

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.
- SHELDRIK, 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

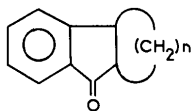
(Reçu le 19 janvier 1981, accepté le 7 avril 1981)

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

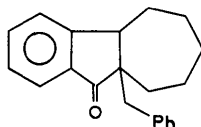
of the junction between the five-atom ring and the saturated ring is *cis*.

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

pour donner naissance à des tétralones accompagnées ou non d'indanones (Essiz, Guillaumet & Caubère, 1979). Ainsi, les arylidène-2 cyclanones conduisent, avec des rendements satisfaisants, à la famille d'indanones schématisées ci dessous:



Une jonction *cis* ou *trans* entre le cycle à cinq carbones et le cycle saturé peut être *a priori* envisagée dans la plupart des cas. La nature exacte de cette jonction ne peut pas être déterminée aisément à l'aide de mesures spectroscopiques habituelles lorsqu'un seul isomère est obtenu et surtout lorsque l'un des hydrogènes à la jonction est remplacé par un alkyle. Afin de connaître avec certitude la stéréochimie des indanones isolées, nous avons entrepris la détermination de la structure cristalline, par diffraction des rayons X, du composé schématisé ci dessous (cycle saturé à sept chaînons, le noyau aromatique est un noyau phényle):



3457 réflexions indépendantes ont été mesurées dans le domaine $1 < \theta < 70^\circ$ à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4F Nonius (longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre isolée par un monochromateur en graphite;

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique équivalents des atomes d'oxygène et de carbone

Les écarts types figurent entre parenthèses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq} (Å ²)
O	2360 (1)	-615 (3)	7385 (1)	4,90 (7)
C(1)	3265 (1)	2499 (4)	7563 (1)	3,05 (7)
C(2)	2378 (2)	1109 (4)	7610 (1)	3,39 (7)
C(3)	1594 (1)	2206 (4)	7961 (1)	3,36 (7)
C(4)	660 (2)	1531 (6)	8117 (1)	4,70 (10)
C(5)	33 (2)	2868 (9)	8438 (2)	6,24 (14)
C(6)	333 (2)	4811 (9)	8593 (2)	6,59 (15)
C(7)	1265 (2)	5494 (6)	8442 (1)	4,95 (10)
C(8)	1895 (1)	4142 (4)	8116 (1)	3,28 (7)
C(9)	2917 (2)	4542 (4)	7871 (1)	3,16 (7)
C(10)	3557 (2)	5623 (5)	8482 (1)	4,20 (9)
C(11)	3627 (2)	4702 (5)	9282 (1)	4,53 (9)
C(12)	4306 (2)	2916 (5)	9378 (1)	4,49 (9)
C(13)	4011 (2)	1140 (5)	8870 (1)	4,18 (9)
C(14)	4129 (2)	1501 (5)	8012 (1)	3,79 (8)
C(15)	3565 (2)	2645 (5)	6716 (1)	3,91 (8)
C(16)	2822 (2)	3536 (4)	6149 (1)	3,48 (8)
C(17)	2878 (2)	5514 (5)	5918 (1)	4,61 (10)
C(18)	2203 (3)	6300 (6)	5377 (2)	5,48 (11)
C(19)	1469 (2)	5122 (6)	5060 (2)	5,27 (11)
C(20)	1402 (2)	3160 (6)	5282 (1)	5,28 (11)
C(21)	2077 (2)	2368 (5)	5828 (1)	4,40 (9)

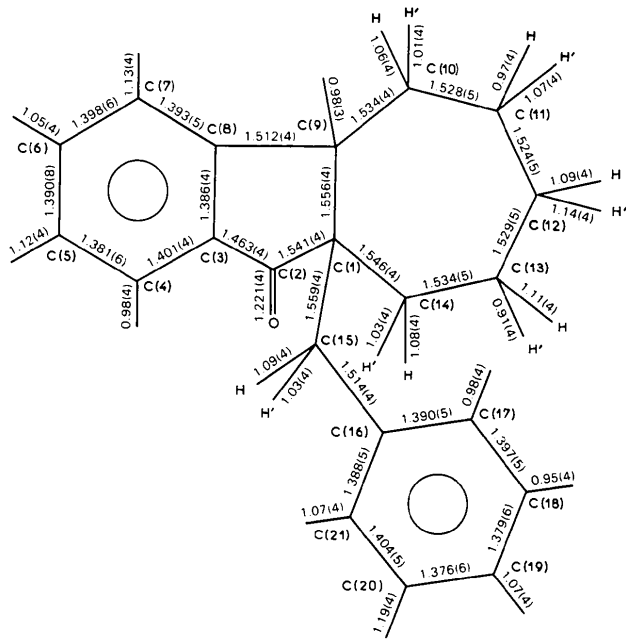


Fig. 1. Distances interatomiques (Å) et écarts types.

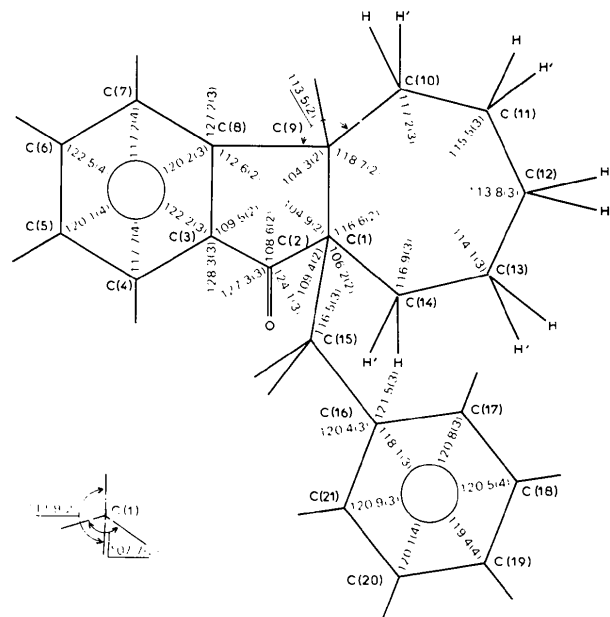


Fig. 2. Angles valentiels principaux ($^\circ$) et écarts types.

balayage θ - θ ; angle de 'take-off': $3,8^\circ$). Les intensités ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et polarisation; l'absorption a été négligée ($\mu R < 0,1$).

La structure a été résolue par application de la chaîne *MULTAN 78* (Main, Hull, Lessinger, Germain, Delercq & Woolfson, 1978) et synthèses de Fourier 'différences' pour les atomes d'hydrogène. L'affinement (Busing, Martin & Levy, 1962), avec pondération $W = 1$ pour chacune des 2426 réflexions telles que $I > 3\sigma(I)$,

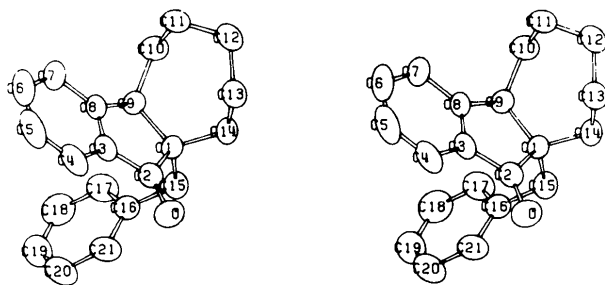


Fig. 3. Vue stéréoscopique de la molécule.

conduit à la valeur finale $R = 0,054$.* Le Tableau 1 donne les coordonnées fractionnaires et les coefficients d'agitation thermique de la molécule. Les Figs. 1 et 2 résument les distances interatomiques et angles valentiels principaux.

Discussion. La géométrie moléculaire du composé étudié ici est illustrée à l'aide d'une vue stéréoscopique (Johnson, 1965) sur la Fig. 3: la jonction entre les cycles à cinq et sept carbones est *cis*, les cycles aromatiques sont rigoureusement plans, le cycle à cinq chaînons se trouve dans le même plan que le noyau

* La liste des facteurs de structure, les coefficients des tenseurs d'agitation thermique anisotrope, les paramètres des atomes d'hydrogène, les plans moyens et les angles dièdres entre ces plans sont déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36115: 19 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.

benzénique accolé, et le cycle saturé à sept carbones présente une conformation chaise. Toutes les distances intermoléculaires sont supérieures aux sommes des rayons de van der Waals des atomes.

Par ailleurs la géométrie *cis* des indanones pour lesquelles $n = 3$ avait été envisagée de façon quasi certaine par résonance magnétique nucléaire (Essiz, 1979) et avec $n = 4$ une forte présomption existait. Le fait que pour $n = 5$, la jonction *cis* soit établie sans ambiguïté par ce travail, conforte les résultats précédents. En effet il est très improbable que les condensations aryniques qui permettent les synthèses de ces produits conduisent à une jonction différente pour $n < 5$ alors que la tension des cycles est plus forte que pour $n = 5$.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- ESSIZ, M. (1979). Thèse de Doctorat ès Sciences. Univ. de Nancy.
- ESSIZ, M., GUILLAUMET, G. & CAUBÈRE, P. (1979). *Tetrahedron*, **35**, 1167–1171.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- 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*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1943–1945

The Twin-Chair Conformation of Bicyclo[3.3.1]nonane: X-ray Diffraction Study of 2,6-Dichloro-9 λ^6 -thiabicyclo[3.3.1]nonane 9,9-Dioxide

BY PETER H. MCCABE AND GEORGE A. SIM

Chemistry Department, The University, Glasgow G12 8QQ, Scotland

(Received 10 February 1981; accepted 13 April 1981)

Abstract. $C_8H_{12}Cl_2O_2S$, monoclinic, $C2/c$, $a = 11.543$ (4), $b = 9.342$ (5), $c = 19.754$ (4) Å, $\beta = 103.36$ (3)°, $U = 2073$ Å³, $Z = 8$, $D_c = 1.56$ Mg m⁻³, $F(000) = 1008$, $\mu(Mo K\alpha) = 7.1$ mm⁻¹, $R = 0.045$ for 1863 reflections. The molecule has a twin-chair conformation with a C(3)···C(7) transannular separation of 3.120 (4) Å. The chloro substituents at positions 2 and 6 cause a notable skewing of the rings.

Introduction. X-ray diffraction studies of bicyclo[3.3.1]nonane derivatives have shown that the twin-chair conformer is characterized by a C(3)···C(7) separation of *ca* 3.1 Å and that the H···H 3,7 separation is shorter than 2 Å, though the actual value is not yet known with precision (Bovill, Cox, Flitman, Guy, Hardy, McCabe, Macdonald, Sim & White, 1979; Sim, 1979). Calculations of the H···H 3,7