

Structure de la Diméthyl-8,8 Dioxa-5,11 Tricyclo[8.4.0.0^{1,6}]tétradécanedione-4,12 *cis,cis*

PAR RAYMOND ROQUES ET SUZANNE MOUNIER

Laboratoire de Cristallographie, Université Nationale de Côte d'Ivoire, 04 BP 322 Abidjan 04, Côte d'Ivoire

ET EDMOND GUY

Laboratoire de Chimie Organique, Université Nationale de Côte d'Ivoire, 04 BP 322 Abidjan 04, Côte d'Ivoire

(Reçu le 27 juin 1978, accepté le 20 avril 1979)

Abstract. C₁₄H₂₀O₄, m.p. 438–439 K, monoclinic, *P*2₁/*a*, *a* = 15.689 (11), *b* = 6.365 (3), *c* = 13.521 (6) Å, β = 108.56 (6)°, *Z* = 4, *V* = 1280 Å³, *D_x* = 1.32 Mg m⁻³. The structure was solved by direct methods with *MULTAN* 76; *R* = 0.058 for 1158 observed reflections. In the crystalline state the molecule has the *cis,cis* configuration and the double-chair conformation.

Introduction. La diméthyl-8,8 dioxa-5,11 tricyclo[8.4.0.0^{1,6}]tétradécanedione-4,12 *cis,cis* que nous avons préparé récemment peut exister dans les deux conformations (Fig. 1):

(1) La forme (I), en tout point superposable à son isomère de conformation (I') dans laquelle les cycles *A*, *B* et *C* se trouvent dans une conformation chaise.

(2) La forme (II) dans laquelle les trois cycles adoptent une conformation croisée et qui possède un axe de symétrie d'ordre 2 suivant la direction C(1)–C(8).

L'examen des modèles moléculaires fait apparaître pour le conformère (I) ou (I') une forte interaction 1,3 diaxiale entre les liaisons C(6)–O(5) et C(8)–C(15) ou entre les liaisons C(10)–O(11) et C(8)–C(16). Cette interaction disparaît dans la forme flexible (II) qui semble donc énergétiquement favorisée.

La spectroscopie de RMN n'ayant pas permis de préciser la conformation de cette molécule nous avons étudié sa structure par diffraction de rayons X.

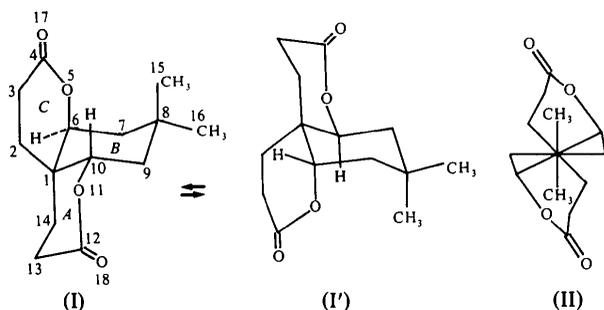


Fig. 1. Différentes conformations possibles de la molécule et numérotation.

Le spectre de diffraction a été enregistré sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex *P*2₁ (rayonnement Mo *K*α). Pour une valeur maximum de

Tableau 1. Coordonnées atomiques des atomes de carbone et oxygène (× 10⁴) et d'hydrogène (× 10³)

Les atomes équivalents sont définis par: *x*, *y*, *z*; \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} ; $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, *z*; $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + y$, \bar{z} .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
C(1)	7685 (1)	6001 (2)	7595 (1)	1,8
C(2)	7854 (1)	7115 (3)	8661 (1)	3,0
C(3)	8626 (1)	6116 (4)	9508 (1)	3,2
C(4)	8708 (1)	3763 (3)	9500 (1)	3,4
O(5)	8316 (1)	2718 (2)	8566 (1)	2,4
C(6)	7597 (1)	3649 (2)	7783 (1)	1,7
C(7)	6719 (1)	3124 (2)	8005 (1)	1,7
C(8)	5852 (1)	3937 (2)	7191 (1)	2,5
C(9)	5970 (1)	6296 (3)	6970 (1)	2,6
C(10)	6855 (1)	6862 (2)	6808 (1)	2,1
O(11)	6741 (1)	6149 (2)	5724 (1)	2,4
C(12)	7459 (1)	5844 (2)	5386 (1)	2,1
C(13)	8383 (1)	5670 (3)	6137 (1)	2,4
C(14)	8508 (1)	6491 (3)	7227 (1)	2,6
C(15)	5080 (1)	3679 (3)	7655 (1)	2,9
C(16)	5646 (1)	2626 (3)	6196 (1)	3,2
O(17)	9107 (1)	2721 (4)	10232 (1)	4,7
O(18)	7289 (1)	5599 (2)	4447 (1)	2,7
H(C2)	730 (1)	716 (3)	874 (1)	
H'(C2)	781 (2)	851 (5)	866 (2)	
H(C3)	935 (1)	632 (5)	960 (2)	
H'(C3)	853 (1)	641 (3)	1017 (2)	
H(C6)	762 (1)	302 (3)	731 (1)	
H(C7)	682 (1)	377 (3)	862 (1)	
H'(C7)	678 (1)	149 (3)	814 (1)	
H(C9)	596 (1)	709 (3)	752 (1)	
H'(C9)	963 (1)	190 (3)	365 (1)	
H(C10)	685 (1)	843 (3)	680 (1)	
H(C13)	851 (1)	432 (3)	619 (1)	
H'(C13)	871 (1)	644 (3)	572 (1)	
H(C14)	858 (1)	812 (3)	727 (1)	
H'(C14)	904 (1)	601 (3)	766 (1)	
H(C15)	513 (1)	452 (4)	818 (2)	
H'(C15)	467 (1)	407 (2)	713 (1)	
H''(C15)	513 (1)	237 (4)	793 (2)	
H(C16)	558 (1)	136 (3)	639 (1)	
H'(C16)	506 (1)	316 (3)	572 (1)	
H''(C16)	610 (1)	250 (2)	582 (1)	

$2\theta = 47^\circ$, 1868 réflexions ont été mesurées dont 1158 ont une intensité suffisante pour être considérées comme observées [$I > 2,5\sigma(I)$].

La structure a été résolue par le système de programme *MULTAN* 76 (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1976).

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles (°)

C(1)–C(2)	1,552 (2)	C(2)–C(1)–C(6)	106,8 (1)
C(1)–C(6)	1,532 (2)	C(2)–C(1)–C(10)	110,2 (1)
C(1)–C(10)	1,499 (2)	C(2)–C(1)–C(14)	107,0 (1)
C(1)–C(14)	1,555 (2)	C(6)–C(1)–C(10)	111,8 (1)
C(2)–C(3)	1,517 (3)	C(6)–C(1)–C(14)	112,1 (1)
C(3)–C(4)	1,503 (3)	C(10)–C(1)–C(14)	108,8 (1)
C(4)–O(5)	1,387 (2)	C(1)–C(2)–C(3)	111,7 (1)
C(4)–O(17)	1,190 (3)	C(2)–C(3)–C(4)	117,5 (2)
O(5)–C(6)	1,407 (2)	C(3)–C(4)–O(5)	118,0 (2)
C(6)–C(7)	1,538 (2)	C(3)–C(4)–O(17)	124,9 (2)
C(7)–C(8)	1,542 (2)	O(5)–C(4)–O(17)	117,0 (2)
C(8)–C(9)	1,554 (2)	C(4)–O(5)–C(6)	120,0 (1)
C(8)–C(15)	1,538 (3)	C(1)–C(6)–O(5)	116,3 (1)
C(8)–C(16)	1,529 (3)	C(1)–C(6)–C(7)	112,2 (1)
C(9)–C(10)	1,516 (2)	O(5)–C(6)–C(7)	108,3 (1)
C(10)–O(11)	1,490 (2)		
O(11)–C(12)	1,358 (2)	C(6)–C(7)–C(8)	115,5 (1)
C(12)–C(13)	1,486 (2)	C(7)–C(8)–C(9)	109,2 (1)
C(12)–O(18)	1,221 (2)	C(7)–C(8)–C(15)	107,7 (1)
C(13)–C(14)	1,516 (2)	C(7)–C(8)–C(16)	109,6 (1)
C(2)–H'(C2)	0,91 (2)	C(9)–C(8)–C(15)	109,9 (1)
C(2)–H''(C2)	0,89 (3)	C(9)–C(8)–C(16)	111,2 (1)
C(3)–H'(C3)	1,11 (3)	C(15)–C(8)–C(16)	109,1 (1)
C(3)–H''(C3)	0,97 (2)	C(8)–C(9)–C(10)	115,4 (1)
C(6)–H'(C6)	0,77 (2)	C(1)–C(10)–C(9)	116,1 (1)
C(7)–H'(C7)	0,89 (2)	C(1)–C(10)–O(11)	113,0 (1)
C(7)–H''(C7)	1,05 (2)	C(9)–C(10)–O(11)	104,0 (1)
C(9)–H'(C9)	0,90 (2)	C(10)–O(11)–C(12)	121,5 (1)
C(10)–H'(C10)	1,00 (2)	O(11)–C(12)–C(13)	120,9 (1)
C(13)–H'(C13)	0,88 (2)	O(11)–C(12)–O(18)	116,0 (1)
C(13)–H''(C13)	1,00 (2)	C(13)–C(12)–O(18)	122,9 (1)
C(14)–H'(C14)	1,04 (2)	C(12)–C(13)–C(14)	115,7 (1)
C(14)–H''(C14)	0,91 (2)	C(1)–C(14)–C(13)	112,2 (1)
C(15)–H'(C15)	0,88 (2)		
C(15)–H''(C15)	0,83 (2)		
C(16)–H'(C16)	0,87 (2)		
C(16)–H''(C16)	0,99 (2)		
C(16)–H'''(C16)	0,99 (2)		

Tous les atomes lourds ont été localisés dans la synthèse de Fourier correspondant à l'ensemble de phases le plus probable. L'affinement par moindres carrés a été effectué grâce au programme Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966). Le poids de chaque réflexion a été calculé d'après la relation proposée par Cruickshank (1965) [$w = (8,3 + |F_o| + 0,014|F_o|^2)^{-1}$]; les facteurs de diffusion atomique ont été pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1968).

Une série de Fourier différence a fourni les positions des vingt atomes d'hydrogène qui ont été affinés avec une agitation thermique isotrope. Trois cycles d'affinement avec facteurs d'agitation thermique anisotrope nous ont donné un indice résiduel $R = 5,8\%$.*

Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau 1. Les distances interatomiques et les angles de valence sont portés dans le Tableau 2. Les angles de torsion, suivant la convention de Klyne & Prelog (1960), sont consignés dans le Tableau 3.

Discussion. L'orientation axiale-équatoriale par rapport au cycle *B* des hydrogènes H(C6) et H(C10) confirme pour cette molécule la configuration *cis,cis* et permet de lui attribuer à l'état cristallisé la conformation (I) = (I') (cycles en chaise) (Fig. 1).

L'examen des distances interatomiques et des angles de torsion permet d'apporter quelques précisions sur la conformation des cycles lactoniques.

* 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 34406: 14 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.

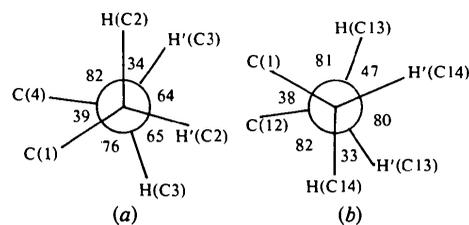


Fig. 2. Projections de Newman. (a) C(2)–C(3). (b) C(14)–C(13).

Tableau 3. Angles de torsion (°)

C(6)–C(1)–C(2)–C(3)	–51,8 (4)	C(14)–C(1)–C(10)–O(11)	–52,6 (5)	C(6)–C(7)–C(8)–C(15)	–168,2 (4)
C(10)–C(1)–C(2)–C(3)	173,4 (4)	C(2)–C(1)–C(14)–C(13)	–174,2 (4)	C(6)–C(7)–C(8)–C(16)	73,1 (4)
C(14)–C(1)–C(2)–C(3)	–68,3 (3)	C(6)–C(1)–C(14)–C(13)	68,9 (4)	C(7)–C(8)–C(9)–C(10)	45,3 (4)
C(2)–C(1)–C(6)–O(5)	–54,9 (4)	C(10)–C(1)–C(14)–C(13)	–55,2 (4)	C(15)–C(8)–C(9)–C(10)	163,2 (3)
C(2)–C(1)–C(6)–C(7)	70,6 (4)	C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	–38,8 (3)	C(16)–C(8)–C(9)–C(10)	–75,8 (4)
C(10)–C(1)–C(6)–O(5)	–175,5 (3)	C(2)–C(3)–C(4)–O(5)	23,0 (5)	C(8)–C(9)–C(10)–C(1)	–47,4 (4)
C(10)–C(1)–C(6)–C(7)	–49,9 (3)	C(2)–C(3)–C(4)–O(17)	–159,0 (5)	C(8)–C(9)–C(10)–O(11)	77,3 (4)
C(14)–C(1)–C(6)–O(5)	62,0 (5)	C(3)–C(4)–O(5)–C(6)	–23,8 (5)	C(1)–C(10)–O(11)–C(12)	–34,7 (5)
C(14)–C(1)–C(6)–C(7)	–172,4 (3)	O(17)–C(4)–O(5)–C(6)	158,0 (5)	C(9)–C(10)–O(11)–C(12)	–161,4 (5)
C(2)–C(1)–C(10)–C(9)	–70,2 (4)	C(4)–O(5)–C(6)–C(1)	42,0 (5)	C(10)–O(11)–C(12)–C(13)	15,8 (5)
C(2)–C(1)–C(10)–O(11)	169,6 (5)	C(4)–O(5)–C(6)–C(7)	–85,4 (5)	C(10)–O(11)–C(12)–O(18)	–168,3 (5)
C(6)–C(1)–C(10)–C(9)	48,3 (4)	C(1)–C(6)–C(7)–C(8)	52,9 (4)	O(11)–C(12)–C(13)–C(14)	–17,8 (5)
C(6)–C(1)–C(10)–O(11)	–71,7 (4)	O(5)–C(6)–C(7)–C(8)	–177,2 (5)	O(18)–C(12)–C(13)–C(14)	166,7 (5)
C(14)–C(1)–C(10)–C(9)	172,6 (3)	C(6)–C(7)–C(8)–C(9)	–49,0 (4)	C(12)–C(14)–C(14)–C(1)	37,7 (4)

Tableau 4. Principales interactions de van der Waals (Å)

O(18)—H(C13 ⁱ)	2,69 (3)
H'(C14)—H''(C15 ⁱⁱ)	2,70 (4)
H'(C3)—H''(C15 ⁱⁱⁱ)	2,81 (4)
O(18)—H(C10 ⁱ)	2,83 (3)
O(18)—H(C6 ⁱ)	2,87 (3)
H(C15)—O(17 ⁱⁱⁱ)	2,92 (3)

Code de symétrie

(i)	$\frac{3}{2} - x,$	$\frac{1}{2} + y,$	$1 - z$
(ii)	$\frac{1}{2} + x,$	$\frac{1}{2} - y,$	z
(iii)	$\frac{3}{2} - x,$	$\frac{1}{2} + y,$	$2 - z$

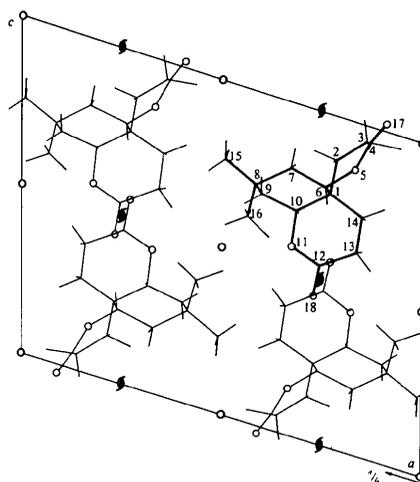
La forte planéité de la fonction lactone établie par Fridrichsons & Mathieson (1962) est confirmée par la faiblesse des angles de torsion C(3)—C(4)—O(5)—C(6) = -23,8 (5)° et O(11)—C(12)—C(13)—C(14) = -17,8 (5)°.

Les projections de Newman suivant les carbonés C(2)—C(3) et C(13)—C(14) (Fig. 2) permettent d'attribuer aux cycles lactoniques une conformation demi chaise. Cette conformation est confirmée par l'égalité des distances entre les atomes H(C2)—H(C7) = 2,28 Å et H(C2)—H(C9) = 2,22 Å d'une part, H'(C2)—H(C10) = 2,49 Å et H'(C2)—H'(C14) = 2,56 Å d'autre part.

La structure chaise du cycle B de cette molécule montre d'autre part que la forte interaction 1,3 diaxiale entre le méthyle axial C(16) et l'oxygène O(11) est insuffisante pour faire basculer le cycle vers une forme croisée. Cette interaction entraîne cependant une déformation de la molécule qui se traduit par un accroissement significatif des distances suivantes.

	Distance expérimentale	Distance théorique (Bucourt & Hainaut, 1966)
H(C7)—H(C9)	2,68 (4) Å	2,4 à 2,5 Å
H(C6)—H''(C16)	2,61 (4)	2,25 à 2,35
H''(C16)—O(11)	2,55 (3)	2,25 à 2,35
H(C6)—O(11)	2,93 (3)	2,65 à 2,70

La cohésion cristalline est assurée par les seules forces de van der Waals. Les principales distances intermoléculaires sont portées dans le Tableau 4.

Fig. 3. Projection de la structure sur le plan *ac*.

La Fig. 3 donne une vue de l'empilement moléculaire.

Nous remercions la direction de l'OCM à Abidjan pour les facilités qu'elle a données pour effectuer nos calculs sur ses ordinateurs IBM 370-145.

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.
- BUCOURT, R. & HAINAUT, D. (1966). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 501-505.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, édité par J. S. ROLLETT, pp. 113, 114. Oxford: Pergamon Press.
- FRIDRICHSONS, I. & MATHIESON, M. McL. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 119-121.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Tome III. Birmingham: Kynoch Press.
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521-523.
- 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*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.