

Structure Cristalline et Moléculaire du Diméthyl-3,3 Tricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodécène-6 Diol-1,2

PAR ALAIN COURTOIS ET JEAN PROTAS

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 162,
Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cédex, France

ET BERNARD FIXARI, JEAN-JACQUES BRUNET ET PAUL CAUBÈRE

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

(Reçu le 12 janvier 1977, accepté le 25 janvier 1977)

3,3-Dimethyltricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodec-6-ene-1,2-diol crystallizes in the orthorhombic system, space group $Pca2_1$, with $a = 9.47$ (1), $b = 9.83$ (1), $c = 13.68$ (1) Å, $Z = 4$. The structure was solved from diffractometer intensities by direct methods with *MULTAN*. A least-squares refinement with anisotropic thermal coefficients for C and O atoms yielded an R value of 0.034 for 904 independent reflexions. Inter- and intramolecular bonds define infinite chains parallel to $[100]$. The torsion angle O–C–C–O between the two alcohol groups is 17.6° .

Introduction

La condensation, en milieu aprotique, d'énolates de cétones alicycliques sur le chloro-1 cyclohexène en présence d'amidure de sodium, conduit notamment à une série d'alcools alkylidène cyclobutaniques schématisés sur la Fig. 1 (Caubère & Brunet, 1972; Courtois, Protas, Brunet & Caubère, 1972; Courtois, Protas, Fixari & Brunet, 1975; Brunet, Fixari & Caubère, 1974). Par contre la condensation de ces énolates sur le diméthyl-3,3 chloro-2 cyclohexène (Fixari, Brunet & Caubère, 1976) ne conduit pas au produit attendu. On isole en effet un composé majoritaire dont les données spectroscopiques infrarouge, Raman, de résonance magnétique nucléaire du proton et du ¹³C ne permettent pas de trancher entre les formules moléculaires 2(a) et 2(b) (Fig. 2).

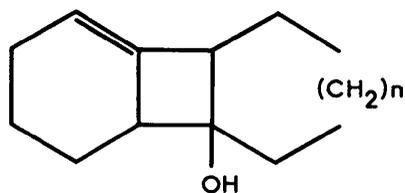


Fig. 1. Alcools alkylidène cyclobutaniques.

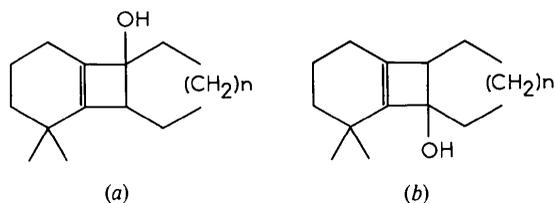


Fig. 2. Ambiguïté de formule de l'alcool obtenu par condensation.

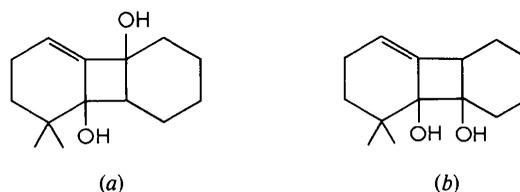


Fig. 3. Ambiguïté de formule du diol.

Une détermination de la structure cristalline de l'alcool obtenu, ou d'un dérivé, aurait pu lever cette ambiguïté mais il nous a été impossible d'obtenir des monocristaux. Nous avons alors préparé l'époxyde correspondant à l'alcool avec $n = 2$. Ce composé, réduit par $LiAlH_4$, donne majoritairement un diol éthylénique selon une réaction analogue à celle déjà décrite par Chrétien-Bessière, de Sabres & Montheard (1963). L'ambiguïté de formule est alors reportée sur ce diol: formule 3(a) ou 3(b) (Fig. 3). Le diol obtenu cristallise bien et une étude radiocristallographique de sa structure a pu être entreprise.

Détermination de la structure

Le diol cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial $Pca2_1$ (n° 29), avec les paramètres $a = 9.47$ (1), $b = 9.83$ (1), $c = 13.68$ (1) Å, $V = 1272$ Å³, $Z = 4$, $d_c = 1.16$ g cm⁻³.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur un diffractomètre Enraf–Nonius CAD-3, en balayage θ – 2θ , avec le rayonnement $K\alpha$ de cuivre. 904 réflexions enregistrées dans le huitième de la sphère de diffraction limitée à $3.5^\circ < \theta < 57^\circ$, 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. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

La structure a été résolue par méthode directe multi-solution (Germain & Woolfson, 1968). L'affinement, par méthode des moindres carrés avec matrice complète (Busing, Martin & Levy, 1962), des coordonnées atomiques a d'abord été conduit avec coefficient d'agitation thermique individuel et isotrope puis en tenant compte de l'anisotropie d'agitation thermique et d'un schéma de pondération $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Des sections de la densité électronique ont permis de localiser les atomes d'hydrogène de la molécule. Un facteur d'agitation thermique individuel et isotrope, calculé par la relation $B_H = 1,6B_C - 2$, où B_C est le facteur d'agitation thermique individuel et isotrope de l'atome porteur (Goldstein, Seff & Trueblood, 1968) a été attribué à chacun d'eux. L'affinement de toutes les coordonnées atomiques [sauf de la coordonnée z de O(1)] et des coefficients du tenseur d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène conduit à la valeur

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et écarts types

C(1)–C(2)	1,591 (4)	C(3)–C(14)	1,523 (6)
C(1)–C(8)	1,569 (5)	C(4)–C(5)	1,528 (6)
C(1)–C(12)	1,505 (4)	C(5)–C(6)	1,500 (6)
C(1)–O(1)	1,425 (3)	C(6)–C(7)	1,321 (4)
C(2)–C(3)	1,533 (6)	C(7)–C(8)	1,513 (5)
C(2)–C(7)	1,509 (5)	C(8)–C(9)	1,526 (5)
C(2)–O(2)	1,437 (3)	C(9)–C(10)	1,534 (5)
C(3)–C(4)	1,557 (5)	C(10)–C(11)	1,527 (7)
C(3)–C(13)	1,526 (5)	C(11)–C(12)	1,536 (6)
C(4)–H(C4)	0,96 (5)	C(11)–H'(C11)	1,00 (5)
C(4)–H'(C4)	1,00 (5)	C(12)–H(C12)	1,06 (4)
C(5)–H(C5)	1,07 (5)	C(12)–H'(C12)	1,05 (4)
C(5)–H'(C5)	1,04 (5)	C(13)–H(C13)	1,00 (5)
C(6)–H(C6)	1,00 (4)	C(13)–H'(C13)	1,03 (5)
C(8)–H(C8)	0,96 (4)	C(13)–H''(C13)	1,02 (5)
C(9)–H(C9)	1,03 (5)	C(14)–H(C14)	1,07 (6)
C(9)–H'(C9)	0,97 (5)	C(14)–H'(C14)	0,91 (6)
C(10)–H(C10)	1,08 (5)	C(14)–H''(C14)	1,06 (6)
C(10)–H'(C10)	1,04 (6)	O(1)–H(O1)	0,85 (4)
C(11)–H(C11)	1,05 (5)	O(2)–H(O2)	0,87 (4)

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires des atomes de carbone et d'oxygène ($\times 10^4$) et écarts types

	x	y	z
C(1)	786 (3)	1765 (3)	7848 (3)
C(2)	–605 (3)	1493 (3)	7225 (3)
C(3)	–953 (3)	1944 (3)	6179 (3)
C(4)	–2597 (4)	1919 (4)	6158 (4)
C(5)	–3302 (4)	2901 (4)	6874 (3)
C(6)	–2580 (3)	2963 (3)	7849 (3)
C(7)	–1385 (3)	2300 (3)	7993 (3)
C(8)	–178 (3)	2236 (3)	8717 (3)
C(9)	339 (4)	3514 (4)	9240 (4)
C(10)	1932 (4)	3365 (5)	9419 (4)
C(11)	2770 (4)	3193 (5)	8473 (4)
C(12)	1835 (4)	2858 (4)	7587 (3)
C(13)	–460 (5)	3381 (4)	5928 (4)
C(14)	379 (6)	953 (5)	5421 (4)
O(1)	1569 (2)	556 (2)	8041 (0)
O(2)	–835 (2)	55 (2)	7328 (3)

Tableau 4. Angles valentiels ($^\circ$) et écarts types

C(2)–C(1)–O(1)	113,0 (2)	C(4)–C(3)–C(14)	109,5 (3)
C(2)–C(1)–C(8)	88,5 (2)	C(13)–C(3)–C(14)	109,2 (3)
C(2)–C(1)–C(12)	122,6 (3)	C(3)–C(4)–C(5)	114,5 (3)
C(8)–C(1)–C(12)	110,6 (3)	C(4)–C(5)–C(6)	113,3 (3)
C(8)–C(1)–O(1)	114,1 (2)	C(5)–C(6)–C(7)	120,3 (3)
C(12)–C(1)–O(1)	107,2 (3)	C(6)–C(7)–C(8)	139,9 (3)
C(1)–C(2)–C(7)	86,8 (2)	C(6)–C(7)–C(2)	125,0 (3)
C(1)–C(2)–C(3)	129,0 (3)	C(2)–C(7)–C(8)	93,7 (3)
C(1)–C(2)–O(2)	103,8 (2)	C(7)–C(8)–C(9)	121,0 (3)
C(7)–C(2)–C(3)	113,1 (3)	C(7)–C(8)–C(1)	87,5 (2)
C(7)–C(2)–O(2)	112,0 (3)	C(1)–C(8)–C(9)	114,3 (3)
C(3)–C(2)–O(2)	110,0 (3)	C(8)–C(9)–C(10)	108,2 (3)
C(2)–C(3)–C(4)	103,2 (3)	C(9)–C(10)–C(11)	112,7 (4)
C(2)–C(3)–C(13)	114,3 (3)	C(10)–C(11)–C(12)	113,1 (4)
C(2)–C(3)–C(14)	112,0 (3)	C(11)–C(12)–C(1)	110,3 (3)
C(4)–C(3)–C(13)	108,4 (3)		

Tableau 2. Coordonnées fractionnaires des atomes d'hydrogène ($\times 10^3$) et écarts types

	x	y	z		x	y	z
H(C4)	–287 (5)	216 (5)	551 (4)	H'(C11)	338 (5)	238 (5)	860 (4)
H'(C4)	–289 (4)	97 (5)	633 (3)	H(C12)	128 (4)	376 (4)	739 (3)
H(C5)	–327 (5)	388 (5)	654 (4)	H'(C12)	241 (5)	241 (4)	701 (3)
H'(C5)	–438 (5)	270 (5)	692 (4)	H(C13)	58 (5)	345 (5)	582 (4)
H(C6)	–301 (4)	359 (4)	835 (3)	H'(C13)	–92 (4)	369 (5)	528 (4)
H(C8)	–26 (4)	149 (4)	916 (3)	H''(C13)	–77 (5)	406 (5)	645 (4)
H(C9)	22 (4)	438 (4)	882 (3)	H(C14)	–73 (5)	–7 (6)	555 (4)
H'(C9)	–20 (5)	373 (5)	982 (4)	H'(C14)	–59 (6)	127 (6)	481 (5)
H(C10)	231 (5)	423 (5)	983 (4)	H''(C14)	74 (6)	94 (6)	540 (5)
H'(C10)	207 (5)	250 (6)	984 (4)	H(O1)	98 (4)	–10 (4)	801 (4)
H(C11)	328 (5)	411 (5)	832 (3)	H(O2)	–170 (4)	–7 (4)	751 (3)

finale $R = 0,034$ (Tableaux 1 et 2). Les Tableaux 3 et 4 décrivent les caractéristiques de la structure.*

Description de la structure

Le diol étudié comporte un système tricyclique: un cycle hexénique, un cycle butanique et un cycle hexanique accolés. Les deux groupements alcools sont situés aux têtes de pont des jonctions avec le cycle butanique, en position relative *cis* (Figs. 4 et 5).

Le cycle hexénique comporte cinq atomes dans un plan (Tableau 5) et un sommet relevé en C(3) (à 0,74 Å du plan), atome porteur des deux groupements méthyle C(13) et C(14). Le tricyclo[6.5.0.0^{2,7}]tridécène-6 ol-1 (Courtois *et al.*, 1972) qui ne comporte ni ces deux méthyles, ni le groupement hydroxyle voisin en C(2), a une conformation sensiblement différente: quatre atomes sont dans un plan [C(2), C(5), C(6) et C(7)] et les deux autres [C(3) et C(4)] de part et d'autre de ce plan.

La liaison éthylénique est localisée entre les atomes C(6) et C(7). Le Tableau 6 compare les déviations au plan moyen défini par les atomes entourant la double liaison dans le diol d'une part et dans les monoalcools étudiés précédemment d'autre part (Courtois *et al.*,

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32471: 12 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.

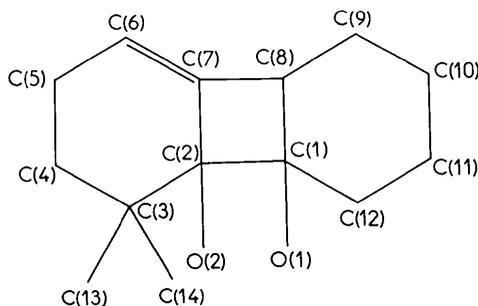


Fig. 4. Schéma du squelette du diol.

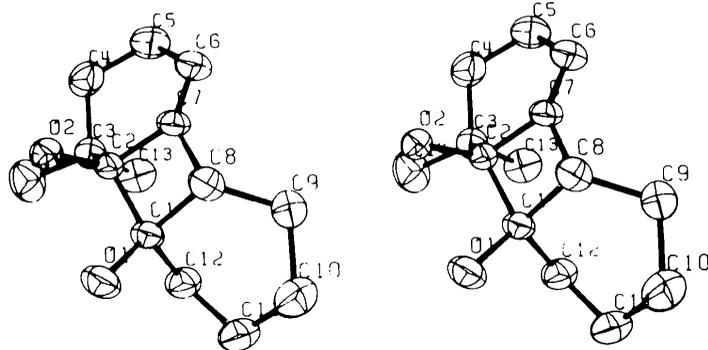


Fig. 5. Vue stéréoscopique du diol (ORTEP: Johnson, 1965).

1972, 1975). On constate une similitude des écarts au plan moyen, notamment entre le diol et la molécule 'C6'.

Le cycle butanique n'est pas plan: l'atome C(1) se trouve à 0,40 Å du plan défini par les atomes C(2), C(7) et C(8), l'écart type sur les positions atomiques étant de l'ordre de 0,003 Å. Les deux groupements hydroxyles O(1) et O(2) et l'atome d'hydrogène H(C8) sont tous en position '*cis*'. L'angle dièdre O(1)-C(1)-C(2)-O(2) est égal à 17,6°.

L'examen des distances interatomiques montre une interaction stérique entre les groupements méthyle C(14) et hydroxyle O(2): la distance C(14)-O(2) = 2,787 (6) Å est notablement inférieure à la somme des rayons de van der Waals (2,0 + 1,4 = 3,4 Å). On pourrait penser qu'il en résulte une perturbation de la géométrie du cycle hexénique et des angles valentiels de

Tableau 5. Equation du plan moyen $Ax + By + Cz = D$ et écarts à ce plan (repère orthonormé $x \parallel \mathbf{a}$, $y \parallel \mathbf{b}$ et $z \parallel \mathbf{c}$)

	Déviations (Å)	A	B	C	D	
(1)	C(2)	-0,023	-1,8138	-2,9860	1,3783	10,3647
	C(5)	-0,066				
	C(6)	0,046				
	C(7)	0,089				
	C(8)	-0,050				
	H(C6)	0,003				
	C(3)	-0,740				
	C(4)	0,020				

Tableau 6. Déviations (Å) au plan moyen des atomes entourant la liaison éthylénique dans divers alcools alkylidène cyclobutaniques

'C6': tricyclo[6.5.0.0^{2,7}]tridécène-6 ol-1; 'C7a' et 'C7b': molécules indépendantes du tricyclo[7.5.0.0^{2,8}]tétradécène-7 ol-1.

Atomes du diol	Diol	'C6'	'C7a'	'C7b'
C(2)	-0,023	-0,062	-0,002	0,001
C(5)	-0,066	-0,042	-0,025	-0,023
C(6)	0,046	0,061	0,017	0,021
C(7)	0,089	0,138	0,040	0,031
C(8)	-0,050	-0,095	-0,030	-0,030

l'atome C(2) par rapport à ceux de C(1). L'angle C(1)–C(2)–O(2) = 104° est nettement inférieur à C(2)–C(1)–O(1) = 113°. L'interaction stérique modifierait alors la géométrie du diol essentiellement en rapprochant l'atome O(2) de O(1). Cependant des calculs de chimie quantique portant d'une part sur la molécule étudiée et d'autre part sur la molécule analogue où les groupements méthyles sont remplacés par des hydrogènes montrent (Courtois, Protas & Rinaldi, 1977) que la conformation moléculaire est indépendante du contact méthyle C(14)–O(2) (hydroxyle). Les calculs théoriques confirment la valeur trouvée pour l'angle dièdre O–C–C–O.

Empilement cristallin – liaisons hydrogène intermoléculaires

A l'état cristallin, le diol étudié présente deux types de liaisons hydrogène schématisées sur la Fig. 6: une liaison intermoléculaire O(1)···H(O2) et une liaison intramoléculaire O(2)···H(O1). Le spectre infrarouge du diol à l'état solide présente effectivement deux bandes de vibration, à 3395 et 3225 cm⁻¹, traduisant l'existence de ces deux types de liaison. La Fig. 7 illustre les chaînes infinies de molécules, parallèlement à la direction [100] de la maille orthorhombique, dues aux liaisons intermoléculaires citées. Les autres distances entre atomes de carbone et oxygène sont toutes supérieures à la somme des rayons de van der Waals de ces atomes; la cohésion du cristal est donc assurée d'une part grâce à ces liaisons hydrogène et en outre par des interactions de van der Waals.

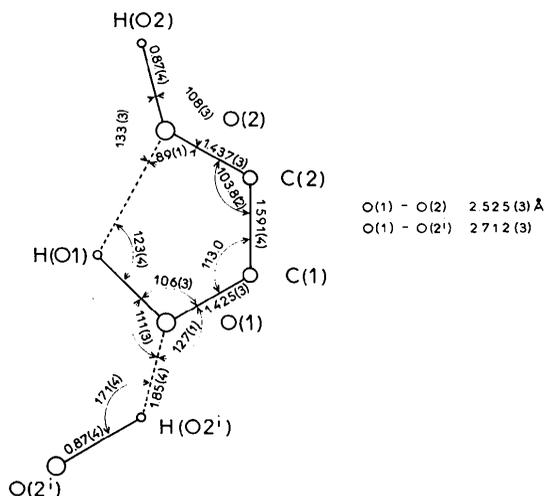


Fig. 6. Liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires.

Discussion et conclusion

La détermination de la structure cristalline du diol étudié permet de montrer que l'alcool tricyclobuténique obtenu lors de la condensation de l'énolate de la cyclohexanone sur le diméthyl-3,3 chloro-2 cyclohexène présente la formule de la Fig. 2(b).

Nous avons étudié les données spectroscopiques, notamment de résonance magnétique nucléaire en présence de complexes paramagnétiques de l'euporium, de ce dernier alcool. Nous avons pu alors, par des comparaisons spectroscopiques, établir la structure moléculaire et la stéréochimie des alcools de la même

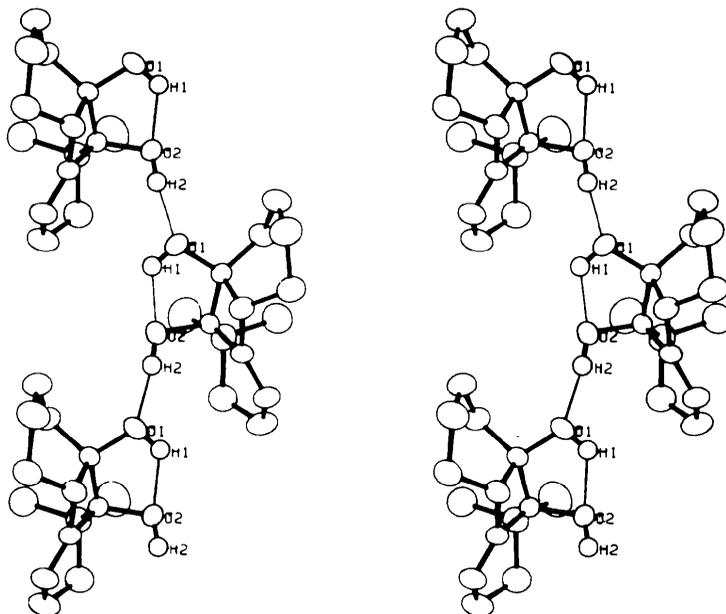


Fig. 7. Vue stéréoscopique des chaînes de molécules parallèles à [100] (ORTEP).

série. La connaissance de leurs formules permet de préciser leurs mécanismes de formation et d'en déduire ceux des alcools alkylidènes tricyclobutaniques représentés sur la Fig. 1. Cette étude, enfin, permet de mettre à jour les mécanismes des réactions intervenant au cours des élimination-addition en série cyclohexénique (Fixari *et al.*, 1976).

Références

- BRUNET, J. J., FIXARI, B. & CAUBÈRE, P. (1974). *Tetrahedron*, **30**, 1237–1243.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CAUBÈRE, P. & BRUNET, J. J. (1972). *Tetrahedron*, **28**, 4835–4845.
- CHRÉTIEN-BESSIÈRE, Y., DE SALBRES, H. & MONTHEARD, J. P. (1963). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2546–2550.
- COURTOIS, A., PROTAS, J., BRUNET, J. J. & CAUBÈRE, P. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **274**, 2162–2165.
- COURTOIS, A., PROTAS, J., FIXARI, B. & BRUNET, J. J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2064–2069.
- COURTOIS, A., PROTAS, J. & RINALDI, D. (1977). *J. Mol. Struct.* A paraître.
- FIXARI, B., BRUNET, J. J. & CAUBÈRE, P. (1976). *Tetrahedron*, **32**, 927–934.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.
- GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778–791.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2411–2414

Structure Cristalline du Dioxodichloro Bis(hexaméthylphosphorotriamide) Uranium(VI) $\text{UO}_2\text{Cl}_2\{\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\}_2$

PAR RENÉ JULIEN, NOËL RODIER ET PARVIZ KHODADAD

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément,
92290 Chatenay-Malabry, France

(Reçu le 13 janvier 1977, accepté le 25 janvier 1977)

$\text{UO}_2\text{Cl}_2\{\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\}_2$ crystallizes in the tetragonal system. $a = b = 10.402$ (5) and $c = 23.73$ (1) Å; $Z = 4$. The structure was solved by the heavy-atom method and refined by least-squares calculations with 1215 independent structure factors. Taking into account anomalous dispersion, the final R value is 0.055 for space group $P4_12_12$ and 0.065 for space group $P4_32_12$. The most probable space group is, therefore, $P4_12_12$.

Préparation

Le dioxodichloro bis(hexaméthylphosphorotriamide) uranium(VI) a été obtenu pour la première fois par Majumdar, Battacharyya & Bera (1971). Dans le cas présent, il a été préparé par action de l'hexaméthylphosphoramide (HMPA) sur le chlorure d'uranyle en solution aqueuse. On obtient un précipité cristallisé de couleur jaune qui, après filtration sur verre fritté, est lavé à l'éther-oxyde d'éthyle, puis séché. L'analyse chimique a permis de vérifier que la composition du produit ainsi préparé est bien, aux erreurs d'expériences près, celle représentée par la formule indiquée ci-dessus.

Groupe spatial

Le monocristal choisi pour réaliser l'étude structurale a la forme d'un octaèdre dont l'arête mesure approximativement 75 μm . Les diagrammes d'oscillation et de

Weissenberg, obtenus avec le rayonnement $\text{Cu K}\alpha$, montrent un réseau quadratique de paramètres $a = b = 10.402$ (5) et $c = 23.73$ (1) Å. En admettant la présence de quatre unités formulaires par maille, la masse volumique calculée ($\mu_c = 1,81 \text{ g cm}^{-3}$) est très voisine de la masse volumique déterminée expérimentalement à partir de monocristaux ($\mu_m = 1,80 \text{ g cm}^{-3}$). Les seules conditions qui limitent l'existence des réflexions s'écrivent: $h00: h = 2n$ et $00l: l = 2n$. Elles sont compatibles avec les deux groupes spatiaux $P4_12_12$ et $P4_32_12$ désignés respectivement par les numéros 92 et 96 dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1952).

Mesure de l'intensité des réflexions

L'appareil utilisé est un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 utilisant le rayonnement $\text{Mo K}\alpha$ isolé par un monochromateur. Les conditions de fonctionnement du diffractomètre au cours de la mesure