

carbaborane cage forms an asymmetric bridge with B(9)—H_b(10) = 1.12 (3), B(10)—H_b(10) = 1.49 (4) and B(11)—H_b(10) = 1.87 (3) Å.

The zwitterionic compound with negative charge on the carbaborane cage and positive charge on S(CH₃)₂ is formed by splitting of the O—C bond of the dioxane ring, the O(2) and C(3) atoms being bonded to the carbaborane cage and to S(CH₃)₂, respectively. The orientation of the dioxane O(2)—C(6)—C(5)—O(1)—C(4)—C(3) chain is defined by torsion angles given in Table 2. The C—O and C—C distances in this chain, mean C—O = 1.408 (3), mean C—C = 1.496 (3) Å, are only slightly different from those reported for the dioxane ring itself: O—C = 1.425 (3), C—C = 1.478 (3) Å (Buschmann, Müller & Luger, 1986). The arrangement of the molecules in the unit cell is illustrated in Fig. 2.

We thank Drs B. Štíbr and J. Plešek from the Institute of Inorganic Chemistry for supplying the crystals.

References

- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 129–147.
 BUSCHMANN, J., MÜLLER, E. & LUGER, P. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 873–876.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 CLEGG, W. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 22–28.
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 PLEŠEK, J., ŠTÍBR, B. & HEŘMÁNEK, S. (1989). Private communication.
 SHOEMAKER, D. P. (1970). *J. Appl. Cryst.* **3**, 179–180.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 1966–1970

Structures de Trois Dérivés de la Benzo[*f*]flavone: Fluoro-4' Benzo[*f*]flavone, Méthoxy-4' Benzo[*f*]flavone, Hydroxy-5 Benzo[*f*]flavone

PAR A. NEUMAN, J. BECQUART, H. GILLIER, Y. LEROUX ET P. QUEVAL*

Laboratoire de Chimie Structurale Biomoléculaire, UFR Médicale, Université de Paris-Nord, 74, Rue Marcel Cachin, 93012 Bobigny CEDEX, France

ET J. L. MORETTI

Laboratoire de Biophysique Médicale, UFR Médicale, Université de Paris-Nord, 74, Rue Marcel Cachin, 93012 Bobigny CEDEX, France

(Reçu le 20 décembre 1988, accepté le 28 mars 1989)

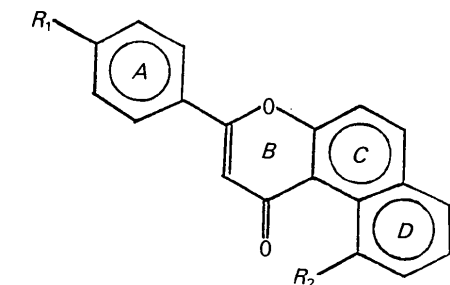
Abstract. BF2: C₁₉H₁₁FO₂, *M_r* = 290.3, monoclinic, *P*₂₁/*n*, *a* = 21.795 (3), *b* = 3.844 (1), *c* = 16.131 (2) Å, β = 101.31 (2)°, *V* = 1325.2 Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.456 g cm⁻³, λ(Cu Kα) = 1.5418 Å, μ = 8.695 cm⁻¹, *T* = 293 K, *R* = 0.052 for 1366 observed independent reflections. BF3: C₂₀H₁₄O₃, *M_r* = 302.3, monoclinic, *P*₂₁/*a*, *a* = 20.633 (3), *b* = 3.924 (1), *c* = 19.537 (3) Å, β = 114.62 (2)°, *V* = 1438.0 Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.397 g cm⁻³, λ(Cu Kα) = 1.5418 Å, μ = 7.680 cm⁻¹, *T* = 293 K, *R* = 0.060 for 1476 observed independent reflections. BF4: C₁₉H₁₂O₃, *M_r* = 288.3, monoclinic, *P*₂₁/*n*, *a* = 15.861 (3), *b* = 17.535 (3), *c* = 4.887 (1) Å, β = 95.39 (2)°, *V* = 1353.2 Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.416 g cm⁻³, λ(Cu Kα) = 1.5418 Å, μ = 7.886 cm⁻¹, *T* = 293 K, *R* = 0.056 for 1321 observed independent reflections. The phenyl ring in each

molecule is planar. BF4 has the least distorted fused-ring system because of hydrogen bonding between the hydroxy and carboxy groups, leading to a conjugated pseudo-ring. The benzoflavone parent molecule is more nearly planar than the substituted molecules: the phenyl ring makes an angle of 0.5° with the plane of the fused-ring system, compared with 3.3, 4.4 and 9.4° for BF2, BF3 and BF4.

Introduction. La benzo[*f*]flavone (BF1) (Rossi, Cantrell, Farber, Dyott, Carrell & Gluska, 1980) est une molécule de synthèse appartenant à la série chimique naturelle des flavones, largement représentée dans le règne végétal. La présence d'un substituant benzo l'apparente aux carbures polycycliques cancérigènes. Cette analogie se retrouve en partie dans les propriétés biologiques; BF1 est en effet un très bon inducteur enzymatique, surtout au niveau pul-

* Décédé.

monaire (Queval & Beaumartin, 1978); BF1 est aussi immunodépresseur et promoteur (Queval, Beaumartin, Morin, Courtois & Lafuma, 1979). Afin d'étudier les raisons chimiques d'une telle activité biologique, une série de composés très proches a été synthétisée. Nous décrivons dans ce mémoire trois de ces dérivés: la fluoro-4' benzo[*f*]flavone (BF2), la méthoxy-4' benzo[*f*]flavone (BF3) et l'hydroxy-5 benzo[*f*]flavone (BF4).



R_1	R_2	
H	H	Benzo[<i>f</i>]flavone (BF1)
F	H	Fluoro-4' benzo[<i>f</i>]flavone (BF2)
OCH ₃	H	Méthoxy-4' benzo[<i>f</i>]flavone (BF3)
H	OH	Hydroxy-5 benzo[<i>f</i>]flavone (BF4)

Tableau 1. Données cristallographiques

	BF2	BF3	BF4	BF1 (Rossi, 1980)
Formule	C ₁₆ H ₁₁ FO ₂	C ₂₀ H ₁₄ O ₃	C ₁₉ H ₁₂ O ₃	C ₁₉ H ₁₂ O ₂ ·H ₂ O
Couleur	Incolore	Orange	Incolore	Jaune
Forme et dimensions (mm)	Prisme 1,5 × 0,5 × 0,1	Aiguille 1,5 × 0,1 × 0,1	Prisme 0,5 × 0,5 × 0,2	Prisme 0,15 × 0,15 × 0,10
Groupe spatial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>a</i> (Å)	21,795 (3)	20,633 (3)	15,861 (3)	13,714 (3)
<i>b</i> (Å)	3,844 (1)	3,924 (1)	17,535 (3)	21,046 (5)
<i>c</i> (Å)	16,131 (2)	19,537 (3)	4,887 (1)	4,988 (1)
β (°)	101,31 (2)	114,62 (2)	95,39 (2)	—
<i>V</i> (Å ³)	1325,2	1438,0	1353,2	1439,7
<i>D_m</i> (g cm ⁻³)	1,45	1,40	1,42	1,337
<i>D_x</i> (g cm ⁻³)	1,456	1,397	1,416	1,339
Max. 2θ (°)	138	138	138	138
Nombre de réflexions indépendantes mesurées	1366	1476	1321	1368
Nombre de réflexions indépendantes observées	—	$I > 3\sigma(I)$	—	$I > \sigma(I)$
Max. Δ/σ	0,06	0,1	0,3	—
<i>R</i> final	0,052	0,060	0,056	0,058
<i>wR</i>	0,053	0,077	0,070	—
<i>w</i>	$1/\sigma^2$	Unit	Unit	—
		Ecart types		
C—C (Å)	0,003	0,005	0,005	0,005
C—H (Å)	0,01	0,03	0,03	0,04
C—C (°)	0,2	0,3	0,3	0,3
C—C—H (°)	1	2	2	2

Partie expérimentale. Intensités collectées sur diffractomètre automatique 4 cercles PW1100 Philips à température ambiante. Balayage $\theta-2\theta$ ($\theta_{\max} = 69^\circ$). Paramètres de maille affinés par la méthode des moindres carrés à partir de 25 réflexions. Trois réflexions de référence mesurées toutes les 2 h sans variation significative, mesure d'un demi espace réciproque; BF2: $-20 \leq h \leq 20$, $0 \leq k \leq 3$, $-13 \leq l \leq 13$; BF3: $-22 \leq h \leq 22$, $0 \leq k \leq 4$, $-21 \leq l \leq 21$; BF4: $-18 \leq h \leq 18$, $-21 \leq k \leq 21$, $0 \leq l \leq 5$. Pas de correction d'absorption. Résolution des structures par *MULTAN77* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). Mesure des densités par la méthode de flottaison. Tous les atomes d'hydrogène ont été positionnés sur série différence puis affinés par *XRAY* (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972). Sur la série différence finale les plus importants pics ininterprétés ont une densité inférieure à $0,3 \text{ e \AA}^{-3}$. Données cristallographiques regroupées dans le Tableau 1. Affinement basé sur les *F* effectué en anisotrope pour les atomes lourds et en isotrope pour les atomes d'hydrogène. Coefficients des facteurs de diffusion utilisés donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Discussion. Le Tableau 1 montre que la précision des quatre structures, BF1, BF2, BF3 et BF4, est du même ordre de grandeur en ce qui concerne le nombre de réflexions observées, le facteur *R* final et les écarts types sur les liaisons et angles de valence. Ces conditions justifient une comparaison précise des

résultats. Les Figs. 1, 2 et 3 représentent les molécules BF2, BF3 et BF4 suivant le programme *ORTEP* (Johnson, 1965). Les coordonnées finales des atomes lourds sont listées dans le Tableau 2.* Le Tableau 3 donne les longueurs des liaisons interatomiques, le Tableau 4 donne la valeur des angles de valence pour ces quatre composés. Leur examen nous permet de faire les remarques suivantes.

La région du carbone C(14), analogue pour BF1 et BF4, est perturbée pour BF2 par la présence sur C(14) d'un atome de fluor électroattracteur et pour BF3 par celle d'un groupe méthoxy donneur. Les liaisons C(14)—C(15) et C(14)—C(13) sont respectivement raccourcies ou rallongées. Par ailleurs dans le cas de BF3 l'accommodation du groupe méthoxy impose une augmentation de l'angle O(14)—C(14)—C(13) compensée par une diminution de O(14)—C(14)—C(15).

La partie de molécule des cycles *B*, *C* et *D*, identique pour BF1, BF2 et BF3, diffère pour BF4 par l'adjonction d'une fonction phénol en C(17). Une déformation angulaire au niveau des carbones C(4), C(10), C(5) et C(17) réduit les répulsions entre O(4) et O(17)—HO(17) qu'une liaison hydrogène courte associe [O(4)···O(17): 2,440 (4); O(4)···HO(17):

* La liste des facteurs de structure, des coordonnées des atomes d'hydrogène et des facteurs d'agitation thermique anisotrope a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52099: 57 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.

1,58 (4) Å]. Il apparaît ainsi un pseudo-cycle conjugué C(4) C(10) C(5) C(17) O(17) O(4) dont les côtés C(4)—C(10) et C(17)—O(17) sont raccourcis, le premier [1,454 (5) Å] par rapport à la moyenne correspondante calculée sur BF1, BF2, et BF3

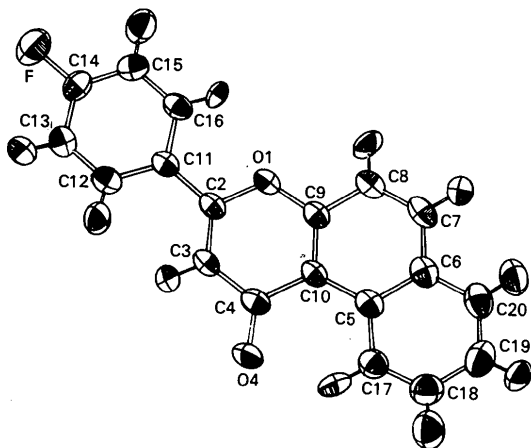


Fig. 1. Fluoro-4' benzo[flavone (BF2).

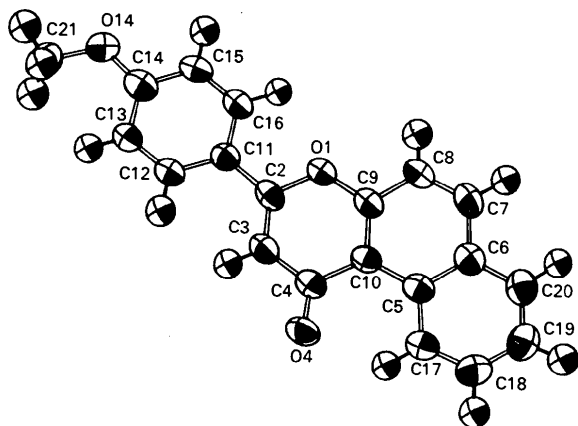


Fig. 2. Méthoxy-4' benzo[flavone (BF3).

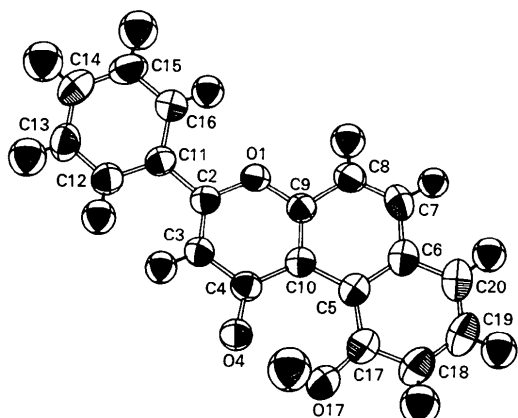


Fig. 3. Hydroxy-5 benzo[flavone (BF4).

Tableau 2. Coordonnées des atomes lourds de BF2, BF3, BF4 et U_{eq} (Å²)

$$U_{eq} = 1/3[U_{11} + U_{22} + U_{33} + 2(U_{23}\cos\alpha + U_{13}\cos\beta + U_{12}\cos\gamma)].$$

	x	y	z	U_{eq}
BF2				
O(1)	0,8970 (1)	0,0658 (3)	0,2829 (1)	0,036
O(4)	1,0551 (1)	-0,3848 (3)	0,4125 (1)	0,048
F	0,6773 (1)	0,1340 (4)	0,4773 (1)	0,069
C(2)	0,9003 (1)	-0,0506 (4)	0,3634 (1)	0,031
C(3)	0,9530 (1)	-0,1983 (5)	0,4063 (1)	0,034
C(4)	1,0084 (1)	-0,2348 (5)	0,3717 (1)	0,034
C(5)	1,0562 (1)	-0,0844 (5)	0,2424 (1)	0,033
C(6)	1,0464 (1)	0,0516 (5)	0,1588 (1)	0,037
C(7)	0,9862 (1)	0,1825 (5)	0,1216 (1)	0,047
C(8)	0,9387 (1)	0,1814 (5)	0,1635 (1)	0,039
C(9)	0,9486 (1)	0,0477 (5)	0,2463 (1)	0,032
C(10)	1,0053 (1)	-0,0917 (5)	0,2867 (1)	0,030
C(11)	0,8416 (1)	-0,0004 (4)	0,3934 (1)	0,031
C(12)	0,7893 (1)	0,1489 (5)	0,3414 (1)	0,039
C(13)	0,7341 (1)	0,1909 (5)	0,3694 (1)	0,044
C(14)	0,7316 (1)	0,0909 (5)	0,4494 (2)	0,045
C(15)	0,7818 (1)	-0,0539 (6)	0,5034 (1)	0,041
C(16)	0,8366 (1)	-0,0983 (5)	0,4746 (1)	0,037
C(17)	1,1170 (1)	-0,2071 (5)	0,2776 (1)	0,042
C(18)	1,1638 (1)	-0,1894 (6)	0,2334 (2)	0,053
C(19)	1,1538 (1)	-0,0570 (6)	0,1511 (2)	0,055
C(20)	1,0959 (1)	0,0621 (6)	0,1150 (1)	0,048
BF3				
O(1)	0,0885 (1)	0,4770 (6)	0,2379 (1)	0,046
O(4)	-0,1096 (1)	0,8903 (7)	0,1419 (1)	0,058
O(14)	0,2613 (1)	0,4636 (7)	0,0412 (1)	0,053
C(2)	0,0621 (2)	0,6009 (8)	0,1663 (2)	0,040
C(3)	-0,0036 (2)	0,7324 (9)	0,1350 (2)	0,047
C(4)	-0,0505 (2)	0,7509 (9)	0,1726 (2)	0,044
C(5)	-0,0621 (2)	0,5614 (9)	0,2936 (2)	0,042
C(6)	-0,0286 (2)	0,4053 (9)	0,3653 (2)	0,045
C(7)	0,0435 (2)	0,2937 (10)	0,3918 (2)	0,052
C(8)	0,0797 (2)	0,3225 (10)	0,3483 (2)	0,050
C(9)	0,0463 (2)	0,4710 (9)	0,2770 (2)	0,042
C(10)	-0,0227 (2)	0,5946 (9)	0,2476 (2)	0,040
C(11)	0,1134 (2)	0,5656 (9)	0,1324 (2)	0,040
C(12)	0,0975 (2)	0,6877 (9)	0,0650 (2)	0,046
C(13)	0,1445 (2)	0,6583 (9)	0,0273 (2)	0,045
C(14)	0,2103 (2)	0,5067 (9)	0,0679 (2)	0,043
C(15)	0,2275 (2)	0,3839 (10)	0,1399 (2)	0,048
C(16)	0,1801 (2)	0,4140 (9)	0,1720 (2)	0,048
C(17)	-0,1342 (2)	0,6689 (10)	0,2696 (2)	0,050
C(18)	-0,1684 (2)	0,6226 (11)	0,3157 (2)	0,057
C(19)	-0,1357 (2)	0,4673 (11)	0,3853 (2)	0,059
C(20)	-0,0669 (2)	0,3628 (10)	0,4103 (2)	0,054
C(21)	0,2484 (2)	0,6097 (11)	-0,0302 (2)	0,058
BF4				
O(1)	0,7794 (1)	0,3820 (1)	0,7780 (4)	0,054
O(4)	1,0311 (1)	0,4234 (2)	0,8643 (5)	0,074
O(17)	1,1075 (2)	0,3443 (2)	1,2148 (7)	0,092
C(2)	0,8149 (2)	0,4351 (2)	0,6244 (6)	0,051
C(3)	0,8980 (2)	0,4490 (2)	0,6575 (7)	0,055
C(4)	0,9537 (2)	0,4076 (2)	0,8551 (7)	0,055
C(5)	0,9602 (2)	0,3007 (2)	1,2328 (6)	0,052
C(6)	0,9107 (2)	0,2476 (2)	1,3695 (7)	0,060
C(7)	0,8214 (2)	0,2437 (2)	0,3004 (7)	0,063
C(8)	0,7808 (2)	0,2883 (2)	0,1064 (7)	0,061
C(9)	0,8293 (2)	0,3410 (2)	0,9702 (6)	0,051
C(10)	0,9163 (2)	0,3498 (2)	1,0199 (6)	0,049
C(11)	0,7528 (2)	0,4724 (2)	0,4227 (6)	0,052
C(12)	0,7768 (2)	0,5333 (2)	0,2703 (8)	0,067
C(13)	0,7203 (3)	0,5655 (2)	0,0699 (9)	0,078
C(14)	0,6395 (3)	0,5383 (3)	0,0243 (9)	0,079
C(15)	0,6147 (2)	0,4787 (3)	0,1764 (9)	0,081
C(16)	0,6704 (2)	0,4452 (2)	0,3768 (8)	0,069
C(17)	1,0494 (2)	0,3003 (2)	1,3186 (7)	0,066
C(18)	1,0813 (3)	0,2517 (3)	1,5272 (9)	0,078
C(19)	1,3070 (3)	0,2021 (3)	1,6546 (8)	0,081
C(20)	0,9461 (3)	0,1987 (2)	1,5784 (8)	0,073

(1,465 Å), le second [1,338 (5) Å] par rapport à une liaison C_{benzène}—OH 'normale' (1,39 Å) (Neuman & Gillier-Pandraud, 1973). Corrélativement, la double liaison C(4)—O(4) est plus longue [1,255 (4) Å pour

Tableau 3. Distances interatomiques de BF1, BF2, BF3, BF4 (Å)

	BF1	BF2	BF3	BF4
O(1)—C(2)	1,364	1,363	1,362	1,352
C(2)—C(3)	1,362	1,348	1,337	1,335
C(3)—C(4)	1,411	1,433	1,440	1,442
C(4)—O(4)	1,242	1,241	1,239	1,255
C(4)—C(10)	1,460	1,466	1,468	1,454
C(10)—C(5)	1,453	1,433	1,447	1,474
C(5)—C(17)	1,435	1,418	1,425	1,437
C(17)—C(18)	1,354	1,456	1,369	1,388
C(18)—C(19)	1,409	1,398	1,383	1,372
C(19)—C(20)	1,356	1,361	1,358	1,360
C(20)—C(6)	1,422	1,401	1,415	1,409
C(5)—C(6)	1,421	1,423	1,417	1,424
C(6)—C(7)	1,428	1,424	1,425	1,425
C(7)—C(8)	1,356	1,342	1,350	1,345
C(8)—C(9)	1,423	1,408	1,398	1,409
C(9)—O(1)	1,363	1,369	1,378	1,373
C(9)—C(10)	1,370	1,387	1,383	1,373
C(2)—C(11)	1,460	1,466	1,469	1,480
C(11)—C(12)	1,393	1,388	1,376	1,376
C(12)—C(13)	1,377	1,374	1,379	1,384
C(13)—C(14)	1,377	1,376	1,389	1,366
C(14)—C(15)	1,371	1,359	1,386	1,362
C(15)—C(16)	1,366	1,375	1,370	1,386
C(11)—C(16)	1,387	1,398	1,400	1,390
C(17)—O(17)				1,338
C(14)—F		1,357		
C(14)—O(14)			1,366	
O(14)—C(21)			1,428	

une moyenne de 1,241 Å sur les trois autres composés]. On observe de même une augmentation des liaisons C(5)—C(10) [1,474 (4) Å; moyenne: 1,444 Å] et C(17)—C(18) [1,388 (6) Å; moyenne: 1,360 Å].

Dans BF4, si l'on considère la chaîne d'atomes de C(5) jusqu'à C(14), les liaisons C(5)—C(10), C(4)—C(3), C(2)—C(11) et C(12)—C(13) paraissent allongées, alors que C(10)—C(4), C(3)—C(2), C(11)—C(12) et C(13)—C(14) sont plus courtes que les valeurs moyennes. Ces différences alternées sont significatives et ne s'accordent pas avec la représentation théorique proposée par Rossi *et al.* (1980) pour BF1.

Planéité moléculaire

Chacune des molécules étudiées se présente comme un système conjugué. Le Tableau 5 dans lequel nous avons inclus les résultats de la benzo[h]flavone (BF5) (Rossi *et al.*, 1980) montre certains écarts à la planéité.

Dans tous ces composés le cycle A peut être considéré comme strictement plan, car la distance quadratique moyenne des atomes de A au plan moyen de A reste du même ordre de grandeur que l'écart type sur leur position (Tableau 5).

Le système BCD le moins déformé apparaît être celui de BF4. Ceci peut être attribué à la présence du pseudo cycle conjugué décrit, qui accroît la rigidité de l'ensemble. Les systèmes BCD les plus déformés s'observent pour BF2 et BF3. 2δ (δ distance quadratique moyenne) peut être considérée comme la distance maximale pour laquelle un atome est encore dans le plan; nous voyons que dans BF1 et BF4,

Tableau 4. Angles de valence de BF1, BF2, BF3, BF4 (°)

	BF1	BF2	BF3	BF4
C(2)—O(1)—C(9)	119,5	120,0	120,1	119,7
O(1)—C(2)—C(3)	119,9	120,5	120,2	121,1
C(3)—C(2)—C(11)	126,9	126,8	127,8	126,0
O(1)—C(2)—C(11)	113,2	112,7	112,0	112,8
C(2)—C(3)—C(4)	123,2	122,8	123,8	121,6
C(3)—C(4)—O(4)	119,9	120,9	120,7	116,8
C(3)—C(4)—C(10)	115,8	116,0	115,0	117,8
C(10)—C(4)—O(4)	124,4	124,2	124,3	125,6
C(4)—C(10)—C(9)	117,8	117,2	117,9	115,5
C(9)—C(10)—C(5)	117,5	117,6	117,2	117,0
C(4)—C(10)—C(5)	124,6	125,1	124,9	127,4
C(10)—C(5)—C(6)	119,6	119,6	118,9	110,0
C(10)—C(5)—C(17)	123,9	123,2	123,2	126,5
C(17)—C(5)—C(6)	116,8	117,2	117,8	115,5
C(5)—C(17)—C(18)	121,5	120,8	119,8	119,9
C(5)—C(17)—O(17)				125,5
O(17)—C(17)—O(18)				114,6
C(17)—C(18)—C(19)	121,2	121,6	122,0	122,3
C(18)—C(19)—C(20)	119,2	119,2	119,8	120,5
C(19)—C(20)—C(6)	121,7	121,1	120,8	119,2
C(5)—C(6)—C(20)	119,5	120,1	119,7	122,6
C(5)—C(6)—C(7)	118,9	118,9	119,9	120,0
C(20)—C(6)—C(7)	121,5	121,0	120,5	117,5
C(6)—C(7)—C(8)	122,3	121,6	120,9	122,5
C(7)—C(8)—C(9)	117,7	119,4	119,3	117,9
C(8)—C(9)—C(10)	124,2	122,8	123,8	121,7
C(8)—C(9)—O(1)	113,0	113,9	113,4	111,1
C(10)—C(9)—O(1)	123,8	123,3	122,9	121,2
C(2)—C(11)—C(12)	120,3	120,8	120,8	120,2
C(2)—C(11)—C(16)	122,2	121,2	121,2	120,9
C(12)—C(11)—C(7)	117,5	118,1	118,0	118,9
C(11)—C(12)—C(13)	121,1	121,4	122,1	120,4
C(12)—C(13)—C(14)	120,2	118,1	118,6	120,5
C(13)—C(14)—C(15)	119,2	122,8	120,3	119,6
C(13)—C(14)—F		118,4		
C(13)—C(14)—O(14)			124,0	
C(15)—C(14)—F		118,8		
C(15)—C(14)—O(14)			115,7	
C(14)—C(15)—C(16)	120,8	118,6	120,4	120,9
C(15)—C(16)—O(11)	121,2	121,0	120,6	119,7
C(14)—O(14)—C(21)			117,7	
C(17)—O(17)—HO(17)				115
O(17)—HO(17)—O(4)				166

Table 5. Analyse de la planéité des benzoflavones

	BF1	BF2	BF3	BF4	BF5
Distance quadratique moyenne des atomes de A au plan moyen de A (Å)	0,0080	0,0048	0,0035	0,0045	0,0079
Distances quadratiques moyennes des atomes de B, C, D au plan moyen de BCD: δ (Å)	0,023	0,038	0,045	0,010	0,030
Distance de l'atome O(4) au plan moyen de BCD (Å)	0,030	0,121	0,119	0,023	0,068
Distance de l'atome O(17) au plan moyen de BCD (Å)	—	—	—	0,026	—
Distance de ω au plan moyen de BCD (Å)	0,063	0,225	0,356	0,133	0,241
Angle entre les plans moyens de A et de BCD: θ (°)	0,48	3,32	4,41	9,39	24,5
Longueur de la liaison C(2)—C(11) (Å)	1,460	1,466	1,469	1,480	1,477
Distance O(4)...HC(17) ou O(4)...O(17) (Å)	2,05	2,11	2,14	2,440	—
Distance H(3)...H(12)	2,13	2,37	2,13	2,09	2,20
Existence d'une liaison hydrogène sur O(4)	Non	Non	Non	Oui	Non

l'atome O(4) se trouve dans le plan BCD, alors que dans BF2, BF3 et BF5 il est extérieur à ce plan.

Cependant, le point le plus important relatif à la planéité reste la position du cycle A par rapport au plan BCD. Le déplacement de A peut être

décomposé en une translation t : distance t de son barycentre (ω) par rapport au plan BCD , et d'une rotation d'angle θ autour d'un axe passant par ω et parallèle à la trace de l'intersection des deux plans A et BCD . D'après ces paramètres, la molécule de BF1 est la plus plane. Les déformations enregistrées pour BF2 et BF3 se limitent à un déplacement du cycle A : $t = 0,225$ et $0,356$ Å respectivement, les valeurs de θ restent faibles: $3,32$ et $4,41^\circ$. La distorsion s'accroît avec la molécule de BF4: $\theta = 9,3^\circ$ et $t = 0,133$ Å.

Il semblerait toutefois que la présence d'une liaison hydrogène entre O(4) et O(17) (BF4) ou d'un proche contact de van der Waals entre O(4) et HC(17) occasionne sinon une bonne planéité, du moins une faible distorsion moléculaire. En effet, la molécule de BF5 où n'existe pas une telle interaction s'éloigne très sensiblement de la planéité: $\theta = 24,5^\circ$ et $t = 0,241$ Å.

Plus la liaison C(2)—C(11) est courte, c'est à dire plus le caractère de double liaison est renforcé, plus réduit est θ (BF1, BF2 et BF3). Un allongement de C(2)—C(11) correspond à une valeur plus élevée de θ (BF4 et BF5: $1,480$ Å). Ces remarques confirment l'effet sur la planéité de la conjugaison entre les deux parties de la molécule.

L'influence de la proximité de H(3) et H(12) sur la planéité (Rossi *et al.*, 1980) n'est pas évidente, puisque les distances correspondantes ne sont pas corrélées aux valeurs de θ et de t .

Nota

Cette étude sur les dérivés des flavones a été initiée à la demande de P. Queval qui en a effectué les synthèses et testé les propriétés biologiques. Malheureusement, la maladie dont il cherchait à démontrer les mécanismes, l'a emporté. Ce travail est donc publié en sa mémoire, sans qu'il ait pu lui-même profiter de ces résultats.

Références

- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- 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 de Louvain, Belgique.
- NEUMAN, A. & GILLIER-PANDRAUD, H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1017–1023.
- QUEVAL, P. & BEAUMARTIN, J. (1978). *Rev. Fr. Mal. Respir.* **6**, 191–194.
- QUEVAL, P., BEAUMARTIN, J., MORIN, M., COURTOIS, D. & LAFUMA, J. (1979). *Biomedicine*, **31**, 182–186.
- ROSSI, M., CANTRELL, J. S., FARBER, A. J., DYOTT, T., CARRELL, H. L. & GLUSKA, J. (1980). *Cancer Res.* **40**, 2774–2784.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J. AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). *Système XRAY*, version de juin 1972. Tech. Rap. TR-192. Computer Science Center, Univ. de Maryland, College Park, Maryland, EU.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 1970–1973

Structure of a Cyclization Photoproduct* of 1-(4-Chlorophenyl)-2-cyclohexylethanone

BY SARA ARIEL, MIGUEL GARCIA-GARIBAY, JOHN R. SCHEFFER AND JAMES TROTTER

Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada V6T 1Y6

(Received 28 November 1988; accepted 17 April 1989)

Abstract. The material studied is a solid-state photoproduct (23%) in the Norrish type II reaction of 1-(4-chlorophenyl)-2-cyclohexylethanone. C₁₄H₁₇ClO, $M_r = 236.74$, monoclinic, $C2/c$, $a = 19.611$ (9), $b = 17.485$ (4), $c = 16.996$ (7) Å, $\beta = 119.59$ (3)°, $V = 5068$ (4) Å³, $Z = 16$ (two molecules per asymmetric unit), $D_x = 1.241$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha_1) = 0.70930$ Å, $\mu = 2.76$ cm⁻¹, $F(000) = 2016$, $T = 295$ K, $R = 0.063$ for 1744 observed reflections. In each of the two molecules the cyclobutanol ring is *trans*-fused to the

cyclohexane ring, and the hydroxyl group is *cis* to the nearest bridgehead H atom. On the basis of the above structure, the other cyclization photoproducts have been established as the *trans*-fused-*trans*-OH isomer (30%), and *cis*-fused-*trans*/*cis*-OH isomers (3%/4%). Furthermore, from the known conformation of the reactant, the photochemical results are explained.

Introduction. The present crystallographic investigation has been undertaken as part of a study on the Norrish type II reaction (Ariel, Ramamurthy,

* (1 α ,6 β)-7 α -(4-Chlorophenyl)bicyclo[4.2.0]octan-7 β -ol.