

Table 1. Selected bond lengths (Å)

N1—C2	1.495 (3)	C11—O13	1.4441 (19)
C2—C3	1.521 (3)	C11—O11	1.4463 (18)
C3—C4	1.517 (3)	C12—O21	1.4349 (18)
C4—N5	1.501 (3)	C12—O22	1.4381 (17)
C11—O14	1.4388 (17)	C12—O23	1.4450 (18)
C11—O12	1.4408 (18)	C12—O24	1.4669 (18)

Table 2. Hydrogen-bonding geometry (Å, °)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1—H1A...O24	0.83	2.41	3.172 (3)	156
N1—H1A...O21	0.82	2.41	2.963 (3)	126
N1—H1B...O14 <sup>i</sup>	0.85	2.30	3.100 (3)	156
N1—H1B...O14	0.85	2.54	3.050 (3)	120
N1—H1C...O24 <sup>ii</sup>	0.87	2.28	3.076 (3)	153
N1—H1C...O11 <sup>iii</sup>	0.87	2.47	3.074 (3)	127
N5—H5A...O13 <sup>iv</sup>	0.82	2.24	3.049 (3)	167
N5—H5A...O12 <sup>v</sup>	0.82	2.49	3.111 (3)	133
N5—H5B...O11	0.79	2.32	2.940 (3)	136
N5—H5B...O23 <sup>vi</sup>	0.79	2.56	3.123 (3)	130
N5—H5B...O21 <sup>vii</sup>	0.79	2.56	3.103 (3)	127
N5—H5C...O12 <sup>viii</sup>	0.85	2.35	3.019 (4)	136
N5—H5C...O22 <sup>ix</sup>	0.85	2.49	2.965 (3)	116
N5—H5C...O24 <sup>x</sup>	0.85	2.53	3.229 (3)	141

Symmetry codes: (i)  $1-x, 1-y, -z$ ; (ii)  $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ ; (iii)  $1-x, y-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}-z$ ; (iv)  $1+x, y, z$ ; (v)  $1-x, \frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}-z$ ; (vi)  $1-x, 1-y, -1-z$ .

The H atoms were readily located from a difference Fourier map and were allowed to refine freely.

Data collection: *SMART* (Siemens, 1995). Cell refinement: *SAINT* (Siemens, 1995). Data reduction: *SAINT*. Program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1990; Sheldrick, 1997). Program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick & Schneider, 1997). Molecular graphics: *SHELXL97*. Software used to prepare material for publication: *SHELXL97*.

We thank Professor W. T. Robinson (University of Canterbury) for the X-ray data collection.

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: TA1239). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

## References

- Chen, R., Russell, T. P., Rheingold, A. L. & Brill, T. B. (1991). *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **21**, 167–171.
- Pritchard, R. G., McAuliffe, C. A., Nabhan, A. A. J., Parish, R. V., Ashmawy, F. M., Garcia-Deibe, A., Sousa, A. & Bermejo, M. R. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 191–193.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1996). *SADABS. Program for Absorption Correction*. University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (1997). *Methods Enzymol.* **276**, 628–641.
- Sheldrick, G. M. & Schneider, T. R. (1997). *Methods Enzymol.* **277**, 319–343.
- Siemens (1995). *SMART and SAINT. Area Detector Control and Integration Software*. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Taylor, R., Kennard, O. & Versichel, W. (1984). *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 244–248.

*Acta Cryst.* (1999). **C55**, 1591–1593

## Tautomérie de la 4-(hydroxyphénylméthylène) isochroman-1,3 dione à l'état solide

R. KAKOU-YAO,<sup>a</sup> A. SABA,<sup>b</sup> N. EBBY,<sup>a</sup> M. PIERROT<sup>c</sup> ET J. P. AYCARD<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Cristallographie et de Physique Moléculaire, UFR SSMT, Université de Cocody, 22 BP 582, Abidjan 22, Côte d'Ivoire, <sup>b</sup>Laboratoire de Chimie Organique, Structure et Réactivité, Université de Ouagadougou, 03 BP 7021, Ouagadougou 03, Burkina Faso, <sup>c</sup>LBS-UMR 6517, Centre Scientifique Saint-Jérôme, 13397 Marseille, CEDEX 20, France, et <sup>d</sup>Laboratoire de Spectrométries et dynamique Moléculaire, Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, Case 542 Avenue Escadrille Normandie Niemen, 13397 Marseille, CEDEX 20, France. E-mail: aycard@piimsdm3.univ-mrs.fr

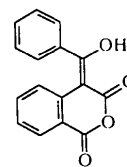
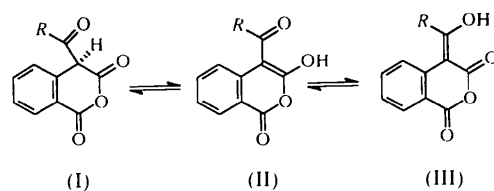
(Reçu le 4 mars 1999, accepté le 13 mai 1999)

## Abstract

The crystal and molecular structure of 4-(hydroxyphénylméthylène)isochroman-1,3-dione,  $C_{16}H_{10}O_4$ , is presented. The molecular structure is the same as that observed in solution and corresponds to the exocyclic enolic tautomer.

## Commentaire

A l'état solide par IR il a été supposé (Schenckenburger, 1965) que les isochroman-1,3 diones présentaient la structure dicarboxylée, (I), alors qu'en solution seule la forme (III) est présente (Saba *et al.*, 1996). Cette étude a été effectuée pour vérifier quel tautomère était effectivement présent dans le cristal de 4-(hydroxyphénylméthylène) isochroman-1,3 dione, (IV).



(IV)

Les distances C3—O19 = 1,231 (2) et C11—O20 = 1,329 (2) Å correspondent aux valeurs des distances d'un groupement Csp<sup>3</sup>—O. Elles indiquent que la forme (III) est présente. Dans cette structure, on constate que le groupement carbonyle exocyclique est sous forme énolique comme à l'état liquide. Ce tautomère est stabilisé par la forte liaison hydrogène intramoléculaire H20—O19 = 1,61 (2) Å (Fig. 1). Le pseudo cycle O19—C3—C4—C11—O20—H20 est *quasi* plan. Seul l'hydrogène H20 s'écarte de ce plan de 0,10 (1) Å. Le groupement phényl exocyclique C12—C17 présente un angle dièdre C4—C11—C12—C13 de -65,5 (1)°. Cette rotation s'explique par la courte distance intramoléculaire entre H5 et le cycle phényl [2,41 (2) Å]. Cette forte interaction se traduit aussi par une ouverture des angles de valence C10—C4—C11 et C4—C11—C12 [respectivement 126,5 (1) et 126,4 (1) au lieu de 120°] comme le montre le tableau 1. L'angle dièdre C10—C4—C11—C12 est égal à 13,4 (1)°. Les atomes C1, O2, C3, C4, C10 et C5—C9 sont coplanaires; seul l'atome C3 se trouve légèrement décalé de 0,12 (1) Å. L'angle avec le plan du phényl est de 109,30 (4)°.

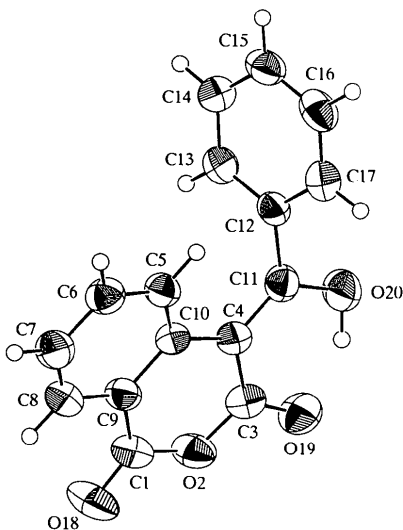


Fig. 1. Un dessin ORTEPII (Johnson, 1976) du composé (IV). Les ellipsoïdes de vibration des atomes ont une probabilité de 50%.

## Partie expérimentale

Le composé (IV) a été obtenu selon la méthode décrite par Saba (1996), par réaction dans tétrahydrofurane (200 ml) de chlorure de benzoyle (40 mmol), triéthylamine (0,12 mol) et anhydride homophtalique (40 mmol). Après traitement par une solution diluée d'HCl, la phase organique est lavée, neutralisée, séchée puis évaporée. Le solide est cristallisé dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

### Données cristallines

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>  
M<sub>r</sub> = 266,25

Mo Kα radiation  
λ = 0,71073 Å

Monoclinique  
P2<sub>1</sub>/c  
a = 10,170 (1) Å  
b = 12,897 (1) Å  
c = 9,801 (1) Å  
β = 105,358 (1)°  
V = 1239,6 (3) Å<sup>3</sup>  
Z = 4  
D<sub>x</sub> = 1,42 Mg m<sup>-3</sup>  
D<sub>m</sub> pas mesurée

### Collection des données

Diffractomètre Nonius  
Kappa-CCD  
Balayage φ  
Correction d'absorption:  
aucun  
8495 réflexions mesurées  
2451 réflexions  
indépendantes

### Affinement

Affinement à partir des F  
R = 0,042  
wR = 0,074  
S = 0,994  
1865 réflexions  
181 paramètres  
H atomes: voir dessous  
Statistique de comptage

Paramètres de la maille à  
l'aide de 8495 réflexions  
θ = 1,0–25,6°  
μ = 0,103 mm<sup>-1</sup>  
T = 298 K  
Prisme  
0,55 × 0,35 × 0,25 mm  
Jaune

1865 réflexions avec  
I > 2σ(I)  
R<sub>int</sub> = 0,042  
θ<sub>max</sub> = 25,61°  
h = -12 → 12  
k = -16 → 0  
l = 0 → 11

(Δ/σ)<sub>max</sub> = 0,005  
Δρ<sub>max</sub> = 0,54 e Å<sup>-3</sup>  
Δρ<sub>min</sub> = -0,21 e Å<sup>-3</sup>  
Correction d'extinction:  
aucun  
Facteurs de diffusion des  
Waasmaier & Kirfel  
(1995)

Tableau 1. Paramètres géométriques (Å, °)

O19—C3	1,231 (2)	C11—C4	1,375 (2)
O20—C11	1,329 (2)	O19...H20	1,61 (2)
C12—C11	1,479 (2)		
O20—C11—C12	110,7 (1)	C10—C4—C11	126,5 (1)
O20—C11—C4	122,8 (1)	C10—C4—C3	117,8 (1)
C12—C11—C4	126,4 (1)	C11—C4—C3	115,8 (1)
C13—C12—C11—C4	-65,5 (1)	C12—C11—C4—C10	-13,4 (1)

Tous les hydrogènes ont été placés en positions théoriques et fixés. Seul H20 a été obtenu par Fourier différence.

Affinement des paramètres de la maille: *Kappa-CCD Reference Manual* (Nonius, 1998). Réduction des données: *MAXUS* (Mackay, 1998). Programme(s) pour la solution de la structure: *MAXUS*. Programme(s) pour l'affinement de la structure: *MAXUS*. Graphisme moléculaire: *ORTEPII* (Johnson, 1976). Logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *MAXUS*.

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UIcR (Référence: GS1041). Les processus d'accès à ces archives sont donné au dos de la couverture.

## Références

- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.  
Mackay, S., Gilmore, C. J., Edwards, C., Tremayne, M., Stewart, N. & Shankland, K. (1998). *MAXUS: A Computer Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures from Diffraction Data*. Université de Glasgow, Écosse, Nonius BV, Delft, Les Pays-Bas et MacScience Co. Ltd, Yokohama, Japon.

- Nonius (1998). *Kappa-CCD Reference Manual*. Nonius BV, Delft, Les Pays-Bas.
- Saba, A. (1996). Thèse d'état des Sciences Physiques, Ouagadougou, Burkina Faso.
- Saba, A., Sib, F. S., Faure, R., Aycard, J. P. (1996). *Spectrosc. Lett.* **29**, 1649–1657.
- Schenkenburger, J. (1965). *Arch. Pharm. (Paris)*, **298**, 411–423.
- Waasmaier, D. & Kirfel, A. (1995). *Acta Cryst. A51*, 416–431.

*Acta Cryst.* (1999). **C55**, 1593–1595

## Bis(1,3-dioxan-2-yl)arenes: precursors to linked porphyrins

PAUL G. JENE AND JAMES A. IBERS

Department of Chemistry, Northwestern University, 2145 Sheridan Rd, Evanston, IL 60208-3113, USA. E-mail: [ibers@chem.nwu.edu](mailto:ibers@chem.nwu.edu)

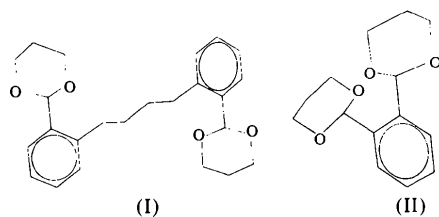
(Received 26 February 1999; accepted 8 June 1999)

### Abstract

The crystal structures of two linked-porphyrin precursors have been determined. In the crystalline state, 1,4-bis[2-(1,3-dioxan-2-yl)phenyl]butane,  $C_{24}H_{30}O_4$ , (I), exists in a stair-like conformation with dioxane rings in chair conformations. The molecule is positioned on an inversion center. In the crystalline state, 1,2-bis(1,3-dioxan-2-yl)benzene,  $C_{14}H_{18}O_4$ , (II), is arranged in zigzag chains. In each chain, molecules of (II) are tilted  $106.2(1)^\circ$  relative to each other. They are also oriented to form a weak C—H $\cdots$ O contact (H $\cdots$ O 2.43 Å).

### Comment

Considerable effort (Kadish *et al.*, 1998, and references therein) has been devoted to model systems, especially linked porphyrins, for photosynthetic reaction centers for *Rhodospseudomonas viridis* and *Rhodobactersphaeroides* (Clement *et al.*, 1998). The crystal structures of two precursors for diporphyrin systems are detailed here, namely 1,4-bis[2-(1,3-dioxan-2-yl)phenyl]butane, (I), and 1,2-bis(1,3-dioxan-2-yl)benzene, (II). The syntheses of compounds of this type have been published previously (Sessler *et al.*, 1990).



Compound (I) (Fig. 1) is a precursor for a flexibly connected diporphyrin system, 1,4-diporphyrinpropane. Selected geometrical data are given in Table 1. The molecule sits on an inversion center. The benzene ring is planar with a maximum deviation from its mean plane of 0.0022 (14) Å for atom C5. The two benzene rings are parallel by symmetry. These rings are separated by 8.96 (1) Å, measured from the centroid of each ring. Since the C1—C6—C7—C8 torsion angle is  $101.2(2)^\circ$  and the C6—C7—C8—C8' torsion angle is  $-175.1(2)^\circ$ , the overall conformation is stair-like. Molecules stack in an offset manner. The distance between equivalent benzene rings in neighboring molecules is 4.69 (1) Å. Closest contacts are H $\cdots$ H non-bonded interactions between the propyl arms of adjacent molecules. The dioxane rings assume chair conformations.

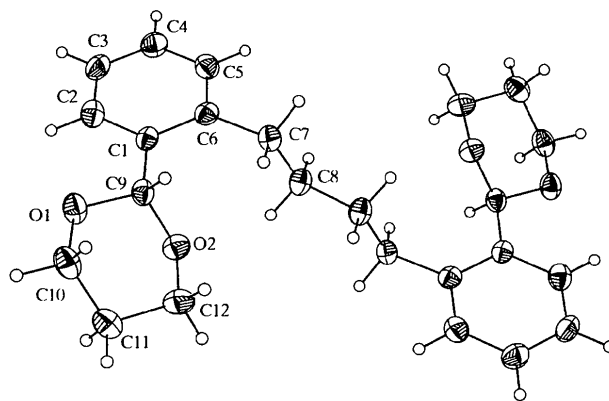


Fig. 1. The structure of compound (I). Symmetry-generated atoms are shown without labels. Displacement ellipsoids are shown at the 50% probability level.

Compound (II) (Fig. 2) is a precursor for the rigidly connected system *o*-diporphyrinbenzene. In Table 2, similar bond lengths and angles are listed in pairs. The benzene ring is planar with a maximum deviation from its mean plane of 0.0037 (17) Å for atom C5. The two dioxane rings adopt chair conformations. The orientation of the dioxane rings does not seem to be determined by inter-ring contacts. The shortest atom-to-atom distance is 2.32 Å between H7A of one ring and H11A of the other ring. Molecules of (II) are tilted  $106.2(1)^\circ$  relative to each other (measured as the dihedral angle between mean benzene planes of adjacent molecules). There is a close interaction (H4A $\cdots$ O2 = 2.43 Å) between molecules at  $(x, y, z)$  and  $(x, 1-y, -\frac{1}{2}+z)$ . The fixed C4—H4A distance is 0.95 Å, the C4 $\cdots$ O2 distance is 3.354 (3) Å and the C4—H4A $\cdots$ O2 angle is  $164.8^\circ$ . In the crystal structure, molecules of (II) form zigzag chains seemingly determined by this contact. The acetal C—O bond lengths in (I) and (II) are