

Structure du Céroptène

PAR M. SBIT, L. DUPONT ET O. DIDEBERG

Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique B5, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

ET C. VILAIN

Département de Chimie, Institut de Chimie B6, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

(Reçu le 16 février 1987, accepté le 29 juin 1987)

Abstract. 3-Hydroxy-5-methoxy-4,4-dimethyl-2-(1-oxo-3-phenyl-2-propenyl)-2,5-cyclohexadien-1-one, $C_{18}H_{18}O_4$, $M_r = 298.34$, m.p. = 412–413 K, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 8.3347$ (5), $b = 10.0481$ (5), $c = 10.0573$ (6) Å, $\alpha = 112.14$ (4), $\beta = 92.86$ (4), $\gamma = 94.18$ (4)°, $V = 775.4$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.278$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 0.649$ mm⁻¹, $T = 290$ K, $F(000) = 316$, final $R = 0.076$ for 1931 observed reflections. Structure solved by direct methods. The gem dimethyl group is oriented at the opposite side to the O–H...O intramolecular bond.

Introduction. Le céroptène est un pigment jaune cristallisable isolé au début du siècle (Blasdale, 1903) de l'exsudat des frondes de fougères 'goldback', *Pityrogramma triangularis* (Kaulf.) Maxon. Sa structure, élucidée beaucoup plus tard et confirmée par synthèse (Nilsson, 1959), est de type chalcone et peut être représentée par trois tautomères céto-énoliques [Fig. 1: (I), (II) et (III)] à partir des données de la spectroscopie infrarouge. Récemment, la structure (II) avait été proposée comme représentant le mieux le céroptène, après analyse de spectres de RMN-¹H et ¹³C (Markham, Vilain, Wollenweber, Dietz & Schilling, 1985). Par la suite, cette interprétation fut revue sur la

base de mesures à haute résolution en RMN-¹H (Vilain, Hubert, Dupont, Markham & Wollenweber, 1987) d'où il ressort que le tautomère (I) constitue 13% du mélange à l'équilibre (CDCl₃, température ambiante) tandis que les formes (II) et (III) sont en fait indistinguables et constituent les 87% restant.

Partie expérimentale. Cristallisé dans le méthanol. Cristal jaune: 0,4 × 0,2 × 0,4 mm. Paramètres de la maille déterminés à partir de 51 réflexions ($27 \leq \theta \leq 43^\circ$). Diffractomètre Siemens, 3896 réflexions mesurées, $5 \leq \theta \leq 55^\circ$, Cu $K\alpha$, monochromatisée au graphite, balayage ω , 1948 réflexions indépendantes, $-8 \leq h \leq 8$, $-10 \leq k \leq 9$, $0 \leq l \leq 10$, $R_{\text{int}} = 0,03$. Réflexions de référence: $5865 \leq F_o(2\bar{1}\bar{3}) \leq 6184$, $3863 \leq F_o(040) \leq 4109$. Corrections d'absorption par la méthode empirique de North, Phillips & Mathews (1968): coefficient de transmission compris entre 0,31 et 0,60. Structure déterminée avec le programme *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Affinement basé sur F (matrice entière des équations normales) avec *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Facteurs de diffusion sont ceux de *SHELX*. Facteurs de température anisotrope affinés pour les atomes non-hydrogène; atomes H placés suivant des paramètres géométriques standard, excepté H[O(3)] obtenu par Fourier-différence. Facteur B global affiné pour les H = 7,2 (3) Å², sauf celui des méthyles, considérés comme des groupes rigides pour lesquels il vaut 7,5 (3) Å². Facteur R final = 0,076 pour 1931 réflexions considérées comme observées [$I > 2,5\sigma(I)$];* $wR = 0,106$ avec $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0,057578 F_o^2]$. $\Delta/\sigma \leq 0,2$. Limites des hauteurs de pic dans le Fourier-différence final: -0,3 et 0,3 e Å⁻³.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des coordonnées des atomes H ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44199: 12 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.

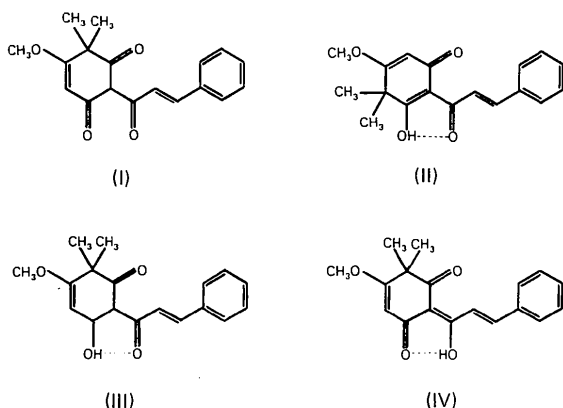


Fig. 1. Quelques formes tautomères du céroptène.

Discussion. Les coordonnées atomiques relatives sont rassemblés dans le Tableau 1. La structure obtenue s'avère être (III) (Fig. 1) plutôt que (II) avec le groupement gem-diméthyl orienté comme dans les dicéoptène- α et - ε (Sbit, Dupont, Dideberg & Vilain, 1987a, b). L'examen des longueurs des liaisons (Tableau 2) montre cependant que plusieurs liaisons C—C et

C—O ont un caractère intermédiaire entre la liaison simple et la liaison double, ce qui permet de considérer la forme tautomère (IV) comme contribuant avec la (III) à la structure moléculaire à l'état cristallin. Ainsi les distances C(2)—O(1) et C(7)—O(3) sont presque équivalentes avec des valeurs nettement plus grandes que celles correspondant à des cétones. La liaison C(1)—C(2) est 0,09 Å plus longue qu'une liaison double C=C tandis que C(1)—C(7) est plus courte de 0,05 Å qu'une liaison C(sp²)—C(sp²) normale (Lide, 1962). C(7)—C(8) et C(2)—C(3) sont également plus courtes que les valeurs attendues tandis que C(8)—C(9) est bien conforme à une liaison double. Il faut remarquer également la liaison C(4)—C(5): 1,480 (3) Å nettement plus courte que C(6)—C(5): 1,541 (3) Å. Au sujet des angles des liaisons, il n'y a pas de valeur anormale à signaler. La distance O(1)—O(3) = 2,409 (3) Å est la plus courte observée si on la compare aux valeurs trouvées dans les dicéoptène- α et - ε . L'hydrogène H(1) participe à la liaison hydrogène intramoléculaire O(1)···H···O(3) où O—H—O = 150 (2)°, O(1)—H(1) = 1,40 (2), O(3)—H(1) = 1,09 (2) Å. Sur la Fig. 2, H(1) a été représenté lié à O(3) car le Fourier-différence présente un pic à cet endroit (0,5 e Å⁻³). En fait, H(1) semble plutôt partagé de façon presque égale entre les oxygènes O(1) et O(3). Le cycle benzène est plan avec un écart maximum égal à 0,009 (2) Å. Le cycle C(1)—C(6) (plan moyen P1) présente les angles de torsion internes suivants: C(6)—C(1)—C(2)—C(3) = 4,2 (2), C(1)—C(2)—C(3)—C(4) = -0,2 (3), C(2)—C(3)—C(4)—C(5) = 2,2 (3), C(3)—C(4)—C(5)—C(6) = -7,4 (2), C(4)—C(5)—C(6)—C(1) = 11,0 (2) et C(5)—C(6)—C(1)—C(2) = -9,7 (2)°. Les paramètres de Cremer & Pople (1975) calculés avec le programme PUCK2 (Luger & Bülow, 1983) valent respectivement: $Q = 0,086 (3) \text{ \AA}$, $\theta = 130 (2)^\circ$ et $\varphi = 101 (2)^\circ$. La conformation type la plus proche est la 'demi-chaîne' pour laquelle $90 < \theta < 180^\circ$ et $\varphi = 90^\circ$. L'amplitude des déformations du cycle C(1)—C(6) par rapport à son

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires ($\times 10^4$) et les B_{eq} des atomes avec les écarts-type

$B_{eq} = \frac{8}{3}\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$ où a_i est la constante de la maille directe.

	x	y	z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
C(1)	5616 (3)	3185 (2)	9777 (3)	4,18 (8)
C(2)	7234 (3)	3789 (2)	9822 (3)	4,42 (8)
C(3)	8453 (3)	3910 (2)	10920 (3)	4,65 (8)
C(4)	8094 (3)	3446 (2)	11983 (3)	4,46 (8)
C(5)	6494 (3)	2754 (2)	12067 (2)	4,27 (8)
C(6)	5168 (3)	2767 (2)	10948 (3)	4,27 (7)
C(7)	4512 (3)	3065 (2)	8602 (3)	4,60 (8)
C(8)	2873 (3)	2393 (2)	8393 (3)	4,80 (8)
C(9)	1827 (3)	2291 (3)	7302 (3)	4,94 (8)
C(10)	178 (3)	1586 (2)	7011 (3)	4,70 (8)
C(11)	-822 (3)	1654 (3)	5891 (3)	5,37 (9)
C(12)	-2385 (3)	991 (4)	5592 (3)	6,68 (11)
C(3)	-2946 (3)	210 (4)	6365 (3)	6,65 (11)
C(14)	-1981 (3)	116 (3)	7470 (3)	6,07 (10)
C(15)	-432 (3)	799 (3)	7791 (3)	5,31 (9)
C(16)	6662 (3)	1154 (3)	11770 (3)	5,39 (9)
C(17)	5909 (3)	3525 (3)	13578 (3)	5,53 (9)
C(18)	10812 (3)	4022 (4)	13063 (4)	6,74 (11)
O(1)	7648 (2)	4254 (2)	8845 (2)	5,61 (7)
O(2)	3788 (2)	2361 (2)	11104 (2)	6,32 (8)
O(3)	4977 (2)	3523 (2)	7628 (2)	5,69 (7)
O(4)	9162 (2)	3492 (2)	13048 (2)	5,61 (7)
H(1)	6202 (20)	4035 (20)	7984 (20)	7,2 (2)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) avec les écarts-type

C(2)—C(1)	1,430 (2)	C(8)—C(7)	1,448 (4)
C(6)—C(1)	1,448 (3)	O(3)—C(7)	1,294 (3)
C(7)—C(1)	1,423 (4)	C(9)—C(8)	1,335 (4)
C(3)—C(2)	1,427 (3)	C(10)—C(9)	1,462 (4)
O(1)—C(2)	1,288 (3)	C(11)—C(10)	1,393 (3)
C(4)—C(3)	1,355 (3)	C(15)—C(10)	1,396 (3)
C(5)—C(4)	1,480 (3)	C(12)—C(11)	1,384 (4)
O(4)—C(4)	1,342 (3)	C(13)—C(12)	1,371 (4)
C(6)—C(5)	1,541 (3)	C(14)—C(13)	1,376 (4)
C(16)—C(5)	1,540 (3)	C(15)—C(14)	1,379 (4)
C(17)—C(5)	1,546 (3)	C(18)—O(4)	1,435 (3)
O(2)—C(6)	1,230 (3)		
C(1)—C(2)—C(3)	122,8 (2)	C(7)—C(1)—C(2)	118,2 (2)
O(1)—C(2)—C(3)	117,1 (2)	C(7)—C(1)—C(6)	123,3 (2)
O(1)—C(2)—C(1)	120,2 (2)	C(8)—C(7)—C(1)	123,2 (2)
C(4)—C(3)—C(2)	120,0 (2)	O(3)—C(7)—C(1)	119,9 (2)
C(5)—C(4)—C(3)	123,9 (2)	O(3)—C(7)—C(8)	116,8 (2)
O(4)—C(4)—C(3)	124,3 (2)	C(9)—C(8)—C(7)	123,5 (2)
O(4)—C(4)—C(5)	111,7 (2)	C(10)—C(9)—C(8)	125,9 (2)
C(6)—C(5)—C(4)	114,6 (2)	C(11)—C(10)—C(9)	119,6 (2)
C(16)—C(5)—C(4)	108,1 (2)	C(15)—C(10)—C(9)	122,4 (2)
C(16)—C(5)—C(6)	106,1 (2)	C(15)—C(10)—C(11)	117,9 (2)
C(17)—C(5)—C(4)	109,6 (2)	C(12)—C(11)—C(10)	120,7 (2)
C(17)—C(5)—C(16)	107,6 (2)	C(13)—C(12)—C(11)	120,1 (2)
C(17)—C(5)—C(16)	110,7 (2)	C(14)—C(13)—C(12)	120,4 (2)
C(1)—C(6)—C(5)	119,3 (2)	C(15)—C(14)—C(13)	119,7 (2)
O(2)—C(6)—C(5)	115,8 (2)	C(14)—C(15)—C(10)	121,1 (2)
O(2)—C(6)—C(1)	124,8 (2)	C(18)—O(4)—C(4)	119,1 (2)
C(6)—C(1)—C(2)	118,5 (2)		

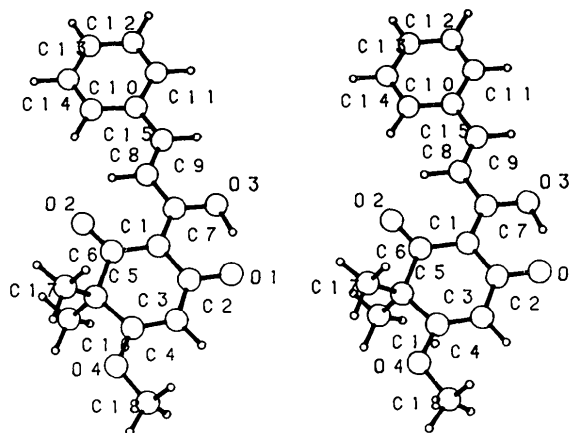


Fig. 2. Vue stéréographique du céroptène.

plan moyen est intermédiaire entre celle observée dans les dicéoptène- α [$Q = 0,043$ (3)Å] et $-\epsilon$ [$Q = 0,122$ (3)Å]. L'angle entre les normales aux plans moyens $P1-P2[C(1)C(7)C(8)O(3)] = 1,4$ (1) $^\circ$ (8 à 14 $^\circ$ dans les dicéoptène- α et $-\epsilon$). La cohésion du cristal est assurée uniquement par des liaisons de van der Waals.

Les auteurs remercient M. M. Vermeire pour son assistance technique au niveau des mesures diffractométriques.

Références

- BLASDALE, W. C. (1903). *J. Am. Chem. Soc.* **25**, 1141–1143.
 CREMER, D. & POPLE, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
 LIDE, D. R. (1962). *Tetrahedron*, **17**, 125–134.

- LUGER, P. & BÜLOW, R. (1983). *J. Appl. Cryst.* **16**, 431–432.
 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. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
 MARKHAM, K. R., VILAIN, C., WOLLENWEBER, E., DIETZ, V. H. & SCHILLING, G. (1985). *Z. Naturforsch. Teil C*, **40**, 317–320.
 NILSSON, M. (1959). *Acta Chem. Scand.* **13**, 750–757.
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
 SBIT, M., DUPONT, L., DIDEBERG, O. & VILAIN, C. (1987a). *Acta Cryst.* **C43**, 722–725.
 SBIT, M., DUPONT, L., DIDEBERG, O. & VILAIN, C. (1987b). *Acta Cryst.* **C43**, 725–728.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
 VILAIN, C., HUBERT, A. J., DUPONT, L., MARKHAM, K. R. & WOLLENWEBER, E. (1987). *Z. Naturforsch.* A publier.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 2206–2209

Structures of 1-Phenyl-2,3,4-tris(trifluoromethyl)pyrrolo[3,2-*c*]quinoline (1) and 2-Fluoro-3-pentafluoroethyl-1-phenyl-2,3,4-tris(trifluoromethyl)-2,3-dihydropyrrolo[3,2-*c*]quinoline (2)

BY ZHAOCHANG FAN AND LIFO CHEN

Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, 345 Linglin Lu, Shanghai, China

(Received 5 March 1987; accepted 26 June 1987)

Abstract. (1) C₂₀H₉F₉N₂, $M_r = 448.29$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 10.044$ (3), $b = 19.452$ (5), $c = 10.209$ (3) Å, $\beta = 117.78$ (2) $^\circ$, $V = 1764.7$ (10) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.687$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha_1) = 0.70926$ Å, $\mu = 0.18$ mm⁻¹, $F(000) = 896$, room temperature, $R = 0.072$ for 1940 independent observed reflections. (2) C₂₂H₉F₁₅N₂, $M_r = 586.30$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 11.381$ (5), $b = 19.110$ (6), $c = 9.982$ (5) Å, $V = 2170.9$ (15) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.794$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha_1) = 0.70926$ Å, $\mu = 0.22$ mm⁻¹, $F(000) = 1160$, room temperature, $R = 0.054$ for 1919 independent observed reflections. The lone electron pair of N(1) for (1) takes part in conjugation (the pyrrole and quinoline rings form a π -conjugated system), but there is no conjugated system in the pyrrole ring of (2). The bond lengths of C–C and C–F on C(2) and C(3) in (2) are longer than the normal values, probably owing to steric hindrance.

Introduction. Compound (1) is a minor product of the ring-closing reaction of 2-phenylimino-3-phenylimino-fluoromethylene-4-trifluoromethylperfluorohexene-[3] with aniline in dimethylformamide at 393–433 K in the presence of KF, and compound (2) is obtained by the reaction of 5-phenylimino-4-phenyliminomethylene-3-

trifluoromethyl-3-pentafluoroethylperfluorohexane with dimethylformamide at 393–413 K (Chen, Wu & Wang, 1984). Such a ring-closing reaction, in which a nitrogen atom attacks an intramolecular inert difluoromethylene group, has rarely been reported. The determination of both structures of these heterocycles will provide a sound basis for exploring the reaction mechanism.

Experimental. Colourless crystals from *n*-hexane, D_m not determined; RASA-IIS diffractometer, $\omega/2\theta$ scan, $3 < 2\theta < 52^\circ$ for (1) and $3 < 2\theta < 56^\circ$ for (2), graphite-monochromated Mo $K\alpha_1$ radiation; lattice parameters from least-squares refinement of 12 medium-angle reflections [$12.57 \leq 2\theta \leq 33.08^\circ$ for (1) and $21.98 \leq 2\theta \leq 33.05^\circ$ for (2)]; no significant variation in intensity for three standard reflections; Lorentz and polarization corrections, no absorption correction applied; *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980), manual choice of starting reflections on the bottom of the convergence map.

(1) Systematic absences $k + l = 2n + 1$ for $h0l$ and $k = 2n + 1$ for $0k0$; space group $P2_1/c$; 3496 independent reflections ($0 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 24$,