

Dihydro-9,10 (Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptano-1,7)-9,10 Anthracène. Un Nouvel Exemple de Carbone à Tétraèdre Inversé

PAR JEAN-PAUL DECLERCQ, GABRIEL GERMAIN ET MAURICE VAN MEERSSCHE

*Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier,
1 place Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique*

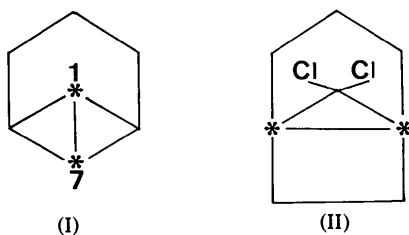
(Reçu le 12 mai 1978, accepté le 18 juillet 1978)

Abstract. C₂₁H₁₈, monoclinic, C2/c, $a = 18.412$ (16), $b = 14.762$ (5), $c = 11.047$ (7) Å, $\beta = 104.03$ (6)°, $Z = 8$. The two bicyclobutane bridgehead C atoms are positioned outside (0.31 and 0.32 Å) the planes of the tetrahedron formed by the four corresponding substituents.

$2\theta(\max) = 47^\circ$. 1264 de ces réflexions, dont les intensités étaient égales ou supérieures à 2,5 fois l'écart-type de la mesure d'intensité, ont été considérées comme observées.

La structure a été déterminée par l'application de la chaîne de programmes *MULTAN 77* (Main, Lessinger,

Introduction. La préparation du composé étudié a été décrite récemment (Szeimies-Seebach & Szeimies, 1978). Sur la base d'arguments spectroscopiques (spectroscopie de masse, RMN ¹H et ¹³C) et chimiques, ces auteurs proposent une structure contenant le noyau du tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane (I) ponté entre 1 et 7 par des liaisons aux carbones 9 et 10 du dihydro-9,10 anthracène. Ils font remarquer qu'une telle structure implique probablement l'existence de deux atomes de carbone [les deux têtes de pont du fragment bicyclobutane, * en (I)] pour lesquels l'arrangement tétraédrique est inversé c'est-à-dire que les quatre droites joignant les centres de ces atomes aux centres des atomes qui leur sont directement liés se trouvent du même côté d'un plan.



Un tel arrangement a déjà été observé une première fois dans le dichloro-8,8 tricyclo[3.2.1.0^{1,5}]octane (II) (Wiberg, Burgmaier, Shen, La Placa, Hamilton & Newton, 1972).

La présente détermination a été entreprise en vue de vérifier ce point et de donner une description quantitative de la structure moléculaire.

Les intensités de 2171 réflexions ont été mesurées sur un diffractomètre automatique Syntex P2₁, utilisant la radiation Mo K α ($\lambda = 0,71069$ Å; monochromateur de graphite) et fonctionnant en balayage ω - 2θ jusqu'à

Tableau 1. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^4$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C(1)	8452 (2)	2335 (3)	4392 (3)
C(2)	8872 (2)	3037 (3)	4077 (4)
C(3)	9058 (2)	3050 (3)	2943 (4)
C(4)	8832 (2)	2339 (2)	2101 (3)
C(4a)	8406 (2)	1642 (2)	2399 (3)
C(5)	6716 (2)	814 (2)	335 (3)
C(6)	5962 (2)	789 (3)	373 (3)
C(7)	5767 (2)	773 (3)	1500 (4)
C(8)	6314 (2)	784 (3)	2614 (3)
C(8a)	7062 (2)	813 (2)	2595 (3)
C(9)	7741 (2)	823 (2)	3718 (3)
C(9a)	8203 (2)	1641 (2)	3542 (3)
C(10)	8108 (2)	828 (2)	1575 (3)
C(10a)	7265 (2)	820 (2)	1448 (3)
C(11)	8418 (2)	-29 (2)	2333 (3)
C(12)	9013 (2)	-20 (2)	3553 (3)
C(13)	9484 (2)	-867 (3)	3957 (4)
C(14)	9148 (2)	-1685 (3)	3165 (4)
C(15)	8302 (2)	-1720 (3)	3006 (3)
C(16)	7950 (2)	-790 (2)	2688 (3)
C(17)	8204 (2)	-21 (2)	3605 (3)
H(1)	8305 (17)	2347 (23)	5198 (29)
H(2)	9079 (18)	3553 (22)	4652 (28)
H(3)	9440 (18)	3532 (21)	2747 (28)
H(4)	8977 (17)	2408 (23)	1313 (28)
H(5)	6859 (18)	847 (21)	-502 (28)
H(6)	5609 (17)	792 (21)	-442 (28)
H(7)	5210 (18)	751 (21)	1500 (29)
H(8)	6159 (18)	774 (21)	3390 (28)
H(9)	7589 (18)	856 (21)	4568 (28)
H(10)	8249 (18)	834 (21)	735 (28)
H(12)	9300 (18)	591 (22)	3761 (28)
H(131)	9978 (18)	-775 (21)	3843 (29)
H(132)	9534 (17)	-962 (21)	4929 (29)
H(141)	9241 (18)	-1566 (21)	2239 (28)
H(142)	9404 (17)	-2256 (22)	3601 (29)
H(151)	8180 (18)	-1936 (21)	3812 (29)
H(152)	8084 (17)	-2130 (21)	2298 (28)
H(16)	7412 (18)	-737 (21)	2243 (28)

Woolfson, Germain & Declercq, 1977) et affinée par le système XRAY 72 (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972).

Une série de Fourier-différence a permis de localiser tous les atomes d'hydrogène de la molécule. Les paramètres de position de ces atomes d'hydrogène ont ensuite été affinés mais non leur coefficient isotrope d'agitation thermique, maintenu à la valeur uniforme de $B = 3,5 \text{ \AA}^2$. A l'issue de l'affinement, l'indice R prend la valeur de 0,045 pour l'ensemble des réflexions observées. Les coordonnées atomiques finales sont données au Tableau 1.* Les atomes de carbone y sont numérotés conformément au système de numérotation chimique (Fig. 1). Les atomes d'hydrogène portent un numéro dont les premiers chiffres rappellent celui du carbone auquel ils sont liés.

Discussion. La structure cristalline, décrite par la symétrie et les dimensions réticulaires données plus haut, est formée de l'empilement de molécules monomériques indépendantes comme on le voit à la Fig. 2. La Fig. 3 montre que la molécule adopte bien la structure proposée par Szeimies-Seebach & Szeimies (1978). Les longueurs de liaison et les angles de valence figurent dans les Tableaux 2 et 3. Aux erreurs d'expérience près, la molécule possède la symétrie m , plan de symétrie non cristallographique. Si l'on excepte l'atome de carbone C(14), la symétrie moléculaire approximative devient $2mm$.

Le fait saillant de la structure est la géométrie autour des carbones têtes de pont C(11) et C(17). Effective-

ment, ces carbones se trouvent en dehors des tétraèdres respectifs [C(10)–C(12)–C(16)–C(17)] et [C(9)–C(11)–C(12)–C(16)]. C(11) est à 0,32 Å du plan formé par C(10), C(12), C(16) et du côté de ce plan opposé à C(17). C(17), quant à lui, est dans une situation semblable, à 0,31 Å du plan C(9), C(12), C(16). La Fig. 4 montre l'entourage tétraédrique 'inversé' des carbones C(11) et C(17). Notons que le degré d'inversion est sensiblement plus important dans

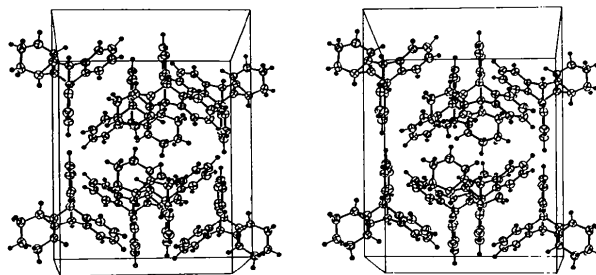


Fig. 2. Disposition des molécules dans la maille.

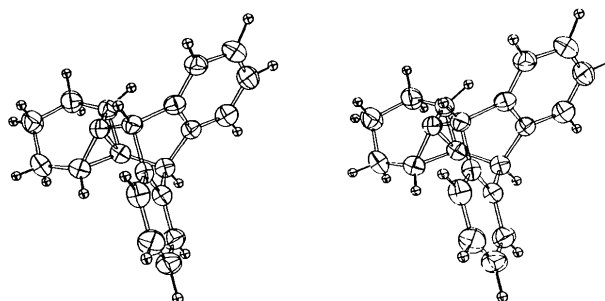


Fig. 3. Vue stéréoscopique de la molécule.

* 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 33792: 11 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

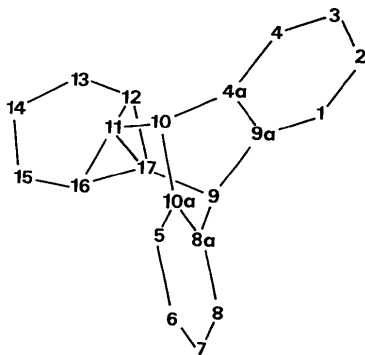


Fig. 1. Numérotation des atomes. La molécule est présentée dans l'orientation de la Fig. 3. Dans le fragment anthracénique, les chiffres sont conformes à la numérotation chimique; dans le fragment tricycloheptanique, on a ajouté dix aux nombres de la numérotation chimique.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

C(1)–C(2)	1,387 (6)	C(13)–C(14)	1,532 (6)
C(1)–C(9a)	1,391 (5)	C(14)–C(15)	1,525 (6)
C(2)–C(3)	1,376 (6)	C(15)–C(16)	1,523 (5)
C(3)–C(4)	1,397 (5)	C(16)–C(17)	1,518 (5)
C(4)–C(4a)	1,381 (5)	C(1)–H(1)	0,99 (3)
C(4a)–C(9a)	1,401 (4)	C(2)–H(2)	1,01 (3)
C(4a)–C(10)	1,527 (5)	C(3)–H(3)	1,06 (3)
C(5)–C(6)	1,399 (5)	C(4)–H(4)	0,98 (3)
C(5)–C(10a)	1,390 (5)	C(5)–H(5)	1,02 (3)
C(6)–C(7)	1,378 (5)	C(6)–H(6)	0,97 (3)
C(7)–C(8)	1,389 (5)	C(7)–H(7)	1,02 (3)
C(8)–C(8a)	1,383 (5)	C(8)–H(8)	0,97 (3)
C(8a)–C(9)	1,533 (5)	C(9)–H(9)	1,04 (3)
C(8a)–C(10a)	1,404 (4)	C(10)–H(10)	1,02 (3)
C(9)–C(9a)	1,516 (5)	C(12)–H(12)	1,04 (3)
C(9)–C(17)	1,531 (5)	C(13)–H(131)	0,96 (3)
C(10)–C(10a)	1,526 (5)	C(13)–H(132)	1,06 (3)
C(10)–C(11)	1,548 (5)	C(14)–H(141)	1,09 (3)
C(11)–C(12)	1,517 (5)	C(14)–H(142)	1,03 (3)
C(11)–C(16)	1,525 (5)	C(15)–H(151)	1,02 (3)
C(11)–C(17)	1,550 (5)	C(15)–H(152)	0,99 (3)
C(12)–C(13)	1,526 (5)	C(16)–H(16)	1,00 (3)
C(12)–C(17)	1,505 (5)		

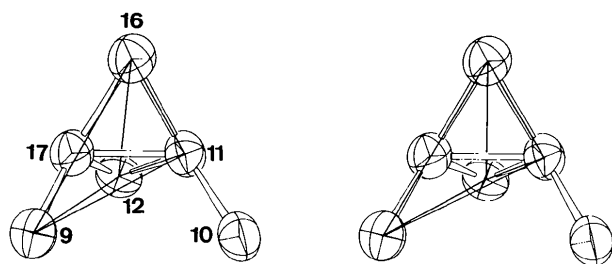


Fig. 4. Les tétraèdres inversés. L'atome C(17) se trouve en dehors du tétraèdre (marqué d'un trait unique) dont les sommets sont les centres des atomes C(9), C(11), C(12), C(16) auxquels C(17) est lié. Il en va de même pour C(11) vis-à-vis du tétraèdre (non souligné) C(10), C(12), C(16), C(17).

notre exemple que dans le cas de (II) où l'écart des carbones têtes de pont par rapport à la face proche du tétraèdre n'est que de 0,09 Å, au lieu de 0,31 Å dans notre cas. Nous observons au niveau du pont C(11)–C(17) une liaison relativement longue de 1,550 (5) Å, moins toutefois que dans (II) [1,572 (15) Å], mais plus longue que les liaisons correspondantes dans le bicyclo[1.1.0]butane (1,50 Å; Cox, Harmony, Nelson & Wiberg, 1969) et dans le benzvalène (1,452 Å; Suenram & Harmony, 1973). Par contre, nous ne retrouvons pas au même degré le raccourcissement mesuré dans (II) au niveau des deux autres liaisons du cycle à trois pièces [1,458 (12) Å]; dans le cas présent, la moyenne des longueurs de liaisons analogues, C(11)–C(16), C(16)–C(17), C(11)–C(12), C(12)–C(17), est de 1,516 (3) Å.

Les conformations des deux fragments cyclohexaniques, l'un chaise, l'autre bateau, sont décrites par les angles de torsion endocycliques suivants, moyennes, quant à leur valeur absolue, par rapport au plan de symétrie moléculaire:

C(12)–C(17)–C(16)–C(15)	+61°
C(17)–C(16)–C(15)–C(14)	–60
C(16)–C(15)–C(14)–C(13)	+45
C(14)–C(15)–C(16)–C(11)	+12
C(15)–C(16)–C(11)–C(12)	–61.

Les auteurs remercient les Drs U. Szeimies-Seebach et G. Szeimies de leur avoir fourni l'échantillon cristallin ainsi que le Professeur L. Ghosez pour leur avoir

Tableau 3. Angles de valence (°)

C(2)–C(1)–C(9a)	119,5 (3)	C(5)–C(10a)–C(10)	125,9 (3)
C(1)–C(2)–C(3)	121,1 (4)	C(8a)–C(10a)–C(10)	113,9 (3)
C(2)–C(3)–C(4)	119,7 (4)	C(10)–C(11)–C(12)	124,4 (3)
C(3)–C(4)–C(4a)	119,7 (3)	C(10)–C(11)–C(16)	125,7 (3)
C(4)–C(4a)–C(9a)	120,4 (3)	C(10)–C(11)–C(17)	110,0 (3)
C(4)–C(4a)–C(10)	126,0 (3)	C(12)–C(11)–C(16)	96,3 (3)
C(9a)–C(4a)–C(10)	113,6 (3)	C(12)–C(11)–C(17)	58,8 (2)
C(6)–C(5)–C(10a)	119,1 (3)	C(16)–C(11)–C(17)	59,2 (2)
C(5)–C(6)–C(7)	120,4 (4)	C(11)–C(12)–C(13)	119,3 (3)
C(6)–C(7)–C(8)	120,5 (4)	C(11)–C(12)–C(17)	61,7 (2)
C(7)–C(8)–C(8a)	119,9 (3)	C(13)–C(12)–C(17)	119,1 (3)
C(8)–C(8a)–C(9)	127,4 (3)	C(12)–C(13)–C(14)	110,9 (3)
C(8)–C(8a)–C(10a)	119,8 (3)	C(13)–C(14)–C(15)	110,6 (3)
C(9)–C(8a)–C(10a)	112,8 (3)	C(14)–C(15)–C(16)	111,2 (3)
C(8a)–C(9)–C(9a)	106,0 (3)	C(11)–C(16)–C(15)	119,2 (3)
C(8a)–C(9)–C(17)	106,7 (3)	C(11)–C(16)–C(17)	61,2 (2)
C(9a)–C(9)–C(17)	107,3 (3)	C(15)–C(16)–C(17)	118,4 (3)
C(1)–C(9a)–C(4a)	119,5 (3)	C(9)–C(17)–C(11)	110,5 (3)
C(1)–C(9a)–C(9)	127,1 (3)	C(9)–C(17)–C(12)	125,3 (3)
C(4a)–C(9a)–C(9)	113,4 (3)	C(9)–C(17)–C(16)	125,1 (3)
C(4a)–C(10)–C(10a)	105,7 (3)	C(11)–C(17)–C(12)	59,5 (2)
C(4a)–C(10)–C(11)	106,8 (3)	C(11)–C(17)–C(16)	59,6 (2)
C(10a)–C(10)–C(11)	106,1 (3)	C(12)–C(17)–C(16)	97,1 (3)
C(5)–C(10a)–C(8a)	120,2 (3)		

soumis le problème. L'un d'eux (JPD) marque sa gratitude envers le Fonds National (Belge) de la Recherche Scientifique pour le mandat dont il bénéficie. Le diffractomètre utilisé dans ce travail a été acquis grâce à un crédit du Fonds de la Recherche Fondamentale collective.

Références

- COX, K. W., HARMONY, M. D., NELSON, G. & WIBERG, K. B. (1969). *J. Chem. Phys.* **50**, 1976–1980.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN 77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- SUENRAM, R. D. & HARMONY, M. D. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4506–4511.
- SZEIMIES-SEEBACH, U. & SZEIMIES, G. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* A paraître.
- WIBERG, K. B., BURGMAIER, G. J., SHEN, K., LA PLACA, S. J., HAMILTON, W. C. & NEWTON, M. D. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7402–7406.