

Le *p*-Bromobenzoate du *cis* *tert*-Butyl-10 Tricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodecatriène-2,4,6 OI-1

PAR A. COURTOIS ET J. PROTAS

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 162, Université de Nancy I, CO 140, 54037 Nancy-Cédex, France

ET M. S. MOURAD ET P. CAUBÈRE

Laboratoire de Chimie Organique I, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 476, Université de Nancy I, CO 140, 54037 Nancy-Cédex, France

(Reçu le 21 juin 1976, accepté le 18 juillet 1976)

Abstract. *p*-Bromobenzoate of *cis*-10-*tert*-butyltricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodeca-2,4,6-trien-1-ol, C₂₃H₂₅BrO₂ monoclinic, space group *P*2₁/*c*, *a* = 6.32 (1), *b* = 11.17 (1), *c* = 30.05 (3) Å, β = 105°30'(10)', *Z* = 4, *D_c* = 1.34 g cm⁻³. The crystal structure has been determined by the symbolic addition procedure. Least-squares refinement with anisotropic temperature factors yielded a final *R* value of 0.066. This study indicates a new geometry for benzocyclobutenols in the solid state.

Introduction. La condensation du benzyne, en milieu aprotique, sur les énolates de cyclanones conduit notamment à des benzocyclobuténols (Caubère, Guillaumet & Mourad, 1972). Des études structurales (Courtois, Protas, Guillaumet & Caubère, 1973*a,b*; Courtois, Protas, Mourad & Caubère, 1975), effectuées sur des benzocyclobuténols tricycliques comportant un cycle saturé, montrent une géométrie *cis* à la jonction cycle buténique–cycle saturé (Fig. 1). La condensation sur l'énolate de la *tert*-butyl-4 cyclohexanone mène à deux alcools isomères substitués sur le cycle saturé. Si la géométrie *cis* est conservée on peut, tenant compte de l'encombrement stérique du substituant, envisager deux hypothèses stéréochimiques (Fig. 2). La géométrie (*a*) est analogue à celles déjà rencontrées pour les benzocyclobuténols comportant un cycle saturé à six chaînons, tandis que la seconde (*b*) est nouvelle. La présente étude est relative à un dérivé présentant cette dernière géométrie.

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique à trois cercles CAD-3 Nonius en utilisant le rayonnement *K*α du cuivre. Sur 2752 réflexions enregistrées dans le domaine

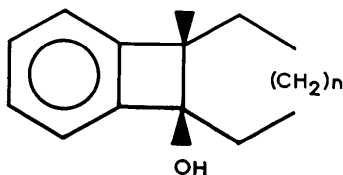


Fig. 1. Benzocyclobuténols tricycliques.

3,5 < θ < 57°, 2410 réflexions non nulles telles que σ(*I*)/*I* < 1 ont permis de déterminer et d'affiner la structure. Chaque intensité a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation; l'absorption a été négligée. La structure a été résolue par une méthode d'addition symbolique automatisée (*LSAM*: Germain, Main & Woolfson, 1971). L'affinement, par méthode des moindres carrés, a été mené avec un programme à matrice complète (Busing, Martin & Levy, 1962) en affectant à chaque réflexion un poids $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées ($d_{CH} = 1,07$ Å), en nous aidant, pour les groupements méthyles, de sections de la densité électronique. Les facteurs d'agitation thermique isotrope de ces atomes ont été calculés par la relation $B_H = 1,6B_C - 2,0$ (Goldstein, Seff & Trueblood, 1968). Le facteur résiduel *R* prend la valeur 0,066.* Les résultats sont donnés dans les Tableaux 1–4.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32066: 27 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

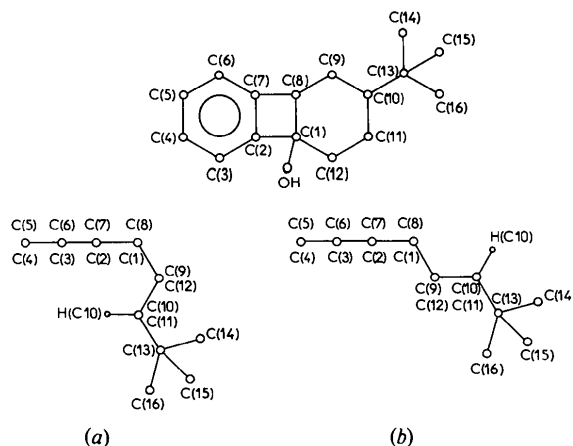


Fig. 2. Stéréochimies des benzocyclobuténols.

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires et paramètres d'agitation thermique ($\times 10^4$) définis par la relation:

$$T = \exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$$

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	3949 (6)	7533 (4)	6506 (1)	336 (14)	101 (4)	13 (1)	-42 (7)	26 (2)	-8 (1)
C(2)	2579 (8)	8465 (4)	6197 (1)	471 (18)	107 (4)	11 (1)	2 (8)	27 (3)	3 (1)
C(3)	450 (8)	8703 (5)	5923 (1)	553 (21)	138 (6)	12 (1)	82 (9)	7 (3)	-1 (1)
C(4)	159 (10)	9802 (6)	5724 (2)	768 (29)	158 (7)	18 (1)	80 (12)	27 (4)	-2 (2)
C(5)	1918 (15)	656 (6)	5795 (2)	1092 (41)	187 (9)	16 (1)	146 (16)	43 (5)	16 (2)
C(6)	4082 (11)	435 (5)	6079 (2)	966 (32)	132 (6)	20 (1)	-18 (12)	51 (5)	12 (2)
C(7)	4307 (8)	9284 (4)	6286 (1)	578 (20)	120 (5)	11 (1)	-11 (9)	25 (3)	5 (1)
C(8)	5981 (7)	8460 (4)	6594 (1)	470 (17)	89 (4)	14 (1)	-79 (7)	21 (3)	-1 (1)
C(9)	6817 (7)	8784 (4)	7110 (1)	612 (20)	95 (5)	13 (1)	-60 (8)	5 (3)	-1 (1)
C(10)	7522 (7)	7607 (4)	7376 (1)	414 (16)	101 (4)	12 (1)	-21 (7)	9 (2)	-4 (1)
C(11)	5494 (8)	6732 (4)	7304 (1)	551 (19)	101 (4)	15 (1)	-73 (8)	10 (3)	1 (1)
C(12)	3452 (6)	7134 (4)	6957 (1)	382 (15)	126 (5)	11 (1)	-33 (7)	18 (2)	6 (1)
C(13)	8700 (7)	7824 (4)	7904 (1)	389 (16)	139 (5)	17 (1)	-1 (8)	21 (3)	-10 (2)
C(14)	651 (9)	8735 (6)	7937 (2)	397 (19)	311 (10)	24 (1)	-123 (12)	8 (3)	-21 (3)
C(15)	9634 (9)	6658 (5)	8126 (2)	787 (26)	180 (7)	21 (1)	225 (11)	5 (4)	-0 (2)
C(16)	7158 (7)	8346 (4)	8176 (1)	482 (18)	149 (5)	18 (1)	59 (8)	37 (3)	-15 (2)
O(1)	4563 (4)	6503 (2)	6272 (1)	307 (9)	109 (3)	14 (1)	-15 (4)	22 (2)	-5 (1)
C(17)	2889 (7)	5837 (3)	6011 (1)	316 (15)	98 (4)	11 (1)	-33 (7)	3 (2)	0 (1)
O(2)	999 (5)	5998 (3)	5985 (1)	250 (9)	138 (3)	20 (1)	-21 (5)	19 (2)	-12 (1)
C(18)	3770 (6)	4904 (3)	5750 (1)	326 (15)	90 (4)	10 (1)	-5 (6)	17 (2)	1 (1)
C(19)	2157 (7)	4309 (4)	5408 (1)	488 (18)	108 (5)	13 (1)	-12 (7)	3 (3)	-6 (1)
C(20)	2879 (8)	3432 (4)	5140 (1)	453 (18)	125 (5)	15 (1)	25 (8)	1 (3)	-7 (1)
C(21)	5082 (9)	3158 (3)	5236 (1)	539 (18)	96 (4)	11 (1)	40 (8)	25 (3)	1 (1)
C(22)	6620 (7)	3726 (4)	5579 (2)	408 (17)	146 (6)	18 (1)	11 (8)	22 (3)	-2 (2)
C(23)	5984 (6)	4636 (4)	5840 (1)	291 (15)	124 (5)	16 (1)	17 (7)	20 (2)	1 (1)
Br	5997 (1)	1979 (1)	4880 (1)	830 (3)	156 (1)	19 (0)	111 (1)	43 (1)	-5 (0)

Tableau 2. Coordonnées fractionnaires ($\times 10^3$) et coefficient d'agitation thermique isotrope

	x	y	z	B (Å ²)
H(C3)	-85	806	588	8,08
H(C4)	-142	4	551	11,41
H(C5)	159	150	563	13,35
H(C6)	539	107	613	11,62
H(C8)	727	818	644	6,36
H(C9)	818	938	716	7,66
H'(C9)	553	920	723	7,66
H(C10)	878	719	725	6,21
H(C11)	596	589	719	7,59
H'(C11)	512	663	763	7,59
H(C12)	230	641	689	6,17
H'(C12)	275	787	710	6,17
H(C14)	170	873	828	12,95
H'(C14)	159	850	770	12,95
H''(C14)	-1	961	785	12,95
H(C15)	70	683	846	12,04
H'(C15)	832	608	816	12,04
H''(C15)	53	623	792	12,04
H(C16)	598	768	820	8,24
H'(C16)	810	860	851	8,24
H''(C16)	633	912	800	8,24
H(C19)	45	451	535	7,33
H(C20)	172	299	486	7,90
H(C22)	831	348	565	8,22
H(C23)	718	511	610	6,40

Discussion. Le motif benzocyclobuténique est plan: les atomes C(2) à C(7) du cycle aromatique sont coplanaires à 0,015 Å près; C(1) et C(8) sont dans ce plan (respectivement à 0,010 et -0,015 Å). Le cycle

Tableau 3. Distances interatomiques (Å)

C(1)-C(2)	1,506 (5)	C(11)-C(12)	1,495 (5)
C(1)-C(8)	1,616 (6)	C(13)-C(14)	1,582 (7)
C(1)-C(12)	1,537 (6)	C(13)-C(15)	1,511 (7)
C(1)-O(1)	1,454 (5)	C(13)-C(16)	1,543 (7)
C(2)-C(3)	1,404 (6)	C(17)-O(1)	1,358 (4)
C(2)-C(7)	1,395 (7)	C(17)-O(2)	1,189 (6)
C(3)-C(4)	1,357 (8)	C(17)-C(18)	1,499 (6)
C(4)-C(5)	1,437 (10)	C(18)-C(19)	1,407 (5)
C(5)-C(6)	1,428 (10)	C(19)-C(20)	1,419 (7)
C(6)-C(7)	1,418 (7)	C(20)-C(21)	1,379 (7)
C(7)-C(8)	1,517 (6)	C(21)-C(22)	1,371 (6)
C(8)-C(9)	1,545 (6)	C(21)-Br	1,882 (5)
C(9)-C(10)	1,542 (6)	C(22)-C(23)	1,406 (7)
C(10)-C(11)	1,580 (6)	C(23)-C(18)	1,386 (6)
C(10)-C(13)	1,582 (5)		

saturé à six chaînons présente une conformation bateau schématisée sur la Fig. 2(b). Les angles dièdres entre les plans moyens sont de 120,5° autour de l'arête C(1)-C(8) et 123,5° autour de C(9)-C(12). La conformation est légèrement déformée par effet stérique du groupement *tert*-butyle (Fig. 3). Le groupement *p*-bromobenzoate, constitué des atomes C(17) à C(23), O(2), O(3) et Br, présente des caractéristiques habituelles. Les distances interatomiques intermoléculaires sont toutes supérieures à la somme des rayons de van der Waals; la cohésion du cristal est assurée par des interactions de van der Waals.

Dans l'alcool correspondant au dérivé étudié, l'hydrogène et le groupement hydroxyle situés à la jonc-

Tableau 4. Angles valentiels (°)

C(2)—C(1)—C(8)	87,7 (3)	C(10)—C(11)—C(12)	115,4 (3)
C(2)—C(1)—C(12)	121,7 (3)	C(11)—C(12)—C(1)	111,1 (3)
C(2)—C(1)—O(1)	115,7 (3)	C(10)—C(13)—C(14)	108,2 (4)
C(8)—C(1)—C(12)	112,5 (3)	C(10)—C(13)—C(15)	109,6 (4)
C(8)—C(1)—O(1)	106,4 (3)	C(10)—C(13)—C(16)	113,2 (3)
C(12)—C(1)—O(1)	109,9 (3)	C(14)—C(13)—C(15)	108,7 (4)
C(1)—C(2)—C(3)	142,8 (4)	C(14)—C(13)—C(16)	108,4 (4)
C(1)—C(2)—C(7)	92,5 (3)	C(15)—C(13)—C(16)	108,6 (4)
C(3)—C(2)—C(7)	124,6 (4)	C(1)—O(1)—C(17)	116,4 (3)
C(2)—C(3)—C(4)	115,3 (5)	O(1)—C(17)—O(2)	124,8 (4)
C(3)—C(4)—C(5)	121,7 (6)	O(1)—C(17)—C(18)	110,0 (3)
C(4)—C(5)—C(6)	123,7 (6)	O(2)—C(17)—C(18)	125,2 (4)
C(5)—C(6)—C(7)	112,8 (5)	C(17)—C(18)—C(19)	114,4 (3)
C(6)—C(7)—C(8)	142,1 (4)	C(17)—C(18)—C(23)	123,0 (4)
C(6)—C(7)—C(2)	121,9 (4)	C(19)—C(18)—C(23)	122,6 (4)
C(2)—C(7)—C(8)	95,8 (4)	C(18)—C(19)—C(20)	117,4 (4)
C(7)—C(8)—C(9)	117,8 (4)	C(19)—C(20)—C(21)	119,6 (4)
C(7)—C(8)—C(1)	83,9 (3)	C(20)—C(21)—C(22)	121,9 (4)
C(1)—C(8)—C(9)	111,0 (3)	C(20)—C(21)—Br	118,8 (3)
C(8)—C(9)—C(10)	107,2 (3)	C(22)—C(21)—Br	119,2 (3)
C(9)—C(10)—C(11)	110,1 (3)	C(21)—C(22)—C(23)	120,3 (4)
C(9)—C(10)—C(13)	112,5 (3)	C(22)—C(23)—C(18)	118,1 (6)
C(11)—C(10)—C(13)	112,5 (3)		

tion cycle butanique—cycle saturé sont en position *cis*, en accord avec les résultats antérieurs concernant les benzocyclobuténols. Les hypothèses conformationnelles sur les deux isomères envisagés sont exactes: ces conformations sont imposées par le groupement *tert*-butyle. Cette étude a permis d'étudier un benzo-

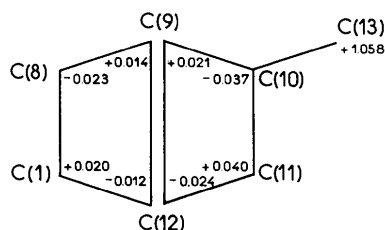


Fig. 3. Déformations du cycle saturé à six chaînons (écarts aux plans moyens en Å).

cyclobuténol présentant une nouvelle géométrie moléculaire à l'état cristallin. Toutefois, les caractéristiques du motif benzocyclobuténique ne sont pas modifiées.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- CAUBÈRE, P., GUILLAUMET, G. & MOURAD, M. S. (1972). *Tetrahedron*, **28**, 95–104.
- COURTOIS, A., PROTAS, J., GUILLAUMET, G. & CAUBÈRE, P. (1973a). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **276**, 407–409.
- COURTOIS, A., PROTAS, J., GUILLAUMET, G. & CAUBÈRE, P. (1973b). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **276**, 1171–1173.
- COURTOIS, A., PROTAS, J., MOURAD, M. S. & CAUBÈRE, P. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1907–1912.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778–791.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 210–212

Pyruvic Acid

BY KAZUAKI HARATA,* NORIYOSHI SAKABE AND JIRO TANAKA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464, Japan

(Received 28 June 1976; accepted 14 July 1976)

Abstract. C₃H₄O₃, *M_r* = 88.07, monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 11.867 (2), *b* = 5.247 (1), *c* = 6.993 (1) Å, β = 115.39 (1)° at -7°C, *Z* = 4, *D_m* = 1.47 (floatation), *D_x* = 1.49 g cm⁻³. *R* = 0.080 for 593 reflexions. The molecules related by a centre of symmetry are hydrogen-bonded to each other through their carboxyl groups to form a dimer.

Introduction. Crystals were obtained by cooling liquid pyruvic acid in a refrigerator. Although the melting

point of the material is 13.6°C, the crystal deliquesces in air at -10°C. Therefore, the diffraction experiments were carried out at -7 ± 1°C in the cold room with the crystal enclosed in a glass capillary. The space group *P*2₁/*c* was deduced from the systematic absences *l* = 2*n* + 1 for *h*0*l* and *k* = 2*n* + 1 for 0*k*0 reflexions. Intensity data were collected on a Hilger & Watts four-circle diffractometer with a 0.6 × 0.5 × 0.5 mm specimen, nickel-filtered Cu *K*α radiation and the θ-2θ scanning mode. 593 non-zero intensity data were obtained up to 150° in 2θ. No correction was made for absorption or extinction.

The structure was solved from a Patterson map, and

* Present address: Research Institute for Polymers and Textiles, Sawatari-4, Kanagawa-ku, Yokohama 221, Japan.