R. (1976). *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2000-2004.
 CHIARONI, A., RICHE, C., PAÏS, M. & GOUTAREL, R. (1976). *Tetrahedron Lett.* pp. 4729-4730.
 DAMAK, M., AHOND, A., POTIER, P. & JANOT, M.-M. (1976). *Tetrahedron Lett.* pp. 4731-4734.
 DIDEBERG, O., DUPONT, L. & ANGENOT, L. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1571-1575.
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390-397.

- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GOUTAREL, R., PAÏS, M., GOTTLIEB, M. E. & WENKERT, E. (1978). *Tetrahedron Lett.* pp. 1235–1238.
- HESSE, O. (1877). *Chem. Ber.* **10**, 2162–2164.
- IRIE, H., ISHIZUKA, K., KAWASHIMA, S., MASAKI, N., OSAKI, K., SHINGU, T. & UYEO, S. (1972). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* p. 871.
- JANOT, M.-M., LE MEN, J., LE HIR, A., LÉVY, J. & PUISIEUX, F. (1960). *C. R. Acad. Sci.* **250**, 4383–4385.
- KARLE, J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 182–186.
- MANSKE, R. H. F. & HARRISON, W. A. (1965). *The Alkaloids*. Tome VIII, p. 679. New York: Academic Press.
- PUISIEUX, F., GOUTAREL, R., JANOT, M.-M. & LE HIR, A. (1959). *C. R. Acad. Sci.* **249**, 1369–1370.
- PUISIEUX, F., GOUTAREL, R., JANOT, M.-M., LE MEN, J. & LE HIR, A. (1960). *C. R. Acad. Sci.* **250**, 1285–1287.
- PUISIEUX, F., LE HIR, A., GOUTAREL, R., JANOT, M.-M. & LE MEN, J. (1959). *Ann. Pharm. Fr.* **17**, 626–633.
- QURESHI, A. A. & SCOTT, A. I. (1968). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 947–948.
- RACKUR, G. & WINTERFELD, E. (1976). *Chem. Ber.* **109**, 3837–3841.
- RAPOPORT, H., ONAK, T. P., HUGHES, N. A. & REINECKE, M. G. (1958). *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1601–1604.
- RAPOPORT, H., WINDGASSEN, R. J., HUGHES, N. A. & ONAK, T. P. (1959). *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3166–3167.
- RICHE, C. & PASCARD-BILLY, C. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 666–669.
- SAKAI, S. I. (1976). *Heterocycles*, **4**, 131–168.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1825–1829

Conformational Studies of Oligomethylene Glycol Derivatives and Related Compounds. VIII. The Crystal and Molecular Structure of Diphenyl Succinate, $C_{16}H_{14}O_4$

BY FRANÇOIS BRISSE, NORMAND MOLHANT AND SERGE PÉREZ*

Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, Canada H3C 3V1

(Received 23 January 1979; accepted 24 April 1979)

Abstract

The crystal structure of diphenyl succinate, $C_{16}H_{14}O_4$, has been solved by direct methods from 1089 reflections collected on a Syntex P1 diffractometer. The final R_w value is 0.046. The crystals belong to the space group $P2_1/c$ and have a unit cell of dimensions $a = 9.096$ (3), $b = 5.688$ (2), $c = 13.305$ (5) Å and $\beta = 93.26$ (2)°. The molecule consists of three planar moieties: the succinate group and the two phenyl groups which are at 67.7° from the succinate part of the molecule.

Introduction

We have undertaken a systematic study on the structures of a series of oligomethylene dibenzoates and *para*-substituted dibenzoates: $XC_6H_4-CO-O-(CH_2)_x-O-CO-C_6H_4X$ with $X = H, Cl, NO_2$ and $x = 2, 3, 4, 5, 6$ and 10 (Brisse & Pérez, 1976; Pérez & Brisse, 1977*a,b*). These are model compounds for the related poly(oligomethylene terephthalates): $[C_6H_4-CO-O-(CH_2)_x-O-CO]_n$, the best known of which is

Terylene or Dacron ($x = 2$). Some unusual geometrical features were revealed by this study. For example, the bond distances between methylene groups were observed to be systematically shorter than the expected distance for this type of bond while the $-O-CH_2-CH_2$ bond angles were not as open as expected.

It is to find an explanation for these unexpected features that the determination of the crystal structure of diphenyl succinate has been undertaken. As can be noted in Fig. 1 the two molecules are positional isomers since only the order of O and C=O atoms surrounding the methylene groups is reversed, changing from ethylene glycol dibenzoate (I, with $X = H, x = 2$) to diphenyl succinate (II).

Experimental

Diphenyl succinate was prepared by a reaction between phenol and succinyl chloride in the presence of pyridine, following the method described by Heim & Poe (1944). Clear well-developed prismatic crystals were obtained by slow evaporation of a methanol solution at room temperature. Photographic work and intensity data were obtained from a crystal of dimen-

* Present address: Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, CNRS, 53X, Grenoble, France.