

stereochemistry shown in (I). If the usual assumption is made that the C(7) equatorial substituent is  $\beta$  as in all sesquiterpene lactones of authenticated stereochemistry (Fisher, Olivier & Fisher, 1979), then (I) also represents the absolute configuration of 3-oxograndolide. The ring junctions in this tricyclic molecule are *cis* at C(1)–C(5) and *trans* at C(6)–C(7). The cycloheptane ring adopts a twist-chair conformation with approximate  $C_2$  symmetry, the approximate twofold axis passing through C(5) and the midpoint of the C(8)–C(9) bond. For an isolated methylenecycloheptane moiety, this conformer is, of course, indistinguishable from one in which the  $C_2$  axis passes through C(8) and the midpoint of the C(1)–C(5) bond, and represents one of the calculated energy minima (but not the calculated global minimum) for this species (Bovill, Guy, Sim, White & Herz, 1979). This approximate  $C_2$  symmetry is also observed in related guaian-6,12-olides having one five-membered ring *cis*-fused and the other *trans*-fused to a methylenecycloheptane ring (Thiessen & Hope, 1970; Stevens & Wong, 1982; Rychlewska & Hodgson, unpublished observations).

As has been noted by Hendrickson (1963), this  $C_2$  conformation allows both 1,2-*cis*-diequatorial and 1,3-*trans*-diequatorial substituents. In a substituted methylenecycloheptane system, it becomes possible to distinguish between the two approximately  $C_2$  conformers alluded to above. As stated earlier, the present compound has the  $C_2$  axis passing through C(5). Consequently, the *cis*-fused cyclopentanone ring [at C(1)–C(5)] is diequatorial and the C(6)–O(1) and C(1)–C(2) bonds are *trans* and equatorial. Moreover, the calculated preferred dihedral angle at C(6)–C(7) is  $23^\circ$  (Hendrickson, 1963) which is easily accommodated by the five-membered  $\gamma$ -lactone ring; the observed value in the present compound is  $23.3(5)^\circ$ . The same conformer was found in solstitialin (Thiessen & Hope, 1970), but the related species acroptilin (Stevens & Wong, 1982) and linichlorin B (Rychlewska & Hodgson, unpublished observations) adopt the other  $C_2$  conformation, in which the approximate  $C_2$  axis passes through C(8).

The cyclopentanone ring is present in a half-chair conformation with the approximate twofold axis passing through the C(3)=O(3) bond and the midpoint of the C(1)–C(5) bond. The average magnitude of the five endocyclic torsion angles is  $22.8^\circ$ .

The  $\gamma$ -lactone ring is slightly less puckered. The average torsion-angle magnitude is  $15.4^\circ$  and the ring approximates an envelope conformation with C(7) as the flap, a conformation common among saturated  $\gamma$ -lactones (McPhail & Onan, 1976).

The  $\beta$ -hydroxy function present in the structure participates in an intermolecular hydrogen bond with the 3-keto group; the O(4)···O(3) and H(O4)···O(3) distances are 2.976 (3) and 0.92 (3) Å respectively, and the O(4)–H(O4)···O(3) angle is  $174(3)^\circ$ .

#### References

- BOVILL, M. J., GUY, M. H. P., SIM, G. A., WHITE, D. N. J. & HERZ, W. (1979). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 53–56.
- FISHER, N. H., OLIVIER, E. J. & FISHER, H. D. (1979). In *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*, Vol. 38, edited by W. HERZ, H. GRIESEBACH & G. W. KIRBY. Vienna, New York: Springer Verlag.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst. A* **27**, 368–376.
- HENDRICKSON, J. B. (1963). *Tetrahedron*, **19**, 1387–1396.
- JASKÓLSKI, M. (1981). *PRARA. Program for Data Reduction from Syntex Data Tapes on IBM Computers*. Univ. of Poznań, Poland.
- LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst. A* **30**, 580–584.
- MCPHAIL, A. T. & ONAN, K. D. (1976). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 332–335.
- MOTHERWELL, W. D. S. & CLEGG, W. (1978). *PLUTO78. Program for plotting molecular and crystal structures*. Univ. of Cambridge, England.
- PHUONG, L. V. N., PEREZ, N. S. BUDĚŠINSKÝ, M., ŠAMAN, D., GRABARCZYK, H., DROŽDŽ, B., RYCHLEWSKA, U. & HOLUB, M. (1984). In preparation.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76. Program for crystal structure determination*. Univ. of Cambridge, England.
- STEVENS, K. L. & WONG, R. Y. (1982). *Cryst. Struct. Commun.* **11**, 949–954.
- THIESSEN, W. E. & HOPE, H. (1970). *Acta Cryst. B* **26**, 554–562.

*Acta Cryst.* (1985). **C41**, 542–543

### 4,4'-Dichlorobenzophénone à 293 K (Phase I), C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O

PAR M. M. GRANGER ET M. F. COILLOT

Groupe de Physique Cristalline, ERA au CNRS n° 070015, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 19 juin 1984, accepté le 27 novembre 1984)

**Abstract.**  $M_r = 251.11$ , monoclinic,  $C2/c$ ,  $a = 1.473 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha_1) = 0.7093 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 25.161(9)$ ,  $b = 6.104(2)$ ,  $c = 7.535(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 0.546 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 512$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $R = 0.08$  for  $101.98(9)^\circ$ ,  $V = 1132(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_x = 635$  significant reflections. The title compound is a

0108-2701/85/040542-02\$01.50

© 1985 International Union of Crystallography

commercial compound. The structure at 293 K is phase I of 4,4'-dichlorobenzophenone. C—O is 1.213 (4) Å and angles C(1)—C(7)—C(1) and C(1)—C(7)—O(1) are 121.0 (3) and 119.5 (2)°, respectively.

**Introduction.** Les spectres de diffusion Raman de la dichlorobenzophénone se modifient dans la gamme de température 160–190 K et l'on passe progressivement de la phase I à température ordinaire, à la phase II à très basse température (6 K), par l'intermédiaire d'une phase III (Peretti & Ranson, 1979).

Nous nous proposons de redéterminer la structure à température ambiante, celle-ci n'ayant été étudiée qu'en projection parallèlement à *ab* (Toussaint, 1948).

**Partie expérimentale.** Plaquette 0,4 × 0,4 × 0,1 mm, cristallisée à partir d'une solution saturée de chloroforme. Diffractomètre CAD-4 (Université de Rennes). Paramètres de maille calculés à partir d'un affinement portant sur 25 réflexions. Pas de correction d'absorption. 1185 réflexions indépendantes mesurées: technique  $\omega/2\theta$  ( $2\theta_{\max} < 60^\circ$ ),  $-30 \leq h \leq 30$ ,  $0 \leq k \leq 7$ ,  $0 \leq l \leq 8$ , 714 pour lesquelles  $I > 3\sigma(I)$  considérées comme observées; réflexions de référence: 222,  $\bar{3}14$  et 404, variation 6%. Structure résolue par méthodes directes (Germain, Main & Woolfson, 1971) permettant de localiser tous les atomes lourds;  $R = 0,10$ ,  $wR = 0,105$ ;  $1/w = \sigma^2/F = \frac{1}{4}|\sigma^2(I)/I + (0,04)^2 I|$ ; coordonnées des atomes d'hydrogène déterminées géométriquement. Fin d'affinement (basé sur  $F^2$ ) sur tous les atomes; un cycle d'affinement avec les atomes d'hydrogène, ceux-ci ont un facteur  $B$  isotrope;  $B$  anisotrope pour les autres atomes;  $R = 0,079$ ,  $wR = 0,10$ ,  $S = 1,3$ ,  $\Delta\rho = 0,20$  e Å<sup>-3</sup>,  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,92$ . Pas de correction d'extinction secondaire. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux proposés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tous les calculs ont été effectués sur PDP 11/60 en utilisant les programmes *SDP* (Frenz, 1978).

**Discussion.** Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1.\* Fig. 1 est une vue de la molécule suivant *ab*.

L'équation du plan montre que le cycle benzénique est plan, que les atomes de Cl et le C(7) sont quasiment dans ce plan. Les distances C—C du noyau benzénique varient de 1,363 à 1,398 Å, et la distance C—O est

\* Les listes des facteurs de structure, les coordonnées des atomes d'hydrogène, les facteurs d'agitation thermique anisotrope et l'équation du plan moyen du cycle ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39936: 10 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 et facteurs de température isotropes équivalents (écarts types entre parenthèses)*

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Cl(1)	0,21167 (6)	0,4834 (3)	0,7870 (2)	6,39 (4)
C(1)	0,0518 (2)	0,1377 (8)	0,7610 (6)	3,0 (1)
C(2)	0,0543 (2)	0,3452 (8)	0,6854 (7)	3,4 (1)
C(3)	0,1032 (2)	0,4472 (8)	0,6904 (7)	3,7 (1)
C(4)	0,1509 (2)	0,3471 (9)	0,7743 (7)	3,7 (1)
C(5)	0,1498 (2)	0,1410 (9)	0,8533 (7)	4,1 (1)
C(6)	0,1010 (2)	0,0406 (8)	0,8446 (7)	3,7 (1)
C(7)	0,000	0,018 (1)	0,750	3,7 (2)
O(1)	0,000	-0,1803 (8)	0,750	6,3 (2)

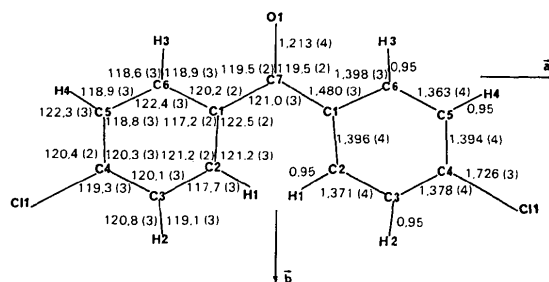


Fig. 1. Vue de la molécule suivant le plan *ab* avec numérotation des atomes, les distances (Å) et les angles de valence (°).

1,213 Å, proche de celle de la benzophénone (1,238 Å), différentes de celles trouvées par Toussaint (1,36 à 1,43 Å pour les distances C—C et 1,31 Å pour C—O). L'angle entre les deux noyaux benzéniques est de 50,2°, proche de celui de la benzophénone (54,8°), les angles C(1)—C(7)—C(1) et C(1)—C(7)—O(1) sont respectivement de 121 et de 119,5°, alors que Toussaint donnait pour C(1)—C(7)—C(1) 127°.

Cette redétermination de structure nous a été proposée en vue de calculs ultérieurs d'énergie potentielle.

Nous remercions M Toupet pour l'obtention du spectre au diffractomètre.

#### Références

- FRENZ, B. A. (1978). *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTROF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64–71. Delft Univ. Press.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- PERETTI, P. & RANSON, P. (1979). *J. Raman Spectrosc.* **8**(4), 209–212.
- TOUSSAINT, J. (1948). *Bull. Soc. R. Sci. Liège*, **17**, 10–18.