

angles involved are: C(14)–N(13)–H(13) 131 (2), C(12)–N(13)–H(13) 105 (2), N(13)–H(13)–O(10) 149 (4), H(13)–O(10)–C(4) 131 (1)°.

We thank Professor Aparicio and Dr Garcia-Granados for suggesting this study and for supplying the compound, and the Junta de Energia Nuclear (Madrid) for allowing us the use of the computer (Univac 1100/80).

References

ABRAHAMS, S. C. & KEVE, E. T. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 157–165.

DOMENICANO, A. & VACIAGO, A. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1382–1388.
 DOMENICANO, A., VACIAGO, A. & COULSON, C. A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1630–1641.
 FILIPPINI, G. & GRAMACCIOLI, C. M. (1969). *Ric. Sci.* **39**, 156–162.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 LIDE, D. R. JR (1962). *Tetrahedron*. **17**, 125–134.
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63–76.
 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). **B37**, 1938–1941

Structure du (+)-*p*-Chlorobenzylidène-3,3' Di(bornanone-2) [(+)-Di(bornanone-2 yl-3) *p*-Chlorophényl Méthane]

PAR R. ROQUES

Laboratoire de Cristallographie de la Faculté des Sciences d'Abidjan, 04 BP 322, Abidjan, Côte d'Ivoire

J. SOTIROPOULOS*

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse CEDEX, France

ET J. P. DECLERCQ ET G. GERMAIN

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 1 septembre 1980, accepté le 7 avril 1981)

Abstract. C₂₇H₃₅ClO₂, orthorhombic, *P*2₁2₁2₁, *a* = 6.835 (2), *b* = 11.932 (6), *c* = 29.039 (18) Å, *Z* = 4, *d_m* = 1.05, *d_c* = 1.19 Mg m⁻³. The structure was solved by direct methods with *MULTAN* 78 and refined by full-matrix least-squares calculations to *R* = 0.046 for 1485 observed reflections. Although four stereoisomers are theoretically possible, depending on the

stereochemical course of the reaction, only one is formed, [*α*]_D = +174° (1.092 g dm⁻³, dioxane). The structural study shows that the two 2-oxobornyl groups are linked to the exocyclic carbon atom by their *endo* bonds, which establishes, with certainty, the stereochemical course of the reaction.

Introduction. La réaction de la (+)-bornanone-2 (I) et d'un (–)-arylidène-3 bornanone-2 (II), en milieu basique, suivant la Fig. 1 peut théoriquement donner

* L'auteur auquel toute correspondance doit être adressée.

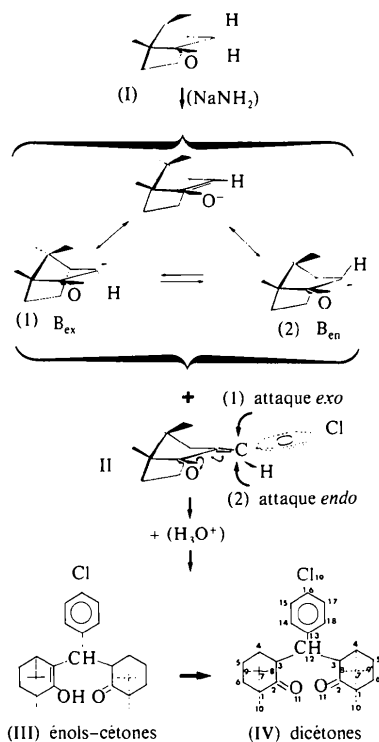


Fig. 1. Réaction de la (+)-bornanone-2 et du (-)-*p*-chlorobenzylidène-3 bornanone-2.

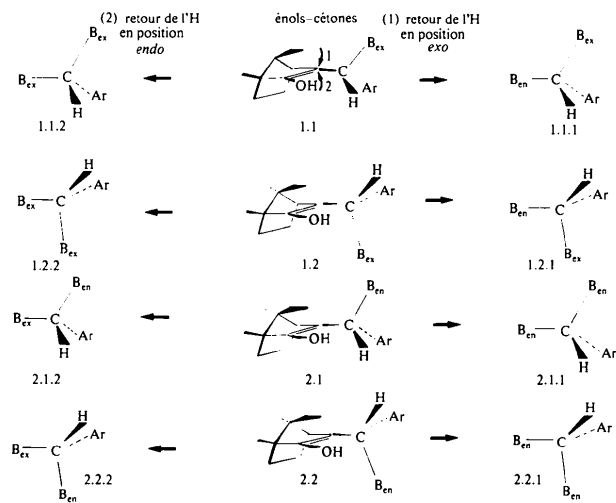


Fig. 2. La tautomérisation des énols-cétones en dicétones: huit stéréoisomères identiques deux à deux.

naissance à plusieurs bis(oxobornyl) phényl méthanes stéréoisomères.

En effet, la configuration du carbanion obtenu en premier lieu par action de l'amidure de sodium sur la bornanone-2 peut s'inverser par l'intermédiaire de l'ion énolate mésomère.

Quatre stéréoisomères énols-cétones (III, Fig. 1, ou 1.1, 1.2, 2.1, 2.2, Fig. 2) peuvent ensuite être obtenus

par l'addition de ces carbanions sur l'arylidène-bornanone, cette dernière offrant, à l'attaque, deux faces diastéréoscopiques.

Enfin, on pourrait envisager deux possibilités, pour la tautomérisation de chacune de ces énols-cétones en dicétones (IV): fixation de l'atome d'hydrogène soit en position *exo* soit en position *endo* (Fig. 2).

Toutefois ces huit déplacements conduiraient seulement à quatre stéréoisomères différents, car les structures obtenues sont deux à deux identiques (1.1.1 et 2.2.2, 1.1.2 et 1.2.2, 2.1.1 et 2.2.1, 1.2.1 et 2.1.2).

En réalité on obtient au cours de cette réaction un produit, chromatographiquement unique, présentant les caractéristiques suivants: p.f. 440 K, $[\alpha]_D = +174^\circ$ (1,092 g dm⁻³, dioxanne), $\nu_{C=O} = 1727$ cm⁻¹ et absorption dichroïque $\Delta\epsilon = +6,85$ (dioxanne) (à 305 nm) (Sotiropoulos, 1968).

En RMN le couplage des protons fixés sur les atomes C(4), C(3), C(12), C(3'), C(4') vicinaux, est complexe et ne permet pas un choix facile entre ces quatre structures possibles.

Le méthode diffractométrique nous a paru donc seule capable de résoudre, sans ambiguïté, ce problème de stéréochimie.

Les intensités de 2052 réflexions ont été mesurées sur un diffractomètre à quatre cercles Syntex P2₁ pour un angle de Bragg $2\theta_{max} = 47^\circ$ en utilisant la radiation Mo K α (monochromateur en graphite), avec un mode de balayage ω . 1485 réflexions ont été considérées comme observées, leur intensité étant supérieure à $2,5\sigma(I)$, et corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation.

La structure a été résolue en utilisant le système de programme MULTAN 78 (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978). Tous les atomes lourds ont été localisés dans la synthèse de Fourier correspondant à l'ensemble des phases caractérisé par la meilleure figure de mérite.

L'affinement par moindres carrés avec matrice complète a été effectué au moyen du programme SHELX 76 (Sheldrick, 1976). En fin d'affinement anisotrope nous avons obtenu un indice de désaccord $R = 0,046$. Le poids de chaque réflexion a été calculé d'après la relation $w = 3,121/[\sigma^2(F) + 0,00118 F^2]$.

Les atomes d'hydrogène ont été positionnés par le calcul à une distance: $d = 1,08$ Å de l'atome porteur.

Les coordonnées des atomes sont consignées dans le Tableau 1.* Les distances interatomiques et les angles de valence sont portés dans les Tableaux 2 et 3. Les angles de torsion importants sont donnés dans le Tableau 4. La Fig. 3 indique la numérotation de la

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36113; 12 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.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^4$) *et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents* (*écarts types* = 0,3 Å²) *des atomes lourds*

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j (a_i \cdot a_j) \beta_{ij}$$

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
C(1)	3480 (14)	9911 (8)	623 (3)	3,6
C(2)	3195 (15)	9380 (8)	1101 (3)	3,7
C(3)	4668 (14)	8411 (7)	1134 (3)	3,1
C(4)	5505 (14)	8403 (8)	647 (3)	3,4
C(5)	3933 (17)	8035 (8)	305 (3)	4,5
C(6)	2502 (18)	9040 (9)	305 (4)	4,9
C(7)	5680 (15)	9678 (8)	548 (3)	3,5
C(8)	7016 (17)	10311 (8)	878 (4)	4,9
C(9)	6396 (17)	9946 (9)	58 (3)	5,1
C(10)	2729 (18)	11094 (8)	583 (4)	5,3
O(11)	2028 (13)	9669 (6)	1382 (3)	6,1
C(1')	4317 (14)	7032 (7)	2631 (3)	3,2
C(2')	4910 (14)	7646 (7)	2199 (3)	2,9
C(3')	3281 (13)	7460 (7)	1850 (3)	2,9
C(4')	2010 (14)	6615 (7)	2103 (3)	3,5
C(5')	3115 (16)	5491 (8)	2157 (4)	4,3
C(6')	4765 (18)	5788 (8)	2497 (4)	4,0
C(7')	2070 (13)	7064 (7)	2605 (3)	3,2
C(8')	1226 (15)	8261 (8)	2662 (3)	4,4
C(9')	1026 (15)	6308 (9)	2954 (3)	4,5
C(10')	5326 (15)	7447 (10)	3071 (3)	4,8
O(11')	6415 (10)	8163 (5)	2139 (2)	3,8
C(12)	3821 (14)	7295 (7)	1330 (3)	3,0
C(13)	5160 (9)	6317 (4)	1217 (2)	3,2
C(14)	7125 (9)	6325 (4)	1347 (2)	3,6
C(15)	8324 (9)	5415 (4)	1240 (2)	4,0
C(16)	7558 (9)	4497 (4)	1004 (2)	4,0
C(17)	5593 (9)	4488 (4)	874 (2)	4,2
C(18)	4394 (9)	5398 (4)	981 (2)	3,7
Cl(19)	9033 (5)	3361 (2)	886 (1)	6,2

Tableau 2. *Distances interatomiques* (Å)

C(2)–C(1)	1,540 (7)	C(6')–C(1')	1,564 (7)
C(6)–C(1)	1,544 (8)	C(7')–C(1')	1,538 (7)
C(7)–C(1)	1,545 (8)	C(10')–C(1')	1,534 (7)
C(10)–C(1)	1,506 (8)	C(3')–C(2')	1,523 (7)
C(3)–C(2)	1,536 (7)	O(11')–C(2')	1,212 (6)
O(11)–C(2)	1,191 (6)	C(4')–C(3')	1,520 (6)
C(4)–C(3)	1,526 (7)	C(12)–C(3')	1,567 (6)
C(12)–C(3)	1,559 (6)	C(5')–C(4')	1,548 (7)
C(5)–C(4)	1,529 (7)	C(7')–C(4')	1,555 (7)
C(7)–C(4)	1,553 (7)	C(6')–C(5')	1,541 (8)
C(6)–C(5)	1,547 (8)	C(8')–C(7')	1,549 (7)
C(8)–C(7)	1,524 (8)	C(9')–C(7')	1,533 (7)
C(9)–C(7)	1,537 (7)	C(13)–C(12)	1,519 (5)
C(2')–C(1')	1,508 (7)	Cl(19)–C(16)	1,724 (3)

molécule alors que la Fig. 4 en donne une vue stéréoscopique obtenue avec le programme *PLUTO* (Motherwell & Clegg, 1978).

Le phényle a été contraint à être un hexagone régulier de 1,395 Å de côté.

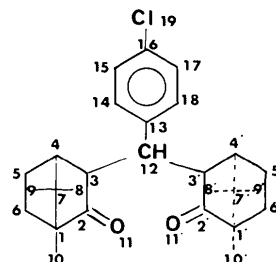
Discussion. Cette étude établit sans ambiguïté la structure de la molécule obtenue lors de la réaction. Nous avons à faire à la structure 2.1.1 (=2.2.1). Les

Tableau 3. *Angles de valence* (°)

C(6)–C(1)–C(2)	102,0 (5)	C(6')–C(1')–C(2')	101,6 (4)
C(7)–C(1)–C(2)	100,2 (4)	C(7')–C(1')–C(2')	102,5 (4)
C(7)–C(1)–C(6)	102,4 (5)	C(7')–C(1')–C(6')	102,0 (4)
C(10)–C(1)–C(2)	114,4 (5)	C(10')–C(1')–C(2')	114,5 (4)
C(10)–C(1)–C(6)	115,9 (5)	C(10')–C(1')–C(6')	115,2 (4)
C(10)–C(1)–C(7)	119,3 (5)	C(10')–C(1')–C(7')	118,8 (5)
C(3)–C(2)–C(1)	106,4 (4)	C(3')–C(2')–C(1')	106,7 (4)
O(11)–C(2)–C(1)	125,6 (5)	O(11')–C(2')–C(1')	126,5 (5)
O(11)–C(2)–C(3)	127,9 (5)	O(11')–C(2')–C(3')	126,8 (4)
C(4)–C(3)–C(2)	101,1 (4)	C(4')–C(3')–C(2')	101,1 (4)
C(1)–C(7)–C(4)	94,3 (4)	C(1')–C(7')–C(4')	93,6 (4)
C(12)–C(3)–C(2)	114,9 (4)	C(12')–C(3')–C(2')	119,2 (4)
C(12)–C(3)–C(4)	118,2 (4)	C(12')–C(3')–C(4')	121,2 (4)
C(5)–C(4)–C(3)	109,9 (5)	C(5')–C(4')–C(3')	110,1 (4)
C(7)–C(4)–C(3)	101,3 (4)	C(7')–C(4')–C(3')	102,1 (4)
C(7)–C(4)–C(5)	102,4 (4)	C(7')–C(4')–C(5')	101,0 (4)
C(6)–C(5)–C(4)	102,8 (4)	C(6')–C(5')–C(4')	102,9 (4)
C(5)–C(6)–C(1)	104,3 (4)	C(5')–C(6')–C(1')	103,6 (4)
C(8)–C(7)–C(1)	113,9 (5)	C(8')–C(7')–C(1')	113,0 (4)
C(8)–C(7)–C(4)	114,5 (4)	C(8')–C(7')–C(4')	114,0 (4)
C(9)–C(7)–C(1)	113,8 (5)	C(9')–C(7')–C(1')	114,7 (4)
C(9)–C(7)–C(4)	113,6 (5)	C(9')–C(7')–C(4')	113,9 (4)
C(9)–C(7)–C(8)	106,8 (5)	C(9')–C(7')–C(8')	107,4 (4)
C(3')–C(12)–C(3)	109,3 (4)	C(13)–C(12)–C(3')	116,4 (4)
C(13)–C(12)–C(3)	110,7 (4)		

Tableau 4. *Angles de torsion* (°)

C(6)–C(1)–C(2)–C(3)	75 (0,5)	C(6')–C(1')–C(2')–C(3')	77 (0,5)
C(6)–C(1)–C(2)–O(11)	–104 (0,5)	C(6')–C(1')–C(2')–O(11')	–102 (1)
C(7)–C(1)–C(2)–C(3)	–30 (0,5)	C(7')–C(1')–C(2')–C(3')	–29 (0,5)
C(7)–C(1)–C(2)–O(11)	151 (1)	C(7')–C(1')–C(2')–O(11')	153 (1)
C(1)–C(2)–C(3)–C(12)	–134 (1)	C(1')–C(2')–C(3')–C(12')	–143 (1)
C(1)–C(2)–C(3)–H(C3)	115 (0,5)	C(1')–C(2')–C(3')–H(C3')	114 (1)
O(11)–C(2)–C(3)–C(12)	45 (0,5)	C(2')–C(3')–C(12)–C(13)	–67 (0,5)
O(11)–C(2)–C(3)–H(C3)	–66 (0,5)	C(2')–C(3')–C(12)–C(13)	59 (1)
C(2)–C(3)–C(12)–C(3')	–67 (0,5)	O(11')–C(2')–C(3')–C(12)	36 (1)
C(2)–C(3)–C(12)–C(13)	163 (0,5)	O(11')–C(2')–C(3')–H(C3')	–68 (1)
H(C3)–C(3)–C(12)–H(C12)	170 (1)	H(C3')–C(3')–C(12)–C(13)	177 (1)

Fig. 3. Numérotation du (+)-*p*-chlorobenzylidène-3,3' di(bornanone-2).

deux groupements oxobornyl-2 sont liés à l'atome exocyclique par l'intermédiaire des liaisons *endo*.

En effet dans le Tableau 4, les valeurs des angles de torsion C(1)–C(2)–C(3)–C(12) = –134°, C(1)–C(2)–C(3)–H(C3) = 115°, ou O(11)–C(2)–C(3)–C(12) = 45°, O(11)–C(2)–C(3)–H(C3) = –66° et celles des angles correspondant aux mêmes atomes dans le deuxième groupement oxobornyl-2 sont significatives.

Ceci résoud, par conséquent, le mécanisme de la réaction.

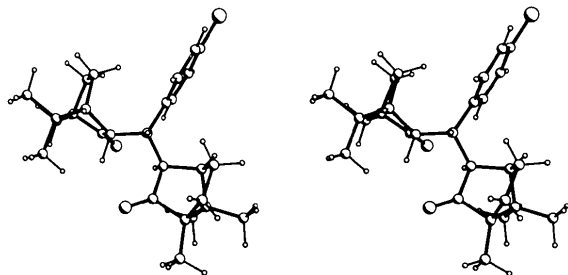


Fig. 4. Vue stéréoscopique du (+)-*p*-chlorobenzylidène-3,3' di-(bornanone-2) obtenue avec le programme *PLUTO* (Motherwell & Clegg, 1978).

Pour aboutir à 2.1.1 (=2.2.1), on doit nécessairement utiliser spécifiquement l'endocarbanion B_{en} ; les voies 1.1 et 1.2 sont à éliminer. Le carbanion B_{en} pourrait attaquer la molécule du *p*-chlorobenzylidènebornanone par le côté *endo* ou *exo* et arriver à 2.1 ou 2.2. Ces deux intermédiaires ne peuvent conduire au produit final que si le retour de l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle se fait spécifiquement en position *exo* dans les deux cas. Ainsi le groupe $C_6H_5-CH<$ est placé le plus loin possible des ponts isopropylidéniques encombrants.

Il reste encore à préciser, éventuellement l'orientation de l'attaque du *p*-chlorobenzylidènebornanone par le carbanion B_{en} , qui perd toutefois ici toute importance puisque dans 2.1.1 (=2.2.1) le carbone exocyclique n'est pas asymétrique.

Nous pouvons remarquer aussi la disposition respective des groupements C=O (angle calculé d'après les coordonnées = 115°), qui tendent à s'éloigner l'un de l'autre et se trouvent dans des environnements légèrement différents (plus ou moins proches du noyau aromatique) ce qui explique la présence dans le spectre de RMN du ^{13}C de deux pics ($-221,04$ et $-219,78$ p.p.m. par rapport au TMS) correspondant aux deux atomes des groupes C=O non équivalents.

Nous remercions l'Office Central de Mécanographie d'Abidjan qui nous a permis d'effectuer les calculs sur ses ordinateurs IBM379-145. L'un de nous (JPD) remercie le Fonds National de la Recherche Scientifique pour le mandat de Chercheur qualifié dont il bénéficie.

Références

- MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN 78. 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.
- MOTHERWELL, S. & CLEGG, B. (1978). *PLUTO*. Program for plotting molecular and crystal structures. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Program for crystal structure determination. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- SOTIROPOULOS, J. (1968). Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques. N° 334, p. 18. Univ. Paul Sabatier, Toulouse, France.

Acta Cryst. (1981). B37, 1941–1943

Benzyl-9 Tricyclo[7.5.0.0^{2,7}]tétradécatriène-2,4,6 One-8

PAR A. COURTOIS ET J. PROTAS

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, ERA au CNRS n° 162, Université de Nancy I, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy CEDEX, France

ET M. ESSIZ, G. GUILLAUMET ET P. CAUBÈRE

Laboratoire de Chimie Organique I, ERA au CNRS n° 476, Université de Nancy I, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy CEDEX, France

(Reçu le 19 janvier 1981, accepté le 7 avril 1981)

Abstract. $C_{21}H_{22}O$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 13.758$ (4), $b = 6.705$ (1), $c = 17.480$ (2) Å, $\beta = 92.60$ (3)°, $Z = 4$, $d_c = 1.20$ Mg m⁻³. The crystal structure has been determined by *MULTAN 78*. A least-squares refinement with anisotropic temperature factors yielded a final *R* value of 0.054 with 2426 reflexions. The nature

of the junction between the five-atom ring and the saturated ring is *cis*.

Introduction. Les énolates de cétones α,β insaturés substitués en β par un noyau aromatique et énolisables uniquement en position α' se condensent sur le benzène