

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. E. Toma & J. M. Malin*, Inorg. Chemistry 12, 1039 (1973).  
 [2] *D. K. Lavalley & E. B. Fleisher*, J. Amer. chem. Soc. 94, 2583 (1972).  
 [3] *P. C. Ford, P. F. Rudd, R. Gaunder & H. Taube*, J. Amer. chem. Soc. 90, 1187 (1972).  
 [4] a) *F. Felix*, Dissertation, Institut für anorganische Chemie der Universität Bern (CH), 1976;  
 b) *W. Haberditzl, K. D. Schleinitz & H. G. Bartel*, Z. Naturforsch. 23b, 1367 (1968).  
 [5] *R. Hoffmann*, J. chem. Physics 39, 1397 (1963).  
 [6] *C. J. Ballhausen & H. B. Gray*, Molecular Orbital Theory, W. A. Benjamin Inc., New York, Amsterdam 1965; *M. Wolfsberg & L. Helmholz*, J. chem. Physics 20, 837 (1952).  
 [7] *H. B. Gray & N. A. Beach*, J. Amer. chem. Soc. 85, 2922 (1963); a) *J. J. Alexander & H. B. Gray*, Co-ord. Chemistry Rev. 2, 29 (1967); *J. J. Alexander & H. B. Gray*, J. Amer. chem. Soc. 90, 4260 (1968).  
 [8] *D. W. Clack & M. Monshi*, Mol. Physics 31, 1607 (1976).  
 [9] *G. D. Watt, J. J. Christensen & R. M. Izatt*, Inorg. Chemistry 4, 220 (1965); a) *L. H. Jones*, Inorg. Chemistry 2, 777 (1963); *D. M. Adams*, Metal-Ligand and Related Vibrations, E. Arnold Ltd., London 1967.  
 [10] *A. W. Adamson & P. D. Fleischauer*, Concepts of Inorganic Photochemistry, Wiley-Interscience, New York, London 1975.  
 [11] *V. Balzani & V. Carassiti*, Photochemistry of Coordination Compounds, Academic Press, New York 1970.  
 [12] *R. S. Mulliken*, J. chem. Physics 23, 1833 (1955).  
 [13] *R. Gleiter, E. Heilbronner & V. Hornung*, Helv. 55, 255 (1972); *P. Bischof, R. Gleiter & P. Hoffmann*, J. chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 767.  
 [14] *E. Heilbronner & H. Bock*, «Das HMO-Modell und seine Anwendung», Verlag Chemie, Weinheim 1968, Vol. 1.  
 [15] *H. Basch, A. Viste & H. B. Gray*, J. chem. Physics 44, 10 (1966).  
 [16] *J. W. Richardson, W. C. Nieuwpoort, R. Powell & W. F. Edgell*, J. chem. Physics 36, 1057 (1962).  
 [17] *N. Rösch & R. Hoffmann*, Inorg. Chemistry 13, 2656 (1974).  
 [18] *G. Fieck & G. Gliemann*, Theor. chim. Acta 34, 245 (1974).

79. Struktur von Cantharidin, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>von **Margareta Zehnder** und **Ulf Thewalt**

Universität Ulm, Sektion Röntgenbeugung

(24. I. 77)

Structure of Cantharidine, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>

## Summary

An X-ray structure determination of the title compound confirms the correctness of the molecular stereochemistry as deduced earlier from chemical considerations.

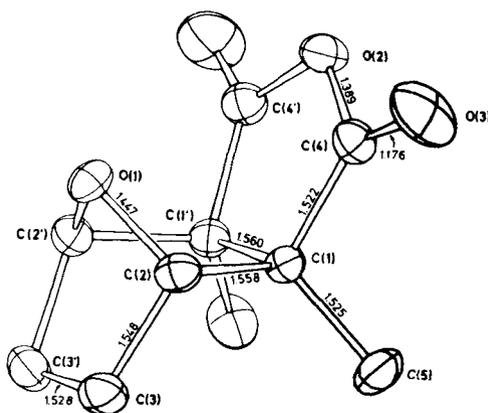
Die kristallographischen Daten von Cantharidin, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, dem Wirkstoff der spanischen Fliege (*Lytta vesicatoria*), wurden 1948 von *Garrido* [1] bestimmt. Die von *Garrido* angenommene und durch die vorliegende Röntgenstrukturanalyse bestätigte

Raumgruppe Pnma (mit 8zähliger allgemeiner Punktlage und  $Z=4$ ) steht in Einklang mit der Existenz einer molekularen Spiegelebene, wie sie aufgrund chemischer Evidenz gefordert worden war [2]. *Garridos* experimentelle Ergebnisse schliessen *a priori* allerdings nicht aus, dass die Raumgruppe Pn2<sub>1</sub>a ist, wobei keine Forderungen bezüglich Eigensymmetrie an die Molekel zu stellen wären. Da ein endgültiger Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Konfiguration des Säureanhydrids Cantharidin, insbesondere der Anordnung der beiden Methylgruppen, die als exoständig zur Ätherbrücke postuliert worden sind [3], nie erbracht worden ist, führten wir eine Röntgenstrukturanalyse durch.

**Experimenteller Teil.** – Geeignete Kristalle erhielten wir durch Umkristallisieren von Cantharidin (*Merck* Nr. 2175) aus feuchtem Aceton. Der zu den Röntgenmessungen benutzte Kristall (alle Messungen mit MoK $\alpha$ -Strahlung;  $\lambda=0,71069$  Å) besass die in Fig. 1 bei [1] (3. Skizze von links) angegebene Gestalt und wurde mit seiner *a*-Achse parallel zur  $\varphi$ -Achse des Diffraktometers (*AED*, Siemens) montiert. Die gefundenen Kristalldaten sind: orthorhombisch, Raumgruppe Pnma,  $a=11,118(8)$ ,  $b=12,540(7)$ ,  $c=6,767(4)$  Å;  $d(\text{exp})=1,39$ ,  $d(\text{ber})=1,382$  g · cm<sup>-3</sup>,  $Z=4$ .<sup>1)</sup>

Die Struktur wurde mittels der direkten Methode bestimmt. Die Verfeinerung basierte auf 881 gemessenen unabhängigen Reflexen. Der abschliessende R-Index ( $=\sum||F_o| - |F_c||/\sum|F_o|$ ) nach anisotroper Verfeinerung betrug 0,100 (im letzten Zyklus betrug sämtliche Parameterverschiebungen weniger als 0,1 der entsprechenden Standardabweichungen); die Formfaktoren stammen von [4], die verwendeten Programme von [5] und aus dem eigenen Arbeitskreis. Die H-Atome liessen sich in einer abschliessenden F-Synthese nicht eindeutig lokalisieren. Der relativ hohe R-Index dürfte mit der nichtoptimalen Qualität der Kristalle zusammenhängen (alle getesteten Kristalle zeigten in *Weissenberg*-Aufnahmen unscharfe Reflexe).

Das wesentliche Ergebnis der vorliegenden Strukturbestimmung ist die Bestätigung der postulierten Konfiguration von Cantharidin (s. Figur).



Cantharidin-Molekel mit Atomnumerierungsschema und Bindungsabständen in Å.  
Die Fehler liegen bei 0,003 Å.

<sup>1)</sup> Gitterkonstante und  $d(\text{exp})$  nach [1] in der gleichen Reihenfolge: 11,05, 12,54, 6,74 Å; 1,41 g · cm<sup>-3</sup>.

Tabelle 1. Lage und Temperaturfaktoren der C- und O-Atome von *Cantharidin*. Die x, y, z-Werte sind mit  $10^4$ , die  $U_{ij}$ -Werte mit  $10^3$  multipliziert. Die Zahlen in Klammern geben die auf die letzte Stelle der Parameterwerte bezogenen Standardabweichungen an. Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form:  $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^*2 + \dots 2U_{12}hkab^*)]$

Atom	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	8003(2)	3122(2)	6403(3)	32(9)	32(8)	29(7)	02(7)	02(7)	-01(7)
C(2)	6650(3)	3372(2)	6027(4)	38(9)	39(8)	33(8)	06(7)	01(7)	04(8)
C(3)	6319(3)	3109(2)	3859(4)	40(9)	63(9)	37(8)	10(8)	-05(8)	03(8)
C(4)	8257(3)	3409(2)	8550(4)	43(9)	37(9)	37(8)	-05(7)	-03(7)	-01(8)
C(5)	8891(3)	3701(3)	5063(4)	41(9)	59(9)	54(9)	23(8)	04(8)	-09(8)
O(1)	6077(2)	2500(0)	7064(4)	34(9)	39(8)	39(8)	00(0)	12(8)	00(0)
O(2)	8355(3)	2500(0)	9712(4)	51(9)	46(8)	29(8)	00(0)	-01(8)	00(8)
O(3)	8342(3)	4247(2)	9317(4)	121(10)	48(8)	68(9)	-21(8)	-25(9)	03(8)

Tabelle 2. Bindungswinkel in  $^\circ$ . Die Fehler liegen bei  $0,3^\circ$ .

Atome	Winkel ( $^\circ$ )	Atome	Winkel ( $^\circ$ )
C(1')-C(1)-C(2)	101,6	C(1)-C(2)-O(1)	101,1
C(1')-C(1)-C(4)	103,7	C(3)-C(2)-O(1)	101,2
C(1')-C(1)-C(5)	118,4	C(2)-C(3)-C(3')	102,3
C(2)-C(1)-C(4)	106,7	C(1)-C(4)-O(2)	111,2
C(2)-C(1)-C(5)	115,6	O(1)-C(4)-O(3)	130,3
C(4)-C(1)-C(5)	109,5	O(2)-C(4)-O(3)	118,5
C(1)-C(2)-C(3)	110,0	C(4)-O(2)-C(4')	110,2

Bindungsabstände und Winkel sind in der Figur bzw. in Tabelle 2 aufgeführt. Der fünfgliedrige Säureanhydridring ist nahezu planar. Die Abweichungen der Atome C(1) und O(3) von der durch C(4), O(2) und C(4') aufgespannten Ebene sind: C(1):  $-0,08$ , O(3):  $0,02$  Å. Bezüglich seiner Abstände, Winkel und seines fast ebenen Baus ist er vergleichbar mit dem Anhydridring von Maleinsäureanhydrid, dessen Struktur von *Marsh et al.* [6] bestimmt worden ist.

Wir danken Herrn Doz. Dr. *W. Kreiser* (Techn. Universität Braunschweig) für die Anregung zur vorliegenden Untersuchung. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Unterstützung. *Margareta Zehnder* dankt dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Gewährung eines persönlichen Stipendiums.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J. Garrido*, *Acta Cryst.* 1, 159 (1948).
- [2] *J. Gadamer*, *Angew. Chem.* 41, 487 (1928).
- [3] *G. O. Schenck*, Diss. Halle (*Prof. Ziegler*), Universität Göttingen, 1939.
- [4] *D. T. Cromer & J. B. Mann*, *Acta Cryst.* A 24, 321 (1968); *D. T. Cromer & D. Libermann*, *J. chem. Physics* 53, 1891 (1970).
- [5] *G. M. Sheldrick*, Cambridge, unveröffentlicht.
- [6] *R. E. Marsh, E. Ubell & H. E. Wilcox*, *Acta Cryst.* 15, 35 (1962).