

Fig. 2. Vue stéréoscopique de l'ion moléculaire.

Les six liaisons $C(sp^3)-C(sp^3)$ du système tétracyclique ont une longueur moyenne de 1,56 Å. Quatre d'entre elles ont une longueur supérieure à 1,54 Å. Mais, l'écart-type sur les distances est tel qu'il serait téméraire de conclure qu'il s'agit là de manifestation de tensions dans cette partie de la molécule.

Le présent travail confirme que l'isoaffinisine est un produit de transposition de Stevens; de plus, il met en évidence que la transposition s'accompagne d'une inversion imprévue de la configuration géométrique de la double liaison trisubstituée. Celle-ci est *E* dans l'affinisine et *Z* dans l'isoaffinisine.

JPD et PW remercient respectivement le Fonds National de la Recherche Scientifique et l'Institut pour

l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture, pour les mandats qui leur ont été octroyés.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. National Research Council, Ottawa, Canada.
- BRAEKMAN, J. C., DUBOIS, J., BALIKDJIAN, M., KAISIN, M., PECHER, J. & MARTIN, R. H. (1965). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **74**, 253-269.
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521.
- WOLLAST, P. & PECHER, J. (1977). En préparation.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 3241-3243

Diméthyl-2,2 Thiényl-5 Dioxanne-1,3 Dione-4,6

PAR R. KAMARA, J. P. DECLERCQ, J. M. DEREPPE, G. GERMAIN ET M. VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, 1 place L. Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 2 juin 1977, accepté le 9 juin 1977)

Abstract. $C_{10}H_{10}O_4S$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 5.392$ (1), $b = 14.527$ (3), $c = 13.040$ (3) Å, $V = 1021$ Å³, $D_c = 1.472$ g cm⁻³ and $Z = 4$. The crystal structure was solved from diffractometer data by direct methods (*MULTAN*) and refined by least-squares calculations. The final *R* value is 0.037 for 838 reflexions. In this thienyl derivative of Meldrum's acid the dioxanedione ring is in a flattened-boat conformation.

Introduction. Diverses études conformationnelles ont

été menées sur le diméthyl-2,2 dioxanne-1,3 dione-4,6 (ou acide de Meldrum) (Fig. 1) et sur ses dérivés. Toutefois, à notre connaissance, aucune détermination de structure par diffraction de rayons X n'a été faite à ce jour. C'est la raison qui nous a incité à entreprendre l'étude du dérivé portant un groupement thiényl sur la position 5 de l'acide de Meldrum, dérivé bien cristallisé et adéquat aux mesures de diffraction.

Le groupe spatial a été déterminé sur des clichés de Weissenberg; les paramètres réticulaires finaux et les

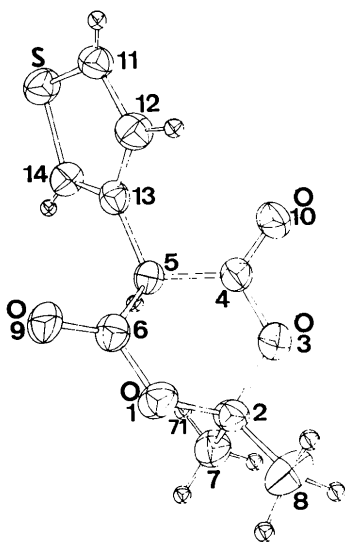


Fig. 1. Dessin ORTEP de la molécule (ellipsoïdes à 50% de probabilité) et numérotation des atomes. Les atomes d'hydrogène sont désignés par un nombre dont le premier chiffre rappelle le numéro de l'atome de carbone auquel l'hydrogène est lié.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$; sauf pour les atomes d'hydrogène: $\times 10^3$)

	x	y	z
S	4077 (1)	4387 (0)	9010 (0)
O(1)	5366 (3)	6867 (1)	12823 (1)
C(2)	4328 (3)	7758 (1)	12591 (1)
O(3)	2155 (2)	7650 (1)	11951 (1)
C(4)	2135 (3)	7044 (1)	11172 (1)
C(5)	4392 (3)	6435 (1)	11066 (1)
C(6)	5555 (3)	6216 (1)	12100 (1)
C(7)	6179 (4)	8384 (1)	12085 (2)
C(8)	3350 (5)	8134 (1)	13592 (2)
O(9)	6585 (3)	5506 (1)	12297 (1)
O(10)	364 (2)	7016 (1)	10624 (1)
C(11)	1628 (3)	4319 (1)	9842 (1)
C(12)	1756 (3)	5014 (1)	10565 (1)
C(13)	3851 (3)	5594 (1)	10416 (1)
C(14)	5267 (4)	5336 (1)	9615 (1)
H(5)	578 (5)	682 (2)	1068 (2)
H(11)	68 (5)	393 (1)	987 (2)
H(12)	45 (4)	507 (1)	1107 (2)
H(14)	668 (5)	559 (2)	939 (2)
H(71)	667 (5)	811 (1)	1142 (2)
H(72)	760 (4)	839 (2)	1255 (2)
H(73)	558 (4)	896 (1)	1202 (2)
H(81)	280 (5)	878 (1)	1353 (2)
H(82)	466 (4)	823 (2)	1413 (2)
H(83)	197 (5)	778 (1)	1380 (2)

intensités des réflexions ont été mesurées sur un diffractomètre à quatre cercles Picker (radiation incidente Cu $K\alpha$; $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$; filtre Ni). 933 réflexions indépendantes ont été mesurées dont 838, ayant une intensité supérieure à $2,5\sigma(I)$, sont considérées comme

observées. La structure a été résolue par *MULTAN* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1976) et affinée par moindres carrés dans l'approximation des blocs diagonaux (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966). L'indice R final vaut 0,037 pour l'ensemble des réflexions observées. Les coordonnées finales sont consignées au Tableau 1.*

Discussion. Les Tableaux 2 et 3 donnent les longueurs de liaison et les angles de valence. Le fragment thiényle est plan et les distances et angles y sont très comparables à ceux observés dans le thiophène, en phase gazeuse, par spectrométrie de microondes (Bak, Christensen, Rastrup-Andersen & Tannenbaum, 1952): S—C 1,718; C=C 1,352; C—C 1,455 Å; C—S—C 91,3; S—C—C 112,6; C—C—C 111,8°.

Le cycle dioxanedione possède un plan de symétrie non cristallographique, passant par C(2) et C(5) et contenant les carbones méthyliques C(7) et C(8). Ce cycle est en conformation bateau. Les angles de torsion endocycliques valent: C(5)—C(4) +32°; C(4)—C(3)

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32779: 11 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.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

S—C(11)	1,712 (2)	C(12)—C(13)	1,423 (3)
S—C(14)	1,714 (2)	C(13)—C(14)	1,347 (2)
O(1)—C(2)	1,443 (2)	C(5)—H(5)	1,06 (2)
O(1)—C(6)	1,338 (2)	C(7)—H(71)	0,99 (2)
C(2)—O(3)	1,447 (2)	C(7)—H(72)	0,98 (2)
C(2)—C(7)	1,503 (3)	C(7)—H(73)	0,91 (2)
C(2)—C(8)	1,510 (3)	C(8)—H(81)	0,99 (2)
O(3)—C(4)	1,344 (2)	C(8)—H(82)	1,01 (2)
C(4)—C(5)	1,511 (2)	C(8)—H(83)	0,98 (2)
C(4)—O(10)	1,194 (2)	C(11)—H(11)	0,76 (2)
C(5)—C(6)	1,521 (2)	C(12)—H(12)	0,97 (2)
C(5)—C(13)	1,515 (2)	C(14)—H(14)	0,89 (2)
C(6)—O(9)	1,199 (2)	H(5)···H(71)	2,17 (3)
C(11)—C(12)	1,382 (3)		

Tableau 3. Angles de valence (°)

C(11)—S—C(14)	92,5 (1)	C(4)—C(5)—C(6)	111,9 (1)
C(2)—O(1)—C(6)	121,1 (1)	C(4)—C(5)—C(13)	111,6 (1)
O(1)—C(2)—O(3)	109,7 (1)	C(6)—C(5)—C(13)	114,0 (1)
O(1)—C(2)—C(7)	112,1 (1)	O(1)—C(6)—C(5)	116,4 (1)
O(1)—C(2)—C(8)	106,2 (1)	O(1)—C(6)—O(9)	119,5 (2)
O(3)—C(2)—C(7)	110,5 (1)	C(5)—C(6)—O(9)	124,1 (2)
O(3)—C(2)—C(8)	104,8 (1)	S—C(11)—C(12)	110,5 (1)
C(7)—C(2)—C(8)	113,1 (2)	C(11)—C(12)—C(13)	112,3 (2)
C(2)—O(3)—C(4)	120,9 (1)	C(5)—C(13)—C(12)	123,7 (1)
O(3)—C(4)—C(5)	116,5 (1)	C(5)—C(13)—C(14)	123,3 (2)
O(3)—C(4)—O(10)	118,8 (2)	C(12)—C(13)—C(14)	113,0 (2)
C(5)—C(4)—O(10)	124,7 (2)	S—C(14)—C(13)	111,6 (1)

+5°; O(3)—C(2) —42°. Les trois liaisons partant de C(4) sont coplanaires. L'angle dièdre entre le plan du thiényle et le plan de symétrie de l'autre cycle est de 15°. Les dièdres formés par les plans respectifs O(1)C(2)O(3), α , et C(4)C(5)C(6), β , avec le plan commun O(1)O(3)C(4)C(6) valent: $\alpha = 214^\circ$ et $\beta = 150^\circ$. La conformation observée n'est pas la conformation la plus stable prédite pour l'acide de Meldrum, sur la base de calculs d'énergie par la méthode CNDO (Köberl & Schuster, 1972). Selon ces calculs, le forme chaise, avec $\alpha = 105^\circ$ et $\beta = 156^\circ$, posséderait une énergie inférieure de 12 kcal mol⁻¹ à celle d'une forme bateau caractérisée par $\alpha = 230^\circ$ et $\beta = 156^\circ$.

JPD remercie le Fonds National de la Recherche Scientifique pour le mandat qui lui a été octroyé et RK,

l'Administration Générale (belge) pour la Coopération et le Développement pour la bourse dont il bénéficie.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. National Research Council, Ottawa, Canada.
- BAK, B., CHRISTENSEN, D., RASTRUP-ANDERSEN, J. & TANNENBAUM, E. (1952). *J. Chem. Phys.* **25**, 892–896.
- KÖBERL, D. & SCHUSTER, P. (1972). *Mh. Chem.* **103**, 1483–1495.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1976). *MULTAN 76. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 3243–3245

1-Methoxy-3-methyl-6-chloro-6-cyanobicyclo[2.2.2]octene

BY SANDRA GOLES DYKES AND RAYMOND E. DAVIS

Department of Chemistry, The University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712, USA

(Received 30 March 1977; accepted 6 June 1977)

Abstract. C₁₁H₁₄NOCl, monoclinic, *P*2₁/*c*, *Z* = 4. At *ca* —40°C, *a* = 10.203 (2), *b* = 8.559 (2), *c* = 12.380 (2) Å, $\beta = 93.47 (2)^\circ$, *D*_c = 1.248 g cm⁻³, *D*_m (25°C) = 1.236 g cm⁻³. Full-matrix least-squares refinement of 1814 reflections resulted in a final *R* of 0.038. The bicyclo[2.2.2]octene skeleton adopts a slightly staggered conformation, evidenced by torsion angles at C(2)—C(3), C(5)—C(6) and C(7)—C(8) of 2.0, 5.0 and 7.3° respectively.

Introduction. Crystals of C₁₁H₁₄NOCl formed as clear tablets from an ether solution at room temperature. With an air tumbler, several large single crystals were ground to a size suitable for the single-crystal X-ray diffraction study. Details of the intensity data collection are given in Table 1. Standard deviations were assigned to the data and corrections for Lorentz and polarization factors were applied as detailed elsewhere (Riley & Davis, 1975). Based on the criteria $I_{\text{net}} \geq 2.0\sigma(I_{\text{net}})$ and $I_{\text{peak}} \geq 1.6(I_{\text{end}})$, where I_{net} is the integrated peak intensity corrected for background, I_{peak} is the highest observed count in the nineteen-step profile, and I_{end} is the average of the counts measured at the ends of the profile, 1814 reflections were accepted for use in structure determination and refinement.

The coordinates of the Cl atom were determined with the aid of a Patterson synthesis. An electron density map calculated with heavy-atom phases revealed the positions of ten non-hydrogen atoms, and a difference density map then revealed the other three. Several cycles of full-matrix least-squares refinement of these

Table 1. *Experimental summary*

Syntex *P*2₁ autodiffractometer, equipped with graphite monochromator and Syntex LT-1 low-temperature flow system (N₂, —40°C)

Radiation: Mo *K* α , $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$

Intensity collection: ω -scan technique, with recentering after every 500 reflections

Scan range: symmetrical over 1.0° about the *K* α _{1,2} maximum

Scan rate: variable, 2.0 to 5.0° min⁻¹

Background: offset 1.0° and —1.0° in ω from *K* α _{1,2} maximum

Check reflections: four, remeasured after every 96 reflections; analysis* of 27 sets of check reflections indicated only random fluctuation not exceeding 0.8% of the initial intensity; no decay correction applied

2470 reflections measured in octants *h,k,l* and \bar{h},k,l ; $4^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$

Data-crystal dimensions: 0.53 × 0.44 × 0.29 mm

Absorption coefficient: $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 3.09 \text{ cm}^{-1}$; no absorption correction applied

* Henslee & Davis (1975).