

Kristallstrukturanalyse von 4,6-Dianilino-2-phenylchinolin-5,8-chinon-CHCl₃

VON ALFRED GIEREN UND FRIEDRICH SCHANDA

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung für Strukturforschung I, 8033 Martinsried/München, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 27. Dezember 1976; angenommen am 10. Februar 1977)

The red-coloured dyestuff 4,6-dianilino-2-phenylquinoline-5,8-quinone (C₂₇H₁₉N₃O₂) crystallizes, with one molecule of CHCl₃, in the monoclinic space group *P*2₁/*a*, with *a* = 12.412 (6), *b* = 23.695 (10), *c* = 8.582 (4) Å, *β* = 93.67 (3)°, *Z* = 4. 4754 independent reflexions were measured on an automatic diffractometer using Cu *K*α radiation. The structure was solved by direct methods. All H atomic positions were obtained from a difference Fourier map. The least-squares refinement yielded a final *R* index of 0.055 for 3481 observed reflexions. The molecule contains two π-resonance systems, separated by C–C single bonds, which include the N atoms of the anilino substituents of the quinolinequinone system. Two intramolecular hydrogen bridges are formed by the N–H groups as donors and one C=O group as bivalent acceptor. The second C=O group forms a weak intermolecular hydrogen bridge with the H atom of CHCl₃. The packing of the molecules is characterized by sheets of quinolinequinone parallel to the (010) plane with CHCl₃ molecules between them.

Einleitung

Die Umsetzung von 3-Acetyl-2,5-dianilino-1,4-benzochinon (I) mit *N*-Phenylbenzamidin (II) in der Schmelze lieferte als Hauptprodukt einen roten Farbstoff, für welchen auf Grund chemischer und auch spektroskopischer Befunde die Konstitution (III) vorgeschlagen wurde (Falkner, 1975). Jedoch war die Konstitution (III) nicht zweifelsfrei zu ermitteln, insbesondere war eine Unterscheidung zwischen den tautomeren Formen (III), (IV) und (V) nicht möglich, weshalb die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse angebracht erschien.

Eine vorläufige Mitteilung über diese Arbeit ist bereits an anderer Stelle erschienen (Gieren, Schanda, Schäfer & Falkner, 1977).

Experimentelles

Tiefrote, nadelförmige Einkristalle von (III) konnten durch Diffusion von Äthyl-essigester in eine gesättigte Chloroformlösung erhalten werden. Die Substanz kristallisiert dabei mit einem Molekül Chloroform pro Farbstoffmolekül. Die gleiche Kristallmodifikation wird erhalten, wenn man aus reinem Äthyl- oder *n*-Butyl-

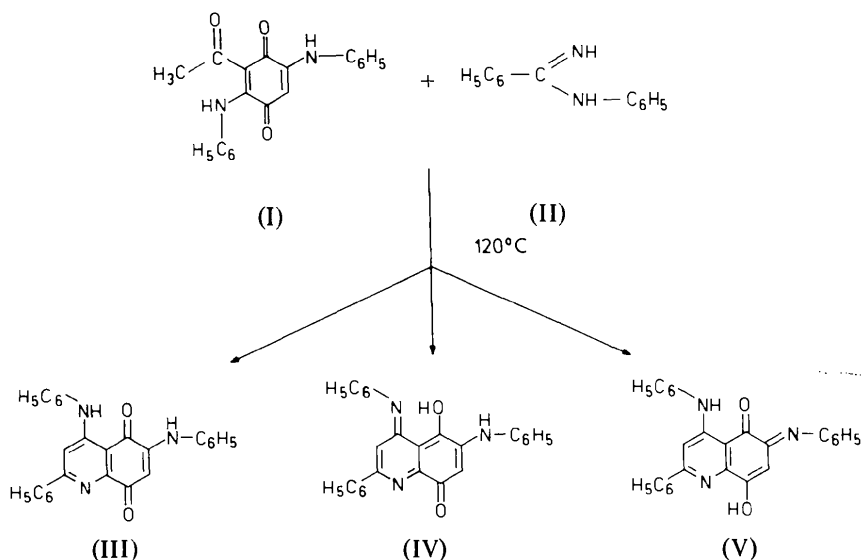


Tabelle 1. *Kristallographische Daten*

Summenformel: $C_{27}H_{19}N_3O_2 \cdot CHCl_3$	$M_r = 417,45 + 119,37$
Raumgruppe: $P2_1/a$ (Nr. 14)	$D_m = 1,37 \text{ g cm}^{-3}$
$a = 12,412 (6) \text{ \AA}$	$Z = 4$
$b = 23,695 (10) \text{ \AA}$	$D_x = 1,415 \text{ g cm}^{-3}$
$c = 8,582 (4) \text{ \AA}$	$V = 2519 \text{ \AA}^3$
$\beta = 93,67 (3)^\circ$	$F(000) = 1104$

essigester umkristallisiert. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Da die Kristalle an der Luft leicht $CHCl_3$ abspalten, wurden sie zusammen mit Mutterlauge in Glaskapillaren eingeschmolzen. Die Reflexintensitäten wurden mit einem Kristall der Dimensionen $0,10 \times 0,04 \times 0,85$ mm gesammelt. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Vermessung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens AED). Bis zu einem maximalen θ -Wert von 70° wurden mit $Cu K\alpha$ -Strahlung 4754 unabhängige Reflexe nach dem Verfahren der Fünf-Wert-Messung in einer $\theta/2\theta$ -Abtastung vermessen. 1273 Reflexe waren unbeobachtet ($I \leq 2\sigma$). Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms *PHASDT* (Zechmeister & Hoppe, 1970). Zur Vorzeichenbestimmung wurden die 300 Reflexe mit den grössten E Werten herangezogen. Der Startphasensatz bestand aus sieben Reflexen. Über die Vorzeichen von drei Reflexen wurde der Ursprung definiert, die Vorzeichen der vier übrigen Startreflexe wurden permutiert (16 Lösungen). Die richtige Lösung, welche die Vorzeichen von 297 Reflexen lieferte, war eindeutig diejenige mit der besten Konsistenz. Eine E -Fouriersynthese lieferte auf Anhieb alle Atompositionen (ausser H). Bei diesen Rechnungen und auch den folgenden verwendeten wir primär eine spezielle Version (Hoppe, Gassmann & Zechmeister, 1970) des X-RAY-67-Systems (Stewart, 1967). Die Rechnungen wurden hauptsächlich auf einer IBM 360/91 Anlage durchgeführt. Die Atomformfaktoren für C, N, O und Cl wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen. Die Atomformfaktoren für H stammen von Stewart, Davidson & Simpson (1965). Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate wurde zunächst mit isotropen, dann anisotropen Temperaturparametern bis zu einem R -Wert ($R = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum |F_o|$) von 10% (beobachtete Reflexe) durchgeführt. Es wurden Einheitsgewichte verwendet. Jeder Verfeinerungszyklus wurde nach Einführung anisotroper Temperaturparameter in zwei überlappende Teilzyklen aufgespalten. Von der im *ORFLS*-Programm des X-RAY-67-Systems vorhandenen Möglichkeit der geson-

dernten Behandlung der nicht beobachteten Reflexe wurde Gebrauch gemacht. Diese Reflexe wurden nur dann zur Berechnung der Parameterverschiebungen herangezogen, wenn $|F_o| < |F_c|$ war. Für $|F_o|$ wurde $4\sigma_F$ gesetzt. Bei einem Verfeinerungsstadium von $R = 10\%$ wurde eine Differenz-Fourier-Synthese berechnet, in welcher alle H-Atome lokalisiert werden konnten. Unter Einbeziehung der H-Atome (isotrope Temperaturparameter) konvergierte die Verfeinerung bei einem R -Wert von 5,5% (beobachtete Reflexe). In den letzten Verfeinerungszyklen wurden Struktur-faktoren mit $|\Delta F| = \|F_o\| - |F_c| > 5$ nicht mehr zur Berechnung der Parameterverschiebungen herangezogen. Im letzten Zyklus waren dies 25 Reflexe. Tabelle 2 enthält die endgültigen Atomkoordinaten (ausser H-Atome) nebst Standardabweichungen.*

* Folgende Tabellen sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32518: 25 pp.) hinterlegt: beobachtete und berechnete Strukturfaktorbeiträge, relative Atomkoordinaten und Temperaturparameter der H-Atome, Bindungsabstände, Bindungswinkel sowie anisotrope Temperaturparameter der Nicht-H-Atome. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 2. *Relative Atomkoordinaten (geschätzte Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)*

	x	y	z
Cl(1)	0,0798 (2)	0,2239 (1)	0,5084 (2)
Cl(2)	-0,1178 (2)	0,2252 (1)	0,6702 (3)
Cl(3)	0,0851 (2)	0,2420 (1)	0,8386 (2)
O(1)	0,4430 (3)	0,3977 (1)	0,4505 (4)
O(2)	0,3206 (3)	0,6057 (1)	0,2860 (4)
N(1)	0,5054 (3)	0,5674 (1)	0,1686 (4)
N(2)	0,6176 (3)	0,4052 (2)	0,2826 (5)
N(3)	0,2539 (3)	0,4300 (2)	0,5301 (5)
C(1)	0,6584 (4)	0,5872 (2)	0,0140 (5)
C(2)	0,5982 (4)	0,5473 (2)	0,1117 (5)
C(3)	0,6356 (4)	0,4933 (2)	0,1428 (5)
C(4)	0,5796 (4)	0,4573 (2)	0,2414 (5)
C(5)	0,4155 (4)	0,4446 (2)	0,3988 (5)
C(6)	0,3089 (4)	0,4673 (2)	0,4442 (5)
C(7)	0,2775 (4)	0,5199 (2)	0,3992 (6)
C(8)	0,3458 (4)	0,5561 (2)	0,3139 (5)
C(9)	0,4502 (3)	0,5330 (2)	0,2571 (5)
C(10)	0,4819 (4)	0,4780 (2)	0,2994 (5)
C(11)	0,1577 (4)	0,4362 (2)	0,6073 (6)
C(12)	0,1212 (4)	0,4871 (2)	0,6634 (7)
C(13)	0,0284 (5)	0,4892 (2)	0,7463 (7)
C(14)	-0,0283 (5)	0,4405 (3)	0,7771 (8)
C(15)	0,0083 (5)	0,3899 (3)	0,7207 (9)
C(16)	0,1003 (5)	0,3876 (2)	0,6386 (8)
C(17)	0,7126 (4)	0,3793 (2)	0,2308 (6)
C(18)	0,7891 (4)	0,3606 (2)	0,3393 (7)
C(19)	0,8813 (5)	0,3344 (2)	0,2916 (9)
C(20)	0,8955 (5)	0,3264 (2)	0,1337 (9)
C(21)	0,8173 (5)	0,3437 (2)	0,0256 (8)
C(22)	0,7256 (4)	0,3702 (2)	0,0730 (7)
C(23)	0,7626 (4)	0,5771 (2)	-0,0284 (8)
C(24)	0,8161 (5)	0,6149 (3)	-0,1193 (8)
C(25)	0,7665 (5)	0,6634 (3)	-0,1721 (8)
C(26)	0,6624 (6)	0,6737 (2)	-0,1346 (9)
C(27)	0,6083 (5)	0,6363 (2)	-0,0408 (7)
C(28)	0,0173 (5)	0,2069 (2)	0,6820 (8)

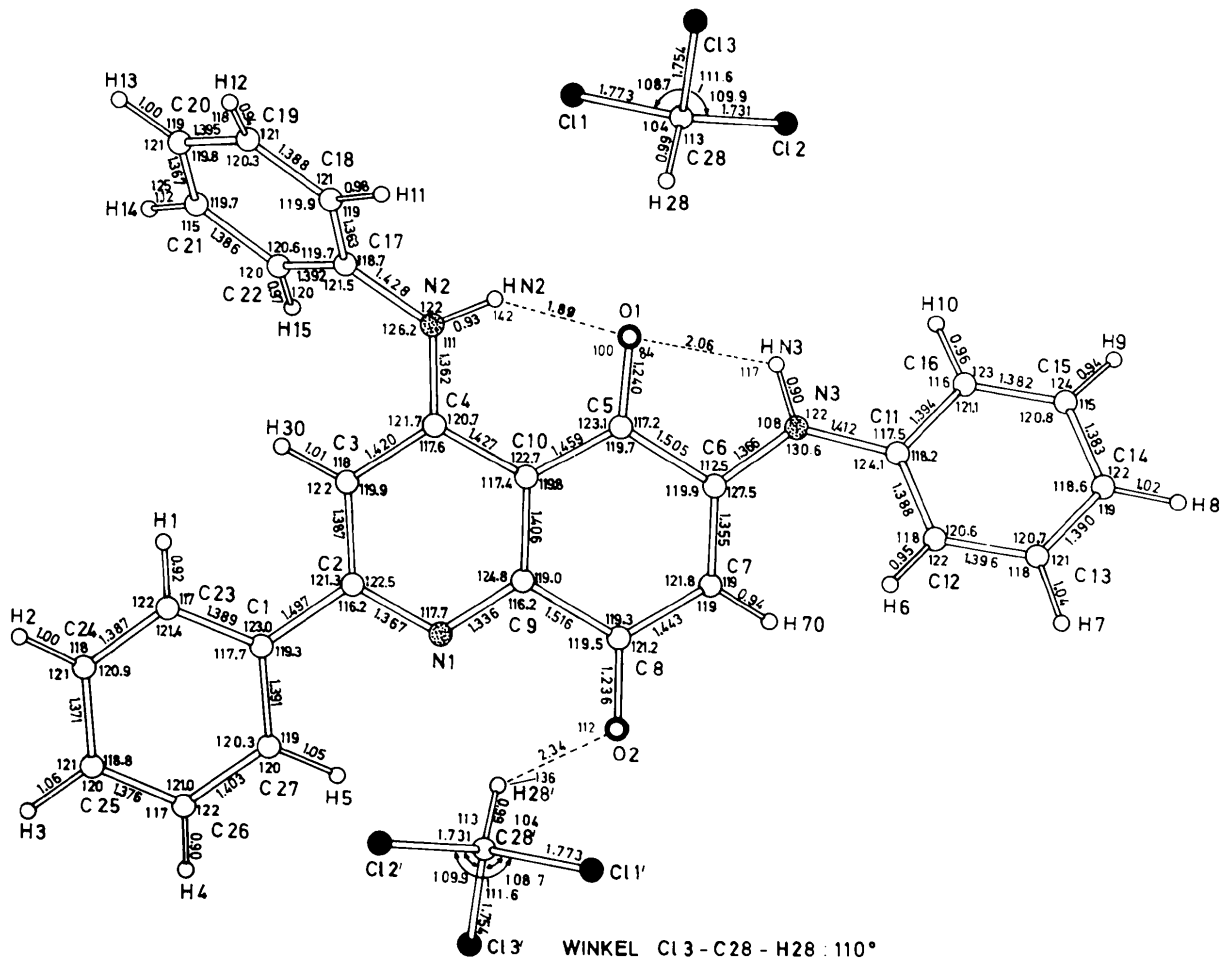


Fig. 1. Molekülstruktur von 4,6-Dianilino-2-phenylchinolin-5,8-chinon. Die gemittelten Standardabweichungen der Bindungsabstände betragen 0,009 Å (Bindungen mit H-Atomen 0,08 Å), diejenigen der Winkel 0,5° (Winkel mit H-Atomen 5°).

Beschreibung der Molekülstruktur

Die Röntgenstrukturanalyse ergab die Konstitutionsformel (III) eines 4,6-Dianilino-2-phenylchinolin-5,8-chinons (Fig. 1). Das Chinolinchinongerüst ist weitgehend eben. Auch die N-Atome der beiden Anilinoester und die an diese gebundenen C- und H-Atome sowie C(1) liegen in dieser Ebene. Obwohl die Abweichungen dieser Atome und derjenigen im Chinolinchinongerüst von der besten Ebene des Chinolinchinongerüsts gering sind, sind sie dennoch teilweise signifikant und primär Folgen von innermolekularen sterischen Effekten (Fig. 2). Auch die Diederwinkel in dem geschilderten System koplanarer Atome weichen nur wenig von den Idealwerten 0 bzw. 180° ab. Die grössten Abweichungen zeigen die Diederwinkel an C(6)–N(3) und C(8)–C(7) (Tabelle 3). Die Phenylreste sind nicht koplanar mit dem Chinolinchinongerüst. Sie sind um die Bindungen C(17)–N(2), C(11)–N(3) und C(1)–C(2) verdreht. Die Dieder-

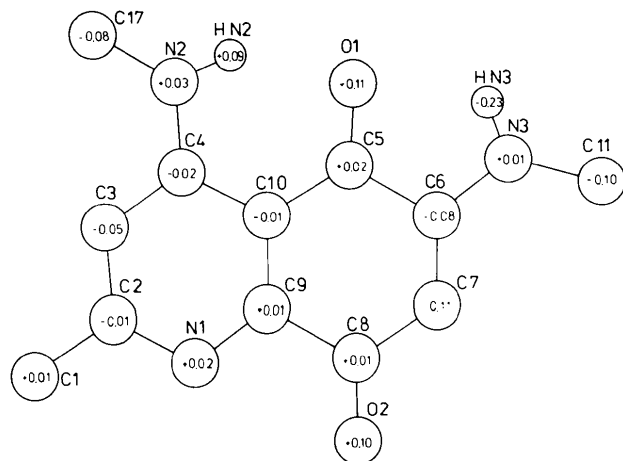


Fig. 2. Projektion auf die beste Ebene des Chinolinchinongerüsts [N(1), O(1), O(2), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6), C(7), C(8), C(9), C(10)] und Abstände von dieser Ebene in Å. Die Gleichung dieser Ebene im Koordinatensystem der Kristallachsen ist $px + qy + rz = s$, mit $p = 5.617$, $q = 8.564$, $r = 6.746$ und $s = 8.815$.

Tabelle 3. *Ausgewählte Diederwinkel*

Definition: Vorzeichen positiv, wenn bei Blickrichtung vom zweiten zum dritten Atom das erste im Uhrzeigersinn in das vierte gedreht wird.

C(9)–C(8)–C(7)–C(6)	+6,8°	C(22)–C(17)–N(2)–C(4)	–58,4°
O(2)–C(8)–C(7)–C(6)	–173,3	C(18)–C(17)–N(2)–C(4)	+125,0
C(7)–C(6)–N(3)–C(11)	–6,7	C(22)–C(17)–N(2)–H(N2)	+119,7
C(5)–C(6)–N(3)–C(11)	+173,3	C(18)–C(17)–N(2)–H(N2)	–57,0
C(27)–C(1)–C(2)–N(1)	–12,1	C(16)–C(11)–N(3)–C(6)	+157,9
C(23)–C(1)–C(2)–N(1)	+166,3	C(12)–C(11)–N(3)–C(6)	–27,1
C(27)–C(1)–C(2)–C(3)	+168,6	C(16)–C(11)–N(3)–H(N3)	–20,1
C(23)–C(1)–C(2)–C(3)	–13,0	C(12)–C(11)–N(3)–H(N3)	+154,9

winkel an diesen Bindungen sind ebenfalls in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die Stickstoffatome der Anilinoeste sind offensichtlich sp^2 -hybridisiert. Dabei sind die von den N-Atomen ausgehenden C–N-Bindungen signifikant unterschiedlich, und zwar sind die Bindungen zum Chinolinchinongerüst (1,362 und 1,366 Å) kürzer als diejenigen zu den Phenylringen (1,428 und 1,412 Å). Die erstgenannten Bindungen weisen einen deutlichen Doppelbindungsanteil auf, letztere dagegen keinen oder nur einen sehr geringen. Auf Grund der Koplanarität der ' sp^2 -Zentren' an den N-Atomen mit dem Chinolinchinongerüst kann das freie Elektronenpaar in den p_z -Orbitalen der N-Atome in π -Resonanz mit dem Chinolinchinongerüst treten. Die Konfiguration an den kurzen exozyklischen C–N-Bindungen wird einerseits durch den Zwang zur π -Resonanz mit dem Chinolinchinongerüst festgelegt, andererseits durch die Ausbildung innermolekularer H-Brücken stabilisiert. Die NH-Gruppen bilden Wasserstoffbrücken unterschiedlicher Stärke zu O(1) als Akzeptor, wobei einmal ein innermolekularer Sechsering, zum anderen ein Fünfring entsteht (Fig. 1).

Die C–C- und C–N-Bindungsabstände im Chinolinchinongerüst weisen starke Variationen auf. Die Bindungen C(5)–C(6) und C(8)–C(9) sind mit 1,505 und 1,516 Å als reine Einfachbindungen des Typs sp^2 – sp^2 ausgewiesen. Die übrigen C–C- und auch die C–N- und C–O-Bindungen zeigen einen mehr oder minder starken Doppelbindungscharakter. Im Chinolinchinongerüst existieren demnach zwei über Einfachbindungen getrennte π -Resonanzsysteme, in welche die p_z -Orbitale an den Anilinstickstoffatomen einbezogen sind. Das eine System besteht aus dem vinylogenen Säureamidbruchstück O(2)–C(8)–C(7)–C(6)–N(3); das andere aus dem Pyridinring, N(2) und der C=O-Gruppe C(5)–O(1). Die Bindungslängen in den π -Resonanzsystemen sind in guter Übereinstimmung mit den in Fig. 3 dargestellten mesomeren Grenzformeln.

Das Molekül enthält zwei vinyloge Säureamid-systeme, O(2)→N(3) und O(1)→N(2), die sich in der Konfiguration der formalen C=C-Doppelbindung unterscheiden (*trans*, *cis*). Da jedoch letzteres System in ein grösseres π -Resonanzsystem eingespannt ist, treten teilweise gravierende Bindungslängenunterschiede

zwischen äquivalenten Bindungen auf [z.B. C(6)–C(7) = 1,355 Å gegenüber C(4)–C(10) = 1,427 Å], was sich auch im reaktiven Verhalten beider Gruppierungen äussert. So ist der Anilinoest an C(6) mit Alkali verseifbar, hingegen nicht der Anilinoest an C(4) (Falkner, 1975).

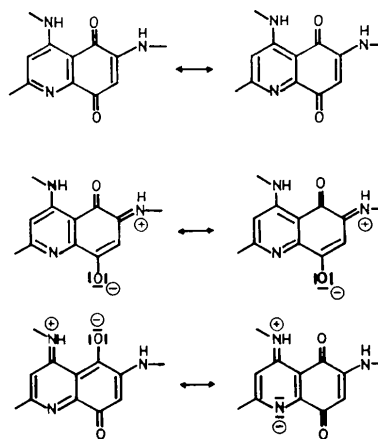


Fig. 3. Mesomere Grenzformeln zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse.

Tabelle 4. *Kürzeste innermolekulare Kontaktabstände* (Å)

O(1)···C(4)	2,915 (4)	C(23)···N(1)	2,794 (4)
		H(5)···N(1)	2,43 (3)
		H(6)···N(3)	2,64 (4)
C(27)···C(3)	2,982 (5)	H(10)···N(3)	2,51 (4)
C(17)···C(3)	2,953 (4)	H(11)···N(2)	2,54 (4)
		H(15)···N(2)	2,64 (3)
		H(30)···N(2)	2,62 (3)
H(1)···C(2)	2,65 (4)	H(70)···N(3)	2,66 (3)
H(5)···C(2)	2,65 (3)		
H(6)···C(7)	2,61 (4)	O(1)···H(N2)	1,89 (3)
H(70)···C(12)	2,63 (3)	O(1)···H(N3)	2,06 (4)
H(1)···C(3)	2,65 (4)		
O(2)···N(1)	2,722 (3)	H(1)···H(30)	2,11 (4)
O(1)···N(2)	2,684 (3)	H(6)···H(70)	2,04 (4)
O(1)···N(3)	2,602 (3)	H(10)···H(N3)	2,37 (5)

Die sterischen Wechselwirkungen im Molekül führen zu merklichen Winkeldeformationen. In Tabelle 4 sind die kürzesten innermolekularen Kontaktabstände aufgeführt. Interessant ist, dass die innermolekularen Wechselwirkungen in den beiden identischen all-*cis*-Systemen H(30)–C(3)–C(4)–N(2)–C(17)–C(22)–H(15) und H(70)–C(7)–C(6)–N(3)–C(11)–C(12)–H(6) auf unterschiedliche Weise vermindert werden. In beiden Systemen erfolgt eine Vergrößerung der Kontaktabstände durch eine Kombination von Winkeldeformation und Bindungsverdrillung, wobei die Verdrillung bei dem System H(30)→H(15) überwiegt und die Winkeldeformation im System H(70)→H(6). Die Verdrillung um C(17)–N(2) ist wesentlich grösser als die um C(11)–N(3) (Tabelle 3). Bei den Winkeln ist der Effekt umgekehrt, wie die Aussenwinkel an C(17) beim Vergleich mit den Aussenwinkeln an C(11) erkennen lassen: 121,5 gegen 118,7° und 124,1 gegen 117,5°. Ähnliches gilt für die Winkel an N(2) und N(3) (126,2 gegen 130,6°) sowie an C(4) und C(6): 121,7 gegen 120,7° und 127,5 gegen 112,5°. Die unterschiedlichen Winkeldeformationen der Aussenwinkel an C(17) und C(11) wirken sich auch auf die Innenwinkel in den Phenylringen aus. Während die Innenwinkel im Phenylring an N(2) innerhalb der 1 σ -Grenze 120° betragen, ist der Phenylring an N(3) entlang der Diagonalen C(11)–C(14) gestreckt. Die Innenwinkel an C(11) und C(14) sind um 2° verkleinert, die vier anderen Winkel entsprechend um je 1° vergrößert.

Eine analoge Winkeldeformation zeigt der Phenylring an C(2). Auch hier sind infolge der Kontakte im all-*cis*-System H(1)→H(30) die Aussenwinkel an C(1) ungleich (123,0 gegen 119,3°). Die unterschiedlichen Werte der Aussenwinkel an C(2) haben die gleiche

Ursache (121,3 gegen 116,2°). Die dem freien Elektronenpaar an N(1) benachbarten Winkel an C(1), C(2), C(9) und C(8) sind deutlich verkleinert (Fig. 1), ein Effekt, welcher schon bei einer Vielzahl anderer Strukturen festgestellt wurde (Gieren & Hoppe, 1975). Im 'Sechsringwasserstoffbrückensystem' O(1)···H(N2) sind die Winkel an C(10) und C(5) um 3° vergrößert infolge der *peri*-Wechselwirkung N(2)···O(1). Die H–N–C-Winkel sind mit 111° gegen 122° recht verschieden voneinander, was zu einer Verkleinerung des H[N(2)]···O(1)-Abstandes und einer Vergrößerung des N–H···O-Winkels führt. Die Vergrößerung des im 'Wasserstoffbrückensechsring' gelegenen Aussenwinkels an der Carbonylgruppe C(5)–O(1) verkleinert den entsprechenden Winkel im 'Wasserstoffbrückenfünfring'. Infolge der veränderten Geometrie in dem 'Fünfringwasserstoffbrückensystem' führt hier eine Verkleinerung aller Winkel zu einer Stabilisierung der H-Brücke (117,2, 112,5 und 108°).

Kristallpackung

Die Packung der Moleküle im Kristallverband ist in Fig. 4 dargestellt. Die Chinolinchinonmoleküle ordnen sich in Schichten parallel (010). Die Zwischenräume zwischen den Schichten werden von Chloroformmolekülen ausgefüllt. Innerhalb der Schichten ordnen sich die Moleküle zu 'Stapeln' mit parallelen Chinolinchinongerüsten, die über Symmetriezentren ineinander übergeführt werden. Innerhalb der Schichten, aber zwischen den Stapeln, nehmen die Phenylringe der Anilino-Gruppe an C(6) eine parallele Lage ein.

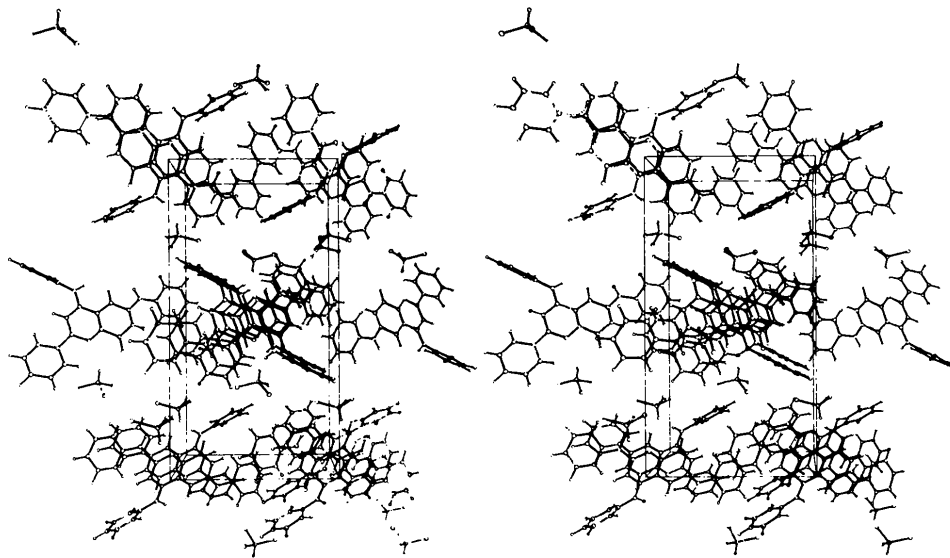


Fig. 4. Stereoskopisches Bildpaar der Elementarzelle. Der Ursprung befindet sich in der linken unteren Ecke. Die *c*-Achse weist in Richtung auf den Betrachter, die *a*-Achse verläuft horizontal, die *b*-Achse vertikal.

Es lässt sich nur ein zwischenmolekularer Kontakt-abstand finden, der signifikant kürzer als die Summe der van der Waals-Radien ist, und zwar $O(2) \cdots H(28')$ ($-x, 1-y, 1-z$) mit 2,34 (4) Å, welcher auf eine schwache Wasserstoffbrücke zwischen dem H-Atom des Chloroforms und dem nicht an den innermolekularen H-Brücken beteiligten Carbonylsauerstoff $O(2)$ deutet. Relativ kurze Kontakte existieren noch zwischen $H(28')$ und $N(1)$ sowie $H(28')$ und $O(1)$: 2,65 (4) bzw. 2,72 (4) Å, welche zwar zu lang für eine H-Brücke sind, jedoch noch im Bereich schwacher Dipol-Dipol-Wechselwirkungen liegen. Durch die H-Brücke und die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen werden innerhalb der Molekülstapel je zwei Chinolinchinonreste auf der Vorder- und Rückseite einer Schicht paarweise 'verknüpft'. Die Chloroformmoleküle spielen daher eine wesentliche Rolle bei der Ausbildung einer energetisch günstigen Kristallstruktur, was auch daraus ersichtlich ist, dass das Chloroformsolvat aus reinem Essigester und *n*-Butyl-essigester wieder ausschliesslich in der chloroformhaltigen Kristallmodifikation kristallisiert.

Die Autoren danken Herrn Privat-Dozent Dr W. Schäfer und Fräulein Dr C. Falkner für die Überlassung der Substanz.

Literatur

- FALKNER, C. (1975). Dissertation, Univ. München.
 GIEREN, A. & HOPPE, W. (1975). *Z. anal. Chem.* **273**, 374–390.
 GIEREN, A., SCHANDA, F., SCHÄFER, W. & FALKNER, C. (1977). *Tetrahedron Lett.* S. 231–232.
 HOPPE, W., GASSMANN, J. & ZECHMEISTER, K. (1970). In *Crystallographic Computing*, herausgegeben von F. R. AHMED, S. 26. Copenhagen: Munksgaard.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Bd. III, Tabelle 3.3.1A. Birmingham: Kynoch Press.
 STEWART, J. M. (1967). X-RAY-67 Program System for X-ray Crystallography. Computer Science Centre, Univ. of Maryland.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 ZECHMEISTER, K. & HOPPE, W. (1970). *Z. Kristallogr.* **132**, 458.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2559–2562

Structure Cristalline du Diacétate de l'Acide Variolarique, $C_{20}H_{14}O_9$

PAR CLAUDE BRASSY

Laboratoire de Chimie Structurale, Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cédex, France

ET BERNARD BODO ET DARIUS MOLHO

Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum National d'Histoire Naturelle, 63 rue Buffon, 75005 Paris, France

(Reçu le 28 janvier 1977, accepté le 11 février 1977)

The diacetate of the lichen depsidone variolaric acid, 4,7-diacetoxy-9-methyl-10*H*-isobenzofuro[5,6-*b*]1,4]-benzodioxepin-3,10(1*H*)-dione, forms triclinic crystals, space group $P\bar{1}$, $a = 12.009$ (5), $b = 10.150$ (4), $c = 7.818$ (3) Å, $\alpha = 99.62$ (5), $\beta = 91.99$ (5), $\gamma = 100.94$ (5)°, $D_c = 1.429$ (3) g cm⁻³, $Z = 2$, $|F(000)| = 412$, $M_r = 398$, $\mu = 1.2$ cm⁻¹ (Mo $K\alpha$), $R = 0.048$ for 4403 unweighted reflexions. The molecules are bound by van der Waals forces. The seven-membered ring is not planar. Atoms C(9) and O(13) are in plane *A*, atoms O(10) and O(13) are in plane *B*. The angle between *A* and *B* is 120°. Nolan's formula for variolaric acid is confirmed.

Introduction

L'acide variolarique est une depsidone biosynthétisée par le lichen *Ochrolechia parella* (L.) Mass. Les depsidones, dont on connaît plus de vingt exemples chez les lichens (Culberson, 1969), ont des structures

caractérisées par la présence d'un hétérocycle oxygéné à sept atomes compris entre deux cycles benzéniques (1). Pour toutes les depsidones connues, la liaison éther diarylique est en *para* du groupe hydroxyle du cycle *B*. L'acide variolarique (2) ($R = H$) est la seule exception à cette règle. Une formule chimique a été proposée