

- BUCOURT, R. (1964). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2080–2092.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, édité par J. S. ROLLETT. Oxford: Pergamon Press.
- DOLFINI, S. E. (1965). *J. Org. Chem.* **30**, 1298–1300.
- GUROWITZ, W. D. & JOSEPH, M. A. (1965). *Tetrahedron Lett.* **49**, 4433–4439.
- GUROWITZ, W. D. & JOSEPH, M. A. (1967). *J. Org. Chem.* **32**, 3289–3292.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KHETAN, S. K., HIRIYAKKANAVAR, J. G. & GEORGE, M. V. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 1567–1575.
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.
- 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*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- ROQUES, R., BELLAN, J., ROSSI, J. C., DECLERCQ, J. P. & GERMAIN, G. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1117–1121.
- 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.
- VIGNERON, J. P., KAGAN, H. & HOREAU, A. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3836–3841.
- ZACHARIAS, D. E. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1455–1464.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1155–1157

Etude Structurale de Trioxa-bis-spirocétals: Structure de la Configuration *E–E* du Diméthyl-4,11 Trioxa-1,6,8 Dispiro[4.1.4.3]tétradécanediol-4,11

PAR LOUIS COTTIER ET GÉRARD DESCOTES

Laboratoire de Chimie Organique II, ERA CNRS n° 689, ESCIL, Université Lyon I,
43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 – Villeurbanne, France

ET RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Lyon I, 43 boulevard du 11 Novembre 1918,
69622 – Villeurbanne, France

(Reçu le 1 septembre 1980, accepté le 17 décembre 1980)

Abstract. C₁₃H₂₂O₅, monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 11.835 (2), *b* = 11.412 (2), *c* = 16.505 (4) Å, β = 144.05 (2)°, *V* = 1308.7 Å³, *M_r* = 258.3, *D_x* = 1.31 Mg m⁻³, *Z* = 4, *F*(000) = 560, μ = 0.84 mm⁻¹ for λ(Cu Kα). Cu Kα intensities were collected on an automatic four-circle diffractometer and the structure was determined by means of the tangent-formula procedure and Fourier syntheses. Anisotropic least-squares refinement was performed, yielding a final *R* of 0.046 for the 2062 reflections actually measured. The molecule shows an *E–E* conformation with a quasi-binary axis passing through the tetrahydropyran ring which is in the shape of a twist-boat. This crystalline structure is in very good agreement with the NMR spectroscopy measurements.

Introduction. Les configurations et les conformations de divers composés dioxaspiranniques ont pu être établies à partir de méthodes spectrales usuelles: IR, RMN ¹H et ¹³C (Cottier, Descotes, Grenier & Metras, 1981). Dans le cas du trioxa-bis-spirocétal de la Fig. 1 pour lequel il y a six diastéréoisomères possibles, les déplacements chimiques observés en RMN ¹H et ¹³C

permettent d'élucider l'isomérisation *Z* ou *E* au niveau des cycles tétrahydrofuranniques.

Cependant si les mesures en RMN ¹H permettent de préciser que le cycle tétrahydropyranique des trois isomères (*C*), (*D*), (*I*) existe sous la conformation chaise, les spectres des trois autres isomères (*A*), (*B*), (*H*) ne sont plus interprétables avec cette conformation. De plus pour ces six isomères le blindage observé en RMN ¹³C pour les déplacements chimiques des carbones de ce cycle, empêche d'évaluer la position axiale ou équatoriale des atomes d'oxygène des cycles tétrahydrofuranniques. Pour ces raisons, nous avons déterminé la structure cristalline de l'un de ces six diastéréoisomères, l'isomère (*H*).

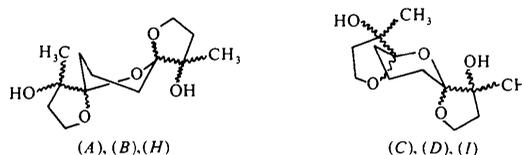


Fig. 1. Diastéréoisomères du composé.

A partir d'un monocristal taillé en parallélépipède (0,25 × 0,25 × 0,30 mm), les intensités de 2652 réflexions indépendantes ont été examinées en rayonnement Cu K α avec balayage ω - θ pour $1^\circ \leq \theta \leq 76^\circ$, sur diffractomètre CAD-4 Nonius (Centre de Diffractométrie de l'Université Claude Bernard). Seules 2062 réflexions émergent de plus de 30% du fond continu ont été réellement mesurées et prises en considération pour la détermination et l'affinement de la structure. Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées, l'absorption étant négligée.

La mise à l'échelle absolue des 2652 réflexions a été effectuée par une variante de la méthode de Wilson. Les phases des 170 facteurs normalisés E tels que $|E| \geq 1,86$ ont été déterminées à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970). La série de Fourier correspondant à la série de phases possédant les meilleures figures de mérite, a donné une image presque complète de la molécule en faisant apparaître deux atomes d'oxygène et 11 atomes de carbone. La molécule complète, hormis les atomes d'hydrogène, a été obtenue avec la série de Fourier suivante.

En affectant aux atomes un facteur d'agitation thermique isotrope égal à 5 Å², l'indice de coïncidence conventionnel R est de 0,43. Après dix itérations d'affinement des coordonnées atomiques et de ces facteurs, l'indice R était de 0,13. L'affinement avec coefficients β_{ij} d'agitation thermique anisotrope a été effectué en quatre itérations ($R = 0,085$). Les positions des atomes d'hydrogène ont été alors déterminées à l'aide d'une série-différence. Les atomes d'hydrogène des deux hydroxyles alcooliques n'ont cependant pas pu être convenablement localisés et sont ignorés dans

Tableau 1. Coordonnées relatives ($\times 10^4$) et écarts-type des atomes de carbone et d'oxygène, et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
O(1)	-1862 (2)	1900 (1)	-35 (1)	2,34 (7)
C(1)	-2376 (2)	1837 (1)	498 (1)	2,15 (8)
C(2)	-4271 (2)	2436 (2)	-443 (2)	3,1 (1)
C(3)	-4219 (3)	3725 (2)	-668 (2)	3,4 (1)
C(4)	-2761 (3)	3955 (1)	-501 (2)	2,93 (9)
C(5)	-2474 (2)	2884 (1)	-855 (2)	2,25 (8)
O(2)	-927 (2)	2381 (1)	1817 (1)	2,78 (7)
C(6)	669 (3)	1585 (2)	2828 (2)	3,4 (1)
C(7)	-19 (3)	404 (2)	2120 (2)	3,3 (1)
C(8)	-2193 (2)	533 (2)	827 (2)	2,80 (9)
C(9)	-3181 (4)	-308 (2)	-322 (2)	3,9 (1)
O(3)	-2958 (2)	358 (2)	1183 (2)	4,13 (9)
O(4)	-4230 (2)	2623 (1)	-2259 (1)	2,97 (7)
C(10)	-3865 (3)	1945 (2)	-2755 (2)	4,0 (1)
C(11)	-1710 (3)	1988 (2)	-1656 (2)	3,5 (1)
C(12)	-1000 (2)	2968 (1)	-696 (2)	2,65 (9)
O(5)	-1231 (2)	4080 (1)	-1223 (2)	4,02 (9)
C(13)	1078 (3)	2864 (2)	770 (2)	3,9 (1)

les tableaux. Par la suite, chacun des atomes d'hydrogène considérés a été affecté d'un facteur d'agitation égal au facteur équivalent de son atome porteur.

Un dernier cycle d'affinement en trois itérations a concerné uniquement les coordonnées de tous les atomes. Pour les 2062 réflexions retenues l'indice R final est 0,046 et l'indice pondéré $[\sum W(F_o - F_c)^2 / \sum WF_o^2]^{1/2}$ est égal à 0,077. La pondération utilisée était du type $W = (a + b|F_o|)^{-2}$. Le Tableau 1 rassemble les coordonnées atomiques affinées.*

Discussion. La molécule d'isomère (H) sans les atomes d'hydrogène, dessinée par le programme *ORTEP* (Johnson, 1965) est représentée sur la Fig. 2.

La caractéristique essentielle de la molécule est de posséder quasiment la symétrie 2. L'axe défini par les atomes de carbone C(3) et d'oxygène O(1) du cycle

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres des atomes d'hydrogène et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35896: 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.

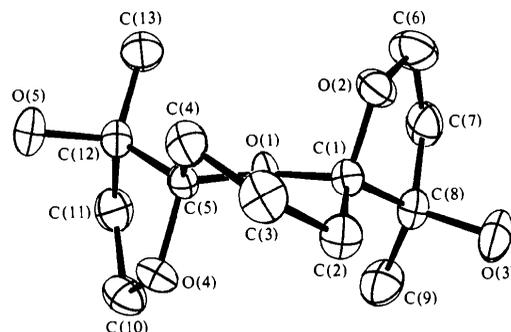


Fig. 2. Schéma de la molécule d'isomère H .

Tableau 2. Mise en évidence de l'axe quasi-binaire de la molécule défini par les atomes C(3) et O(1)

Angle dièdre		$\angle A \cdots O(1)$		$\angle B \cdots O(1)$	
A	B	$[O(1), A, C(3)]$	$[\cdots C(3), O(1)]$	$[O(1), B, C(3)]$	$[\cdots C(3), O(1)]$
		(°)	(°)	(°)	(°)
C(1)	C(5)	178,4 (2)	59,5 (1)	1,421 (2)	1,424 (2)
C(2)	C(4)	179,0 (8)	31,6 (1)	2,420 (2)	2,429 (2)
O(4)	O(2)	178,2 (5)	66,3 (1)	2,314 (2)	2,324 (1)
C(10)	C(6)	177,9 (2)	94,9 (1)	2,922 (2)	2,918 (2)
C(11)	C(7)	177,9 (4)	114,3 (1)	2,824 (2)	2,787 (2)
C(12)	C(8)	177,7 (5)	96,5 (1)	2,349 (2)	2,349 (2)
O(5)	O(3)	176,2 (2)	82,6 (1)	3,600 (2)	3,613 (2)
C(13)	C(9)	177,6 (2)	110,9 (1)	2,755 (2)	2,796 (2)
H(1)	H(6)	179 (1)	39,8 (3)	3,23 (2)	3,29 (2)
H(2)	H(5)	179 (2)	44,0 (5)	2,62 (2)	2,64 (2)
H(3)	H(4)	177 (2)	14,1 (3)	3,62 (2)	3,57 (2)
H(7)	H(15)	178 (1)	89,6 (4)	3,82 (3)	3,93 (4)
H(8)	H(14)	176 (1)	102,7 (5)	3,03 (3)	3,12 (4)
H(10)	H(16)	176 (1)	116,6 (3)	3,77 (2)	3,70 (3)
H(9)	H(17)	176 (1)	134,8 (5)	2,63 (2)	2,67 (3)
H(11)	H(20)	178 (1)	115,3 (6)	3,73 (4)	3,67 (3)
H(13)	H(19)	178 (1)	97,3 (7)	3,16 (4)	3,00 (3)
H(12)	H(18)	178 (1)	125,8 (8)	2,55 (4)	2,47 (3)

tétrahydropyrannique agit en effet comme axe binaire dans la molécule, aux erreurs expérimentales près. Les angles d'orientation de cet axe par rapport aux axes [100] et [010] sont respectivement 131,9 (1) et 44,4 (1)°. Pour chaque couple d'atomes *A* et *B* reliés par cette symétrie binaire apparente nous avons calculé: (1) l'angle dièdre entre les plans O(1),*A*,C(3) et O(1),*B*,C(3) qui doit être de 180°, (2) les angles *A*,O(1),C(3) et *B*,O(1),C(3) qui doivent être égaux et (3) les distances *A*···O(1) et *B*···O(1) qui doivent être égales. Le Tableau 2 consigne les résultats obtenus qui établissent ainsi la symétrie quasi-binaire autour de l'axe C(3)—O(1). Les Tableaux 3 et 4 regroupent les distances et angles de liaison intramoléculaires en présentant sur chaque ligne les valeurs se correspondant dans cette symétrie.

En accord avec la symétrie binaire observée, le cycle tétrahydropyrannique montre la conformation bateau-croisé. Le meilleur plan moyen qu'on puisse calculer en prenant deux paires de deux atomes opposés dans le cycle, est celui qui est défini par les

Tableau 3. Longueurs de liaison (Å) intramoléculaires

O(1)—C(1)	1,421 (2)	O(1)—C(5)	1,424 (2)
C(1)—C(2)	1,507 (2)	C(5)—C(4)	1,508 (2)
C(2)—C(3)	1,531 (3)	C(4)—C(3)	1,533 (3)
C(1)—O(2)	1,422 (2)	C(5)—O(4)	1,407 (2)
O(2)—C(6)	1,441 (2)	O(4)—C(10)	1,423 (2)
C(6)—C(7)	1,518 (3)	C(10)—C(11)	1,519 (3)
C(7)—C(8)	1,519 (2)	C(11)—C(12)	1,521 (2)
C(8)—C(1)	1,538 (2)	C(12)—C(5)	1,544 (2)
C(8)—C(9)	1,515 (2)	C(12)—C(13)	1,511 (2)
C(8)—O(3)	1,437 (2)	C(12)—O(5)	1,434 (2)
C(2)—H(1)	0,97 (2)	C(4)—H(6)	1,02 (2)
C(2)—H(2)	1,01 (2)	C(4)—H(5)	1,05 (2)
C(3)—H(3)	1,06 (2)	C(3)—H(4)	1,04 (2)
C(6)—H(7)	0,98 (3)	C(10)—H(15)	1,05 (4)
C(6)—H(8)	1,05 (3)	C(10)—H(14)	1,00 (4)
C(7)—H(9)	0,95 (2)	C(11)—H(17)	0,92 (3)
C(7)—H(10)	0,99 (2)	C(11)—H(16)	0,91 (3)
C(9)—H(11)	1,02 (4)	C(13)—H(20)	0,96 (3)
C(9)—H(12)	1,01 (4)	C(13)—H(18)	0,95 (3)
C(9)—H(13)	0,95 (4)	C(13)—H(19)	0,98 (3)

Tableau 4. Angles de liaison (°) intramoléculaires des atomes de carbone et d'oxygène

O(1)—C(1)—C(2)	111,4 (1)	O(1)—C(5)—C(4)	111,8 (1)
O(1)—C(1)—O(2)	109,6 (1)	O(1)—C(5)—O(4)	109,6 (1)
O(1)—C(1)—C(8)	105,0 (1)	O(1)—C(5)—C(12)	104,6 (1)
C(2)—C(1)—O(2)	108,9 (1)	C(4)—C(5)—O(4)	108,4 (1)
C(2)—C(1)—C(8)	118,0 (1)	C(4)—C(5)—C(12)	117,5 (1)
O(2)—C(1)—C(8)	103,4 (1)	O(4)—C(5)—C(12)	104,6 (1)
C(1)—C(2)—C(3)	111,5 (1)	C(5)—C(4)—C(3)	111,4 (1)
C(1)—O(2)—C(6)	108,8 (1)	C(5)—O(4)—C(10)	109,3 (1)
O(2)—C(6)—C(7)	106,6 (1)	O(4)—C(10)—C(11)	107,1 (1)
C(6)—C(7)—C(8)	103,8 (1)	C(10)—C(11)—C(12)	104,2 (1)
C(7)—C(8)—C(1)	100,6 (1)	C(11)—C(12)—C(5)	100,4 (1)
C(7)—C(8)—C(9)	114,2 (2)	C(11)—C(12)—C(13)	114,9 (2)
C(7)—C(8)—O(3)	108,8 (1)	C(11)—C(12)—O(5)	110,3 (1)
C(1)—C(8)—C(9)	115,2 (1)	C(5)—C(12)—C(13)	114,7 (1)
C(1)—C(8)—O(3)	108,9 (1)	C(5)—C(12)—O(5)	108,5 (1)
C(9)—C(8)—O(3)	108,7 (2)	C(13)—C(12)—O(5)	107,8 (1)
C(5)—O(1)—C(1)	119,0 (1)	C(4)—C(3)—C(2)	112,4 (1)

Tableau 5. Distances (Å) aux plans moyens

Plan défini par les atomes C(2), C(3), C(5), O(1)					
$-0,871x - 3,838y - 8,115z + 0,365 = 0$					
C(2)	-0,161 (2)	C(5)	-0,168 (2)	C(1)	0,537 (1)
C(3)	0,155 (2)	O(1)	0,174 (1)	C(4)	0,506 (2)
Plan défini par les atomes C(1), O(2), C(6), C(7)					
$11,291x + 2,850y - 14,357z + 2,914 = 0$					
C(1)	0,040 (3)	C(6)	0,061 (4)	C(8)	-0,598 (4)
O(2)	-0,064 (2)	C(7)	-0,037 (4)		
Plan défini par les atomes C(5), O(4), C(10), C(11)					
$4,315x + 9,978y - 7,977z - 2,531 = 0$					
C(5)	-0,039 (2)	C(10)	-0,060 (3)	C(12)	0,555 (2)
O(4)	0,063 (2)	C(11)	0,036 (3)		

atomes C(2), C(3), C(5) et O(1) (Tableau 5): les sommets du bateau sont constitués par les atomes C(1) et C(4).

Les cycles tétrahydrofuranniques ne sont pas plans. Pour chacun, c'est l'atome de carbone porteur des groupements CH₃ et OH qui est nettement en dehors du plan moyen défini par les quatre autres atomes du cycle (Tableau 5). En considérant les plans moyens précédemment définis, les angles dièdres calculés entre le cycle tétrahydropyrannique et chaque cycle tétrahydrofurannique sont de 90,9 (1) et 92,2 (1)°.

On peut enfin noter que la conformation de la molécule est telle que les liaisons entre les atomes de carbone spiro et les atomes d'oxygène furannique sont axiales [liaisons C(1)—O(2) et C(5)—O(4)]; la configuration *E-E* quant à elle est évidente (Fig. 2).

La détermination de la structure cristalline du diastéréoisomère (*H*) du trioxa-bis-spirocétal étudié, montre qu'il est quasiment de symétrie binaire avec une conformation bateau-croisé pour le cycle tétrahydropyrannique. Elle prouve également la conformation axiale privilégiée des liaisons C—O des cycles tétrahydrofuranniques. Ce résultat explique en RMN ¹H les différences spectrales observées entre cet isomère et un autre isomère, l'isomère (*I*), qui est lui aussi de configuration *E-E* mais avec une conformation chaise (Cottier, Descotes, Grenier & Metras, 1981). En RMN ¹³C, il est alors possible de comprendre l'isochronie par paire des atomes de carbone liés par la symétrie binaire et le blindage très net des atomes de carbone du cycle tétrahydropyrannique. La connaissance de cette structure associée aux données spectrales IR, RMN ¹H et ¹³C nous a facilité également l'établissement des structures des cinq autres diastéréoisomères.

Références

- COTTIER, L., DESCOTES, G., GRENIER, M. F. & METRAS, F. (1981). *Tetrahedron*. Sous presse.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 274–285.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.