

the two planes. The characteristic distances found, *i.e.* D [distance between N(15) and the middle of C(1)–C(5)] and h [height of N(15) above the indazole ring] are respectively 5.31 (1) and 1.120 (4) Å. These are slightly higher than the corresponding distances found in the α_2 -agonists ($D \approx 5$, $h \approx 1$ Å).

The authors acknowledge the gift of the sample (Siegfried AG, Zofingen, Switzerland).

References

- CARPY, A., HICKEL, D. & LÉGER, J.-M. (1979). *Cryst. Struct. Commun.* **8**, 945–948.
 CARPY, A., LÉGER, J.-M., LECLERC, G., DECKER, N., ROUOT, B. & WERMUTH, C. G. (1982). *Mol. Pharmacol.* **21**, 400–408.
 COATES, J., JAHN, U. & WEETMAN, D. F. (1982). *Br. J. Pharmacol.* **75**, 549–552.

- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 ISMAIL, S., JAHN, U. & WEETMAN, D. F. (1981). *Br. J. Pharmacol.* **72**, 535P–536P.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
 MOLNAR, I., THIELE, K., GEISSMANN, F. & JAHN, U. (1982). European Patent Application No. 47 328.
 POPLE, J. A. & SEGAL, G. A. (1966). *J. Chem. Phys.* **44**, 3289–3296.
 PULLMAN, B. (1971). *Aspects de la Chimie Quantique Contemporaine*, pp. 271–297. Paris: CNRS.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 TIMMERMANS, P. B. M. W. M. & VAN ZWIETEN, P. A. (1984). *Drugs Future*, **9**, 41–51.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 341–343

Structure de la Dichloro-1,4 Butanedione-2,3

PAR BERNARD DUCOURANT

Laboratoire des Acides Minéraux UA n° 79, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

CATHERINE MAURY, JEAN-PIERRE LERE-PORTE ET JEAN PETRISSANS

Laboratoire de Chimie Générale, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

ET JEAN-LOUIS RIBET

Laboratoire d'Etudes des Phases Condensées LA 233, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 1 mars 1985, accepté le 30 octobre 1985)

Abstract. $C_4H_4Cl_2O_2$, $M_r = 154.98$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 8.167$ (3), $b = 6.712$ (3), $c = 5.542$ (2) Å, $\beta = 91.87$ (2)°, $V = 303.6$ (8) Å³, $Z = 2$, $D_m = 1.65$, $D_x = 1.658$ g cm⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 9.6$ cm⁻¹, $F(000) = 1000$, $T = 216$ K, $R = 0.0346$ for 535 reflections. The molecule exhibits an antiperiplanar conformation of the carbonyl groups and a synperiplanar orientation of the adjacent C–Cl and C=O bonds. The conjugation between the two C=O groups is not appreciably affected by the two chlorine atoms. The Cl...O distance of 2.93 Å is less than the sum of the van der Waals radii.

Introduction. L'étude de la butanedione-2,3 par spectrométrie de vibration (Noack & Jones, 1960; Durig, Hannum & Brown, 1971), diffraction des électrons (Hagen & Heldberg, 1973; Danielson & Hedberg, 1979) et des RX (Eriks, Hayden, Hsi Yang &

Chan, 1983)* a montré qu'à l'état gazeux, liquide et solide, cette molécule se présente sous une conformation antiperiplanaire, résultat qui est *a priori* inconciliable avec le moment dipolaire mesuré pour le composé à l'état gazeux (Zahn, 1932; Bloom & Sutton, 1941) ou dissous (Bloom & Sutton, 1941).

Tout récemment, des déterminations effectuées par spectrométrie IR et dipolométrie sur les dihalogéno-1,4 butanediones-2,3 (Maury, Lere-Porte & Petrisans, 1986) nous ont conduit à envisager l'éventualité d'une modification de l'angle dièdre formé par les deux carbonyles sous l'influence de la substitution des atomes d'halogène. En vue de vérifier la fiabilité de cette dernière hypothèse, nous avons entrepris l'étude de la dichloro-1,4 butanedione-2,3 par diffraction des RX.

* Mémoire publié durant la réalisation de ce travail.

Partie expérimentale. Composé préparé par action du chlorure de sulfuryle sur la butanedione-2,3 (Maas, 1898) et purifié par cristallisations répétées dans l'éther de pétrole. Cristaux jaunâtres, hygroscopiques, $F = 398$ K. Monocristaux obtenus par 'transport thermique' en phase liquide à partir d'une solution saturée en dicétone (solvant: éther de pétrole) et soumise à un gradient de température ($313 < T < 318$ K). Monocristal parallélépipédique ($0,5 \times 0,5 \times 0,4$ mm); densité mesurée par picnométrie dans le tétrachlorure de carbone préalablement saturé en dicétone. Diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius équipé d'un dispositif de refroidissement par jet d'azote gazeux. Rayonnement $K\alpha_1$ du molybdène isolé par monochromateur à lame de graphite. 638 réflexions mesurées à $T = 216$ K pour $2 < \theta < 27^\circ$ ($-10 < h < 10$, $0 < k < 8$, $0 < l < 7$); mode de balayage $\omega-5/6\theta$; vitesse maximale de comptage. Trois réflexions standard (022, 420, 411) mesurées tous les 100 enregistrements; variation de leur intensité inférieure à 8%. Paramètres de maille déterminés à partir des coordonnées angulaires de 20 réflexions soigneusement centrées. Données corrigées L_p mais non de l'absorption. Structure résolue par la méthode de l'atome lourd. Affinement de la structure par *SHELX76* (Sheldrick, 1976) en matrice complète $[\sum(\Delta F)^2]$. Premiers cycles d'affinement tenant compte de l'agitation thermique isotrope des atomes ($R = 0,054$ pour les 638 réflexions); sélection de 535 réflexions telles que $\sigma(I)/I < 0,4$; affinements complémentaires en agitation anisotrope; localisation des atomes d'hydrogène par synthèse de Fourier différence; affinement terminal avec agitation anisotrope des atomes exceptés ceux d'hydrogène (agitation isotrope). Facteurs de diffusion de *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Résultats terminaux: $R = 0,0346$, $\Delta\rho_{\max} = 0,31 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,05$. Calculs effectués sur ordinateur IBM 3081 à l'aide des programmes: synthèse de Fourier: *DRF* (Zalkin, 1968); affinement: *SHELX76* (Sheldrick, 1976).

Discussion. Les coordonnées atomiques ainsi que les paramètres d'agitation thermique isotropes sont donnés dans le Tableau 1.*

Le tracé *ORTEP* (Johnson, 1965) de la molécule est représenté sur la Fig. 1. Les distances interatomiques et les angles de valence au sein de la molécule sont donnés dans le Tableau 2.

Les groupements carbonyles sont coplanaires et disposés en position *trans* (conformation anti-périplanaire) tout comme pour la butanedione-2,3 (Eriks, Hayden, Hsi Yang & Chan, 1983).

* 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 42608: 6 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 liaisons C—Cl et les carbonyles adjacents sont en position *syn* (conformation synpériplanaire), situation que l'on retrouve pour la dichloro-1,3 propanone-2 (Sørensen, 1974).

Les atomes de chlore étant extérieurs au plan des deux groupes C=O ($d = 0,13$ Å), les liaisons C=O et C—Cl forment un angle dièdre de 5° . La distance Cl...O est de 2,93 Å, valeur voisine de celle relevée pour la dichloro-1,3 propanone-2 et nettement inférieure à la somme des rayons de van der Waals (3,2 Å).

Tout récemment, Eriks *et al.* (1983) on fait observer que dans les molécules du type $R-CO-CO-R$ ($R = CH_3, OH, O^-, NH_2, Br, OCH_3, OHO^-$) la liaison entre les deux carbonyles est notablement plus grande (1,54 Å) que dans les molécules conjuguées telles que le

Tableau 1. Paramètres finals afferants à la dichloro-1,4 butanedione-2,3

(Les écarts types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses.)

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$U_{eq}(\text{Å}^2)$
Cl(1)	0-1381 (1)	0-0473 (1)	0-7822 (2)	3-10 (5)
C(1)	0-2655 (4)	0-9749 (5)	0-5458 (6)	2-1 (2)
C(2)	0-4406 (3)	0-0366 (4)	0-5936 (5)	1-66 (8)
O(1)	0-4884 (3)	0-1353 (3)	0-7633 (4)	2-45 (8)
H1C(1)	0-229 (4)	0-028 (6)	0-384 (6)	3-2 (8)
H1C(1)	0-251 (5)	0-844 (6)	0-532 (7)	3-9 (8)

Tableau 2. Paramètres géométriques de la dichloro-1,4 butanedione-2,3

(Les écarts types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses.)

Longueurs (Å)			
C(1)—C(2)	1-502 (4)	C(1)—H ¹ C(1)	0-89 (4)
C(1)—Cl	1-768 (3)	C(2)—O	1-205 (3)
C(1)—H[C(1)]	1-00 (4)	C(2)—C(2 ⁱ)	1-527 (5)
Angles (°)			
Cl—C(1)—C(2)	111-9 (2)	C(1)—C(2)—O	124-9 (3)
Cl—C(1)—H[C(1)]	114 (2)	C(1)—C(2)—C(2 ⁱ)	114-6 (3)
Cl—C(1)—H ¹ C(1)	105 (3)	O—C(2)—C(2 ⁱ)	120-6 (3)
H[C(1)]—C(1)—H ¹ —[C(1)]	104 (3)		
Torsions (°)			
Cl—C(1)—C(2)—O	4-08 (5)	O—C(2)—C(2 ⁱ)—O ⁱ	180-0 (5)

Code de symétrie: (i) $1 - x, -y, 1 - z$.

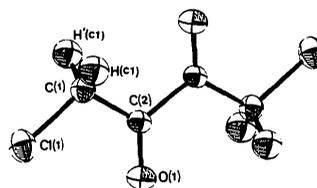


Fig. 1. Représentation en perspective de la molécule de dichloro-1,4 butanedione-2,3.

butadiène-1,3 (1,48 Å) et le propenal (1,45 Å); la molécule présente donc un caractère de simple liaison plus accentué que dans ces dernières molécules, phénomène qui selon Eriks *et al.* (1983) serait attribuable à la contribution de la forme résonante $O^- - C^+(R) - C^+(R) - O^-$ dans la structure électronique des dérivés dicarbonylés.

La quasi invariance de la distance entre les deux carbonyles lorsqu'on passe de la dicétone à son dérivé dichloré (respectivement 1,540 et 1,527 Å) donne à penser que la substitution des atomes de chlore en α du carbonyle ne modifie pas la conjugaison entre les deux groupes $C=O$ de façon appréciable.

Comme pour la butanedione-2,3 mais de façon moins marquée, la liaison $C(1) - C(2)$ est plus courte que $C(2) - C(2')$; l'écart est de 0,025 Å pour le dérivé dihalogéné et de 0,065 Å pour la dicétone non substituée.

En conclusion, la structure de la dichloro-1,4 butanedione-2,3 à l'état solide se caractérise par une disposition antipériplanaire de ses deux groupes carbonyle et une orientation synpériplanaire des groupes $C=O$ et $C-Cl$ adjacents. Nous montrerons dans un prochain mémoire que les conformères centrosymétriques de ce composé ont un moment dipolaire incompatible avec leur structure tout comme la dicétone non substituée.

Nous exprimons nos plus vifs remerciements à MM G. Mascherpa et R. Fourcade (Laboratoire des Acides Minéraux, LA 79 Montpellier) pour l'aide qu'ils ont bien voulu apporter à la réalisation de ce travail.

Références

- BLOOM, G. I. M. & SUTTON, L. E. (1941). *J. Chem. Soc.* pp. 727-742.
 DANIELSON, D. D. & HEDBERG, K. (1979). *J. Am. Chem. Soc.* **101**(14), 3730-3734.
 DURIG, J. R., HANNUM, S. E. & BROWN, S. C. (1971). *J. Phys. Chem.* **75**(13), 1946-1956.
 ERIKS, K., HAYDEN, T. D., HSI YANG, S. & CHAN, I. Y. (1983). *J. Am. Chem. Soc.* **105**(12), 3940-3947.
 HAGEN, K. & HELDBERG, K. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* **95**(25), 8266-8269.
 JOHNSON, C. K. (1965). Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 MAAS, K. (1898). *Chem. Zentralbl.* **1**, 24-25.
 MAURY, C., LERE-PORTE, J. P. & PETRISSANS, J. (1986). A paraître.
 NOACK, K. & JONES, R. N. (1960). *Z. Elektrochem.* **64**(5), 707-713.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
 SØRENSEN, A. M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1366-1368.
 ZAHN, C. T. (1932). *Phys. Rev.* **40**, 291-298.
 ZALKIN, A. (1968). Berkeley, Californie. Travaux non publiés.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 343-347

Structure of 9-Acetoxy-10-(2,4-diacetoxyphenyl)anthracene*

BY ALEKSANDER ROSZAK

Institute of Chemistry, Nicolaus Copernicus University, Gagarina 7, 87-100 Toruń, Poland

AND TERESA BOROWIAK

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland

(Received 9 September 1985; accepted 11 October 1985)

Abstract. $C_{26}H_{20}O_6$, $M_r = 428.45$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 10.513$ (2), $b = 14.325$ (2), $c = 8.785$ (1) Å, $\alpha = 105.16$ (1), $\beta = 120.90$ (1), $\gamma = 93.47$ (1)°, $V = 1065.0$ (3) Å³, $Z = 2$, $D_m = 1.33$ (1), $D_x = 1.336$ Mg m⁻³, m.p. = 457.2-458.7 K, $\lambda(Cu K\alpha) = 1.54178$ Å, $\mu = 0.70$ mm⁻¹, $F(000) = 448$, room temperature, $R = 0.042$ for 2465 observed reflections. The influence of substituents on the internal angles of the benzene ring was determined by using the analysis proposed by Domenicano & Murray-Rust [*Tetrahedron Lett.* (1979), pp. 2283-2286]. The geom-

etry of the 9,10-disubstituted anthracene ring system has been analysed and compared with that of unsubstituted anthracene.

Introduction. 9-Acetoxy-10-arylanthracenes, which all exhibit a marked fluorescence in organic solvents (Gronowska, Aleksandrak & Heldt, 1981), have been investigated as active media in dye lasers (Heldt, 1983). It was found (Heldt, 1983) that of the above compounds those having an OAc group in position 2 of the benzene ring show laser activity different from the others, probably due to the interaction of this group with the π electrons of anthracene. In order to explain these differences, X-ray structural studies of some

* IUPAC name: 4-(10-acetoxy-9-anthryl)-1,3-phenylene diacetate.