

α -(Hydroxy-3 oxo-5 phényl-4 2H-furylidène-2)-phénylacétate de Méthyle, Acide Vulpinique, C₁₉H₁₄O₅

PAR CLAUDE BRASSY

Laboratoire de Chimie II, Université de Poitiers, Domaine du Deffend, Mignaloux-Beauvoir, 86800 Saint Julien L'Ars, France

BERNARD BACHET

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

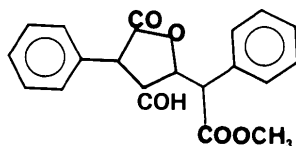
ET LUCIE MOLHO ET DARIUS MOLHO

Laboratoire de Chimie Appliquée aux Corps Organisés, Muséum National d'Histoire Naturelle, 63 rue de Buffon, 75005 Paris, France

(Reçu le 13 mars 1984, accepté le 3 janvier 1985)

Abstract. Isolated from lichen *Letharia vulpina* (L.) Hue, $M_r = 322.3$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 26.037$ (6), $b = 7.842$ (5), $c = 7.837$ (5) Å, $\beta = 94.28$ (5)°, $V = 1596$ (3) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.341$ (2) g cm⁻³, Mo K α , $\lambda = 0.71069$, $\mu = 1$ cm⁻¹, $F(000) = 672$, $T = 293$ K, $R = 0.055$ for 2377 unweighted reflections. Molecules with van der Waals contacts show an intramolecular hydrogen bond O–H...O between the acetate carbonyl oxygen and the adjacent hydroxy group, and two short intramolecular C–H...O distances between the oxygens attached to the furan ring and the attached phenyl ring. The acetyl group, the furylidene ring and its attached phenyl group are nearly in the same plane and conjugated, explaining the yellow color of this compound.

Introduction. Ce travail entre dans le cadre d'une étude structurale des substances naturelles biosynthétisées spécifiquement par les lichens. Le composé examiné, très toxique, de formule



est extrait du lichen *Letharia vulpina* (L.) Hue utilisé autrefois pour la destruction des renards (*vulpus* en latin) (Ahmadjian & Hale, 1973).

Partie expérimentale. Cristaux jaunes, p.f. = 419–421 K, 0,3 × 0,3 × 0,4 mm. Paramètres cristallins obtenus sur diffractomètre Philips PW 1100 avec 25 réflexions,

$9,8 < \omega < 12^\circ$. Mesure des intensités par 'flying stepscan' avec pas de $2/100^\circ$, $2\theta \leq 60^\circ$ ($h = -31-30$, $k = 0-9$, $l = 0-9$). Réflexions de référence 521, $73\bar{1}$ et $73\bar{1}$, variations d'intensité $\pm 1,4$, $\pm 1,4$, $\pm 1,9\%$. 4571 réflexions mesurées, 3978 indépendantes. $R_{int} = 0,06$. Correction de Lorentz-polarisation. Structure résolue par méthode de multiresolution (MULTAN77; Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). Normalisation des E à l'aide du sous-programme NORTO et du nombre d'interactions à l'aide du sous-programme NOREL (Moron, Delettré & Lepicard, 1979). Affinement des F par moindres carrés et en matrice complète à l'aide du programme AFFINE: version modifiée de ORFLS (Busing, Martin & Levy, 1962) sur facteur d'échelle, position et agitation thermique isotrope puis anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène. Atomes d'hydrogène placés par série-différence, position et agitation thermique isotrope affinées. $\langle C-H \rangle = 0,99$ (6) Å. $R = 0,055$, $wR = 0,051$ avec $w = 1$ pour 2377 réflexions telles que $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$, $\sin\theta/\lambda \leq 0,6$ Å⁻¹, $|F_o$ relative| > 6 . $\Delta\rho = \pm 0,3$ e Å⁻³, $(\Delta/\sigma)_{max} = 0,5$. Facteurs de diffusion atomique de *International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Calculs de contacts intermoléculaires à l'aide du programme CANDIDE (Bally & Surcouf, 1976). Vue stéréoscopique à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965).*

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39927: 14 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.

Discussion. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope sont portés dans le Tableau 1 et les distances et angles interatomiques dans le Tableau 2. La Fig. 1 donne une vue de la molécule avec la numérotation et la Fig. 2 une projection selon *b*.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) pour les atomes de carbone et d'oxygène

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} / a_i^2$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
C(1)	3755 (2)	-6733 (5)	-1331 (5)	7.4 (2)
O(2)	3595 (1)	-5107 (3)	-691 (3)	5.5 (1)
C(3)	3961 (1)	-4126 (4)	39 (4)	4.7 (2)
O(4)	4413 (1)	-4560 (3)	161 (3)	6.1 (1)
C(5)	3749 (1)	-2509 (4)	639 (4)	4.2 (1)
C(6)	3177 (1)	-2267 (4)	483 (4)	4.4 (1)
C(7)	2951 (1)	-1068 (4)	-602 (4)	5.4 (2)
C(8)	2415 (1)	-838 (5)	-716 (5)	6.6 (2)
C(9)	2117 (1)	-1805 (6)	265 (5)	7.2 (2)
C(10)	2340 (1)	-2999 (6)	1335 (5)	7.8 (2)
C(11)	2872 (1)	-3272 (5)	1463 (4)	6.4 (2)
C(12)	4056 (1)	-1264 (4)	1352 (3)	4.1 (1)
O(13)	3823 (1)	186 (3)	1891 (3)	4.8 (1)
C(14)	4204 (1)	1293 (4)	2626 (4)	4.9 (2)
O(15)	4072 (1)	2616 (3)	3196 (3)	6.6 (1)
C(16)	4704 (1)	490 (4)	2505 (4)	4.2 (1)
C(17)	4617 (1)	-1044 (4)	1747 (3)	4.2 (1)
O(18)	4968 (1)	-2179 (3)	1406 (3)	5.4 (1)
C(19)	5195 (1)	1256 (4)	3170 (4)	4.5 (1)
C(20)	5225 (1)	2968 (5)	3647 (5)	6.5 (2)
C(21)	5687 (2)	3658 (5)	4323 (5)	7.3 (2)
C(22)	6122 (1)	2672 (6)	4507 (4)	6.7 (2)
C(23)	6102 (1)	992 (5)	4032 (4)	6.1 (2)
C(24)	5641 (1)	274 (5)	3375 (4)	5.2 (2)

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) et principaux angles (°)

C(1)–O(2)	1,440 (7)	C(12)–C(17)	1,478 (6)
O(2)–C(3)	1,318 (6)	O(13)–C(14)	1,406 (6)
C(3)–O(4)	1,218 (6)	C(14)–O(15)	1,188 (6)
C(3)–C(5)	1,471 (7)	C(14)–C(16)	1,453 (7)
C(5)–C(6)	1,495 (7)	C(16)–C(17)	1,350 (6)
C(5)–C(12)	1,353 (6)	C(16)–C(19)	1,469 (7)
C(6)–C(7)	1,368 (7)	C(17)–O(18)	1,314 (6)
C(6)–C(11)	1,388 (8)	C(19)–C(20)	1,391 (8)
C(7)–C(8)	1,399 (8)	C(19)–C(24)	1,391 (7)
C(8)–C(9)	1,361 (9)	C(20)–C(21)	1,386 (9)
C(9)–C(10)	1,355 (10)	C(21)–C(22)	1,367 (9)
C(10)–C(11)	1,394 (9)	C(22)–C(23)	1,366 (9)
C(12)–O(13)	1,368 (5)	C(23)–C(24)	1,386 (8)
C(1)–O(2)–C(3)	116,6 (9)	C(12)–O(13)–C(14)	108,8 (7)
O(2)–C(3)–O(4)	122,1 (11)	O(13)–C(14)–O(15)	118,4 (10)
O(2)–C(3)–C(5)	111,3 (9)	O(13)–C(14)–C(16)	108,2 (8)
O(4)–C(3)–C(5)	126,6 (11)	O(15)–C(14)–C(16)	133,4 (12)
C(3)–C(5)–C(6)	118,5 (9)	C(14)–C(16)–C(17)	107,0 (8)
C(3)–C(5)–C(12)	121,9 (10)	C(14)–C(16)–C(19)	123,9 (10)
C(6)–C(5)–C(12)	119,6 (9)	C(17)–C(16)–C(19)	129,1 (10)
C(5)–C(6)–C(7)	121,1 (10)	C(12)–C(17)–C(16)	109,0 (8)
C(5)–C(6)–C(11)	119,2 (10)	C(12)–C(17)–O(18)	124,5 (9)
C(7)–C(6)–C(11)	119,6 (11)	C(16)–C(17)–O(18)	126,5 (10)
C(6)–C(7)–C(8)	120,5 (11)	C(16)–C(19)–C(20)	121,2 (10)
C(7)–C(8)–C(9)	119,9 (13)	C(16)–C(19)–C(24)	120,6 (10)
C(8)–C(9)–C(10)	119,7 (14)	C(20)–C(19)–C(24)	118,2 (10)
C(9)–C(10)–C(11)	121,8 (14)	C(19)–C(20)–C(21)	120,4 (12)
C(6)–C(11)–C(10)	118,5 (12)	C(20)–C(21)–C(22)	120,5 (14)
C(5)–C(12)–O(13)	117,6 (9)	C(21)–C(22)–C(23)	120,0 (13)
C(5)–C(12)–C(17)	135,4 (11)	C(22)–C(23)–C(24)	120,3 (12)
O(13)–C(12)–C(17)	107,0 (7)	C(19)–C(24)–C(23)	120,6 (11)

La cohésion du cristal est assurée par des liaisons de van der Waals. La molécule comporte une liaison hydrogène intramoléculaire courte C(3)–O(4)···H(18)–O(18) (Tableau 3). La longueur de cette liaison hydrogène est du même ordre de grandeur que dans le cas de l'acide salicylique complexé avec la nicotine et est plus courte que dans les autres cas. Le contact O···O est du même ordre de grandeur que dans le cas de l'atranorine et est plus court que dans les autres cas. L'angle O–H···O et l'angle C–O···H sont plus grands que pour les autres exemples. La molécule comporte deux contacts directionnels intramoléculaires courts: C(20)–H(20)···O(15) 2,43 (7) Å, 117 (6)°, C(20)–O(15) 3,008 (6) Å; C(24)–H(24)···O(18) 2,30 (7) Å, 119 (6)°, C(24)–O(18) 2,958 (6) Å. Ces distances sont très inférieures à la somme des rayons de van der Waals (2,70 Å) des atomes d'oxygène et d'hydrogène et peuvent être attribuées à des liaisons hydrogène faibles (Taylor & Kennard, 1982).

Le furylidène et le phényle C(19)–C(24) sont presque coplanaires, l'angle dièdre des plans de ces deux cycles ayant pour valeur 13 (1)°. Habituellement l'angle dièdre entre un cycle pentagonal et un phényle vaut plus de 60°, par exemple dans les phthalimides [64,5° dans le cas du *N*-(diméthylamino-4 phényl)phthalimide

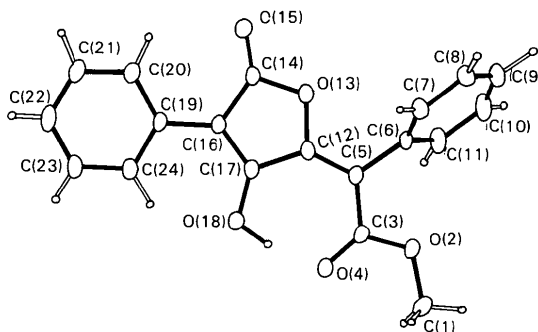


Fig. 1. Projection de la molécule et désignation des atomes.

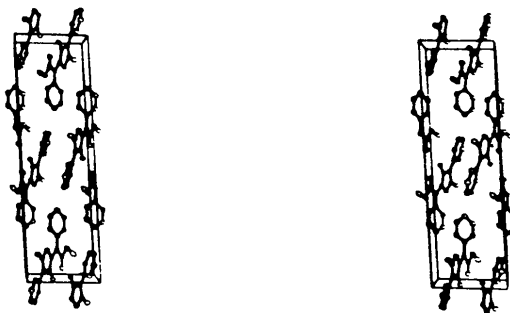


Fig. 2. Projection stéréoscopique de la maille selon l'axe *b*.

Tableau 3. Distances et angles de quelques liaisons hydrogène intramoléculaires

Composé ou complexe	C—O...H (Å)	C—O...H (°)	O...O (Å)	O—H (Å)	O—H...O (°)	Référence
Acide vulpinique	1,54 (6)	116 (5)	2,513 (5)	0,98 (6)	168 (5)	
Acide salicylique— nicotine	1,549	110,4	2,544	1,147	140,8	(a)
Atranorine	1,64 (7) 1,66 (7)	95 (5) 99 (5)	2,525 (5) 2,521 (5)	0,99 (7) 0,92 (7)	158 (5) 153 (5)	(b)
Acide salicylique— antipyrine	1,67 (13)	103,5	2,581	0,987	150,7	(c)
Acide salicylique (rayons X)	1,704	106,2	2,620	1,029	145,8	(d)
(neutrons)	1,766	107,1	2,608	0,957	145,4	(e)

Références: (a) Kim & Jeffrey (1971); (b) Brassy, Bachet, Bodo & Molho (1982); (c) Singh & Vijayan (1974); (d) Sundaralingam & Jensen (1965); (e) Bacon & Jude (1973).

(Magomedova, Dzyabchenko, Zavodnik & Belsky, 1980); 81,9° dans le cas de l'hydroxy-5 phényl-1 (phtalimidoéthyle-1)-3 pyrazolecarboxylate-4 de méthyle (Sikirica & Vicković, 1980)]. Les atomes C(1), O(2), C(3), O(4), C(5) du groupement acétyle sont presque dans le plan du furylidène comme leurs distances respectives à ce plan [0,02 (1); 0,00 (1); 0,06 (1); 0,12 (1); 0,03 (1) Å] le montrent. Par contre le furylidène et le phényle C(6)—C(11) ne sont pas coplanaires, puisque l'angle dièdre de leurs plans vaut 69 (1)°. La quasi planéité d'une grande partie de la molécule et les longueurs des liaisons C(5)—C(12) 1,353 (6) Å, C(16)—C(19) 1,469 (7) Å montrent que le groupement acétyle, le furylidène et le phényle C(19)—C(24) sont conjugués, ce qui permet d'expliquer la coloration jaune de l'acide vulpinique.

Références

- AHMADJIAN, V. & HALE, M. (1973). *The Lichens*, p. 551. New York: Academic Press.
 BACON, G. E. & JUDE, R. J. (1973). *Z. Kristallogr.* **138**, 19–40.
 BALLY, R. & SURCOUF, E. (1976). Communication privée.

- BRASSY, C., BACHET, B., BODO, B. & MOLHO, D. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 3126–3128.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
International Tables for X-ray Crystallography (1968). Tome III. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KIM, H. S. & JEFFREY, G. A. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1123–1131.
 MAGOMEDOVA, N. S., DZYABCHENKO, A. V., ZAVODNIK, V. E. & BELSKY, V. K. (1980). *Cryst. Struct. Commun.* **9**, 713–715.
 MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J.-P. (1977). *MULTAN77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
 MORNON, J. P., DELETTRE, J. & LEPICARD, G. (1979). Communication privée.
 SIKIRICA, M. & VICKOVIĆ, I. (1980). *Cryst. Struct. Commun.* **9**, 1121–1126.
 SINGH, T. P. & VIJAYAN, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 557–562.
 SUNDARALINGAM, M. & JENSEN, L. H. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1053–1058.
 TAYLOR, R. & KENNARD, O. (1982). *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5063–5070.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 783–785

Structure of Acetanilide (C₈H₉NO) at 113 K*

BY H. J. WASSERMAN, R. R. RYAN† AND S. P. LAYNE

Los Alamos National Laboratory, University of California, Los Alamos, NM 87545, USA

(Received 19 June 1984; accepted 10 December 1984)

Abstract. $M_r = 135.2$, $Pbca$, $a = 19.509$ (11), $b = 9.364$ (8), $c = 7.778$ (10) Å, $V = 1421.0$ Å³, $Z = 8$,

$D_x = 1.264$ g cm⁻³, $Mo K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 0.79$ cm⁻¹, $F(000) = 576$, $T = 113$ K. Final $R = 0.033$ for 1301 observed reflections. The structure has been redetermined at low temperature in order to verify if structural reorganization of the molecule is responsible for certain changes in the vibrational spectrum which

* This work was performed under the auspices of the US Department of Energy.

† Author to whom correspondence should be addressed.