

MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.

MARTÍNEZ-RIPOLL, M. & CANO, F. H. (1975). *PESOS* program. Instituto Rocasolano, CSIC, Madrid, Spain.
STEWART, J. M., KUNDELL, F. A. & BALDWIN, J. C. (1970). The XRAY 70 system. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1981). B 37, 468–470

Perhydro-triméthyl-1 β ,4 $\alpha\beta$,7 β Epoxy-7 α ,11 Ethano-8,9 α Benz[a]azulène-1-carboxylate de Méthyle

PAR G. PRÉCIGOUX ET F. LEROY

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 33405 Talence, France

ET B. DELMOND, M. TARAN ET J. VALADE

Institut du Pin, Université de Bordeaux I, 33405 Talence, France

(Reçu le 25 avril 1980, accepté le 21 octobre 1980)

Abstract. C₂₁H₃₂O₃, $M_r = 332$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 6.342$ (1), $b = 13.079$ (2), $c = 22.569$ (4) Å, $Z = 4$, $V = 1872$ Å³, $d_x = 1.18$ Mg m⁻³. The title compound is a stable synthesis intermediate which could be used for the synthesis of biologically active molecules. The structure was solved by direct methods and refined by least squares to a final $R = 0.059$ from 2266 measured reflexions.

Introduction. Au cours de l'isomérisation de l'époxy-7,8 α isopimarate de méthyle (Fig. 1) avec l'éthérate de trifluorure de bore (Delmond, Taran & Valade, 1980), il a été mis en évidence et isolé un composé diterpénique (Fig. 2) possédant une fonction ether-oxyde. La spectrométrie de masse et la RMN ¹³C ont montré que cette molécule présentait un squelette pentacyclique. Cependant, plusieurs hypothèses structurales étant envisageables, l'analyse radiocristallographique a été entreprise afin de déterminer la conformation tridimensionnelle de ce composé.

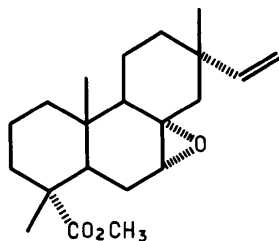


Fig. 1. Epoxy-7,8 α isopimarate de méthyle.

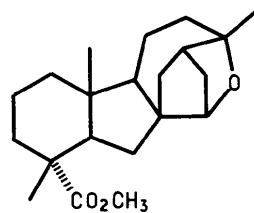


Fig. 2. Structure chimique du composé étudié.

Le cristal utilisé, obtenu par lente évaporation d'une solution dans le méthanol, a l'aspect d'une plaquette incolore de dimensions 0,1 × 0,3 × 0,5 mm. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre monochromatisée par une lame de graphite.

Parmi les 2266 réflexions mesurées, 1835 ont été considérées comme observées [$I > 3\sigma(I)$]. Les intensités des deux réflexions de référence n'ont pas varié durant les mesures effectuées dans un domaine variant de 2 à 70° (θ). Les paramètres de la maille cristalline ont été déterminés à partir de 22 réflexions ($18 < \theta < 44^\circ$).

Aucune correction d'absorption n'a été effectuée sur les mesures des intensités diffractées.

La structure a été résolue par méthodes directes à l'aide d'un programme utilisant les triplets et les quartets négatifs (Giacovazzo, 1977; Busetta, 1978). A partir d'une origine choisie en position particulière et de 267 réflexions ($|E| > 1,50$), 256 solutions ont été

générees. Tous les atomes lourds de la molécule ont été repérés sur les sections de densité de Fourier correspondant à la meilleure solution [$\sum \alpha(\max.)$, $\psi_0(\min.)$, $R(\min.)$].

La structure a été affinée par la méthode des moindres carrés (blocs diagonaux) avec des paramètres d'agitation thermique anisotrope pour les atomes de carbone et d'oxygène. Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des sections différence de Fourier et leurs coordonnées affinées en utilisant une agitation thermique isotrope. Le facteur R final correspondant aux 1835 réflexions observées est égal à 0,059. Les facteurs de diffusion atomique sont tirés de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) pour

Tableau 1. Paramètres atomiques finaux des atomes lourds de la molécule

Les paramètres d'agitation thermique équivalents, $B_{\text{éq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$, sont exprimés en Å².

	x	y	z	$B_{\text{éq}}$
C(1)	0,0859 (6)	-0,1820 (3)	0,2561 (2)	3,4 (2)
C(2)	0,1751 (8)	-0,2916 (3)	0,2648 (2)	4,3 (2)
C(3)	0,1728 (9)	-0,3565 (3)	0,2090 (2)	5,0 (2)
C(4)	0,2876 (8)	-0,3051 (3)	0,1578 (2)	4,5 (2)
C(4a)	0,2037 (6)	-0,1984 (3)	0,1445 (2)	3,3 (1)
C(4b)	0,3531 (7)	-0,1284 (3)	0,1080 (2)	3,2 (1)
C(5)	0,3710 (9)	-0,1486 (4)	0,0416 (2)	4,9 (2)
C(6)	0,4987 (8)	-0,0699 (4)	0,0052 (2)	5,0 (2)
C(7)	0,5402 (7)	0,0365 (4)	0,0314 (2)	4,2 (2)
C(8)	0,3448 (8)	0,1039 (3)	0,0476 (2)	4,1 (2)
C(9)	0,1703 (7)	0,0369 (3)	0,0728 (2)	3,9 (2)
C(9a)	0,2862 (6)	-0,0175 (3)	0,1245 (1)	2,9 (1)
C(10)	0,1587 (6)	-0,0274 (3)	0,1822 (2)	3,2 (1)
C(10a)	0,2032 (6)	-0,1365 (3)	0,2030 (2)	2,9 (1)
C(11)	0,4867 (7)	0,0517 (3)	0,1314 (2)	3,9 (2)
C(12)	0,4206 (9)	0,1546 (3)	0,1052 (2)	5,1 (2)
O(13)	0,6401 (4)	0,0191 (2)	0,0889 (1)	4,3 (1)
C(14)	0,6933 (8)	0,0952 (4)	-0,0084 (2)	6,2 (2)
C(15)	0,1378 (8)	-0,1229 (3)	0,3114 (2)	4,2 (2)
C(16)	-0,1577 (7)	-0,1832 (4)	0,2505 (2)	5,1 (2)
C(17)	-0,0127 (7)	-0,2070 (2)	0,1134 (2)	4,7 (2)
C(18)	0,4139 (10)	-0,0521 (4)	0,3694 (2)	6,6 (3)
O(19)	0,3445 (5)	-0,1024 (3)	0,3168 (1)	5,4 (1)
O(20)	0,0186 (6)	-0,0943 (4)	0,3483 (1)	8,5 (2)

les atomes de carbone et d'oxygène et de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène. Les coordonnées atomiques des atomes lourds obtenues en fin d'affinement sont données dans le Tableau 1.*

Discussion. Ce composé peut être décrit comme une molécule pentacyclique comprenant un cyclohexane, un cyclopentane et un cycloheptane multi ponté faisant apparaître deux cycles pentagonaux: un cycle pentane C(8)–C(9)–C(9a)–C(4)–C(12) et un hétérocycle C(7)–C(8)–C(12)–C(11)–O(13). La numérotation atomique, les distances, angles et angles dièdres sont représentés sur la Fig. 3. Les conformations du cyclohexane et du cyclopentane adjacent sont respectivement proches des formes chaises et demi-chaises (Bucourt, 1974; Bucourt & Hainaut, 1965). Leur jonction est *trans*. Les distances intracycliques et les angles de valence ont des valeurs comparables à

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, et des coordonnées des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35683: 17 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.

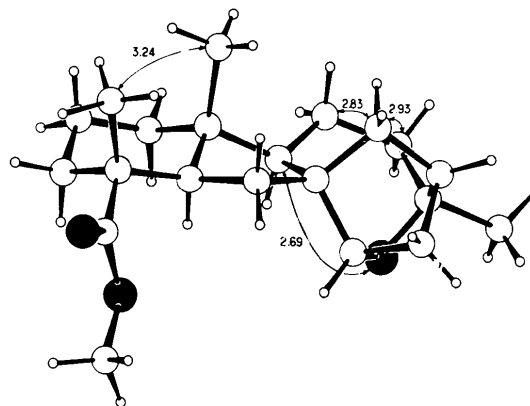


Fig. 4. Vue en perspective de la molécule et quelques distances intramoléculaires ($\sigma = 0,01$ Å).

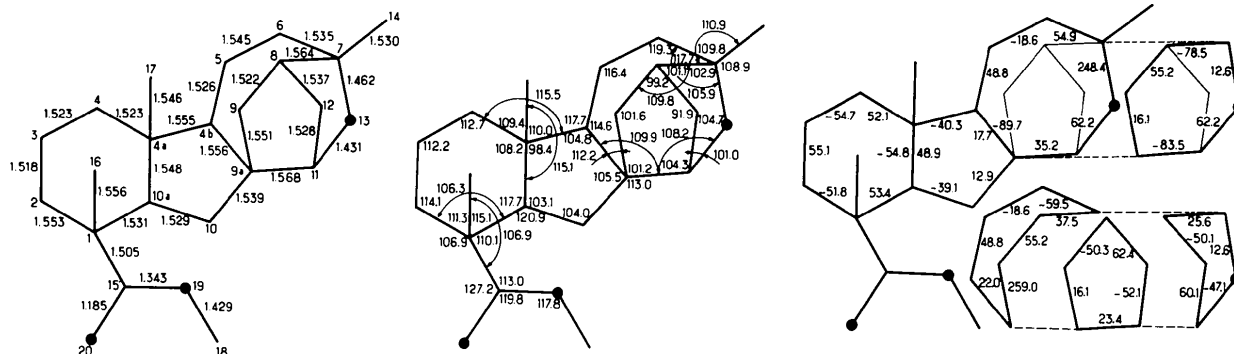


Fig. 3. Distances interatomiques ($\sigma = 0,006$ Å), angles de valence ($\sigma = 0,3^\circ$) et angles de torsion ($\sigma = 0,9^\circ$).

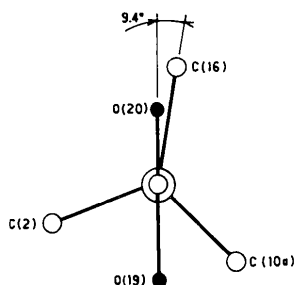


Fig. 5. Projection de Newman suivant les atomes C(15)–C(1) (pour l'angle de torsion, $\sigma = 0,9^\circ$).

celles généralement rencontrées pour de telles conformations. Dans le cas du cycloheptane, les distances interatomiques sont en accord avec les valeurs admises pour des liaisons C(sp³)–C(sp³). Il faut noter la faible valeur de l'angle C(8)–C(12)–C(11) = 91,9 (3)° provoquée par un encombrement stérique important.

Quelques distances intramoléculaires très courtes sont présentées sur la Fig. 4. Sur la Fig. 3, le cycle encombré a été décomposé en cinq cycles afin de faciliter la notation des valeurs des angles dièdres.

Sur la projection de Newman suivant les atomes C(15)–C(1) (Fig. 5) les atomes d'oxygène O(19) et O(20) sont en position éclipsée par rapport au méthyl

C(16). L'angle entre les plans O(20)–C(15)–C(1) et C(15)–C(1)–C(16) est en effet égal à 9,4°. En milieu cristallin, il n'existe aucune liaison hydrogène et la distance intermoléculaire (C–C) la plus faible sépare les atomes de carbone C(9) et C(14): C(9)–C(14) = 3,62 (1) Å.

L'analyse radiocristallographique a permis de définir la structure de cette molécule obtenue par isomérisation de l'époxy-7,8 α isopimarate de méthyle. En raison de la nature de son squelette, dérivé du benz[a]azulène on peut envisager l'utilisation de ce composé pour la synthèse de molécules biologiquement actives.

Références

- BUCOURT, R. (1974). *Top. Stereochem.* **8**, 159–224.
 BUCOURT, R. & HAINAUT, D. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1366–1378.
 Busetta, B. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, S44.
 DELMOND, B., TARAN, M. & VALADE, J. (1980). *Tetrahedron Lett.* pp. 1339–1342.
 GIACOVAZZO, C. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 933–944.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 470–473

Structure of (\pm)-5,12-Dimethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane

BY Z. URBAŃCZYK-LIPKOWSKA, J. W. KRAJEWSKI AND P. GLUZIŃSKI

Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, 01-224 Warszawa, Poland

AND G. D. ANDRETTI AND G. BOCELLI

Istituto di Strutturistica Chimica dell'Università di Parma, CNR, Centro di Studio per la Strutturistica Diffraattometrica, 43100 Parma, Italy

(Received 20 August 1980; accepted 25 September 1980)

Abstract. C₁₂H₂₈N₄, $M_r = 228.37$, m.p. = 382–383 K, orthorhombic, $Fddd$, $a = 16.884$ (3), $b = 34.637$ (9), $c = 9.809$ (2) Å, $V = 5736.4$ Å³, $Z = 16$, $d_m = 1.05$ Mg m⁻³ (by flotation), $F(000) = 2048$, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 0.435$ mm⁻¹. The structure was solved by direct methods and refined by a full-matrix least-squares method to $R = 0.048$ and $R_w = 0.035$ for 950 observed reflections. Two pairs of unsymmetrical bifurcated hydrogen bonds forming six- and five-membered chelate rings are found in the fourteen-membered tetramine ring.

0567-7408/81/020470-04\$01.00

Introduction. The X-ray analysis of 5,12-dimethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (DMC) was undertaken as part of a systematic structural study of a range of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (cyclam) derivatives which are potential ligands in transition-metal complexes (*cf.* Krajewski, Urbańczyk-Lipkowska & Gluziński, 1977; Gluziński, Krajewski & Urbańczyk-Lipkowska, 1980). The compound has been obtained by Koliński & Korybut-Daszkiewicz (1969). The infrared spectra of the compound were discussed

© 1981 International Union of Crystallography