

Fig. 2. Some Newman projections. Torsion angles in °; e.s.d.'s are in the range 0.0–0.1°.

the presence of the double bond C(2)=C(3) which necessarily restricts the side-chain conformation. In the C(4)–C(5) bond, C(6) is +synclinal to C(3) and –antiperiplanar to C(41). The conformation about the C(5)–C(6) bond is such that for the two acetoxy groups, O(61) is –synclinal to O(51) and C(7) +antiperiplanar to C(4). A situation with inverted torsions is found around C(7)–C(8), with O(81) +synclinal to O(71) and C(9) –antiperiplanar to C(6). Along C(6)–C(7), O(71) is –antiperiplanar to O(61) and C(8) –antiperiplanar to C(5). In the last confor-

mational situation C(7) adopts a –synclinal orientation to O(91), and O(91) is +antiperiplanar to O(81). Thus, the configurations around the chiral centres C(8), C(7), C(6), C(5) and C(4) are *R*, *S*, *R*, *S* and *S*, respectively, in accordance with the *D-glycero-L-gluco* constitution.

The molecule has an intramolecular hydrogen bond between the N and O atoms of the amino and carbonyl groups respectively. The N(21)···O(32) distance is 2.60 (1) Å. This confirms the chelate structure previously observed by IR spectroscopy (Gómez-Sánchez *et al.*, 1980). The packing of the molecules is governed by normal van der Waals contacts.

The authors are grateful to Professor A. Gómez-Sánchez for suggesting the study and supplying the crystal and Professor A. Conde for helpful discussions. They also thank Dr E. Gutierrez Puebla (Inorganic Department, Facultad de Química, Universidad Complutense, Madrid) for collecting data.

The present work is a part of a wider research project supported by the Government through the 'Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica'.

References

- GÓMEZ-SÁNCHEZ, A., MANCERA, M., ROSADO, F. & BELLANATO, J. (1980). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, pp. 1199–1205.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 72–78. Birmingham: Kynoch Press.
 KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **24**, 521–523.
 MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERQ, J. P. (1977). *MULTAN 77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. of York, England, and Louvain-la-Neuve, Belgium.
 STEWART, J. M., KUNDELL, F. A. & BALDWIN, J. C. (1970). The XRAY system. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 VEGA, R., LÓPEZ-CASTRO, A. & MÁRQUEZ, R. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1092–1095.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 466–470

Structure des Formes Racémique et Optiquement Active du Radical *N*-Oxyle-*exo*: Diméthyl-4',4' Trinor-8,9,10 Spiro[bornane-2:2'-[oxazolidine-1,3]] Oxyle-3', C₁₁H₁₈NO₂

PAR DENISE BORDEAUX, GENEVIÈVE GAGNAIRE ET JEANINE LAJZÉROWICZ

Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Laboratoire de Spectrométrie Physique, Boîte Postale n° 68,
 38402 Saint-Martin-d'Hères CEDEX, France

(Reçu le 23 mars 1982, accepté le 28 octobre 1982)

Abstract. *M_r* = 196.26. racemic form: monoclinic, $\beta = 98.22 (2)^\circ$, $Z = 4$, $V = 1047.9 \text{ \AA}^3$, $D_x = 1.243 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.5418 \text{ \AA}$, $\mu =$

0.346 mm⁻¹, $F(000) = 420$, $T = 221$ K. Final $R = 0.056$ for 1297 independent reflections. Enantiomeric form: monoclinic, $P2_1$, $a = 8.793$ (3), $b = 10.402$ (4), $c = 6.025$ (3) Å, $\beta = 96.72$ (2)°, $Z = 2$, $V = 547.2$ Å³, $D_x = 1.191$ Mg m⁻³, λ (Cu $K\alpha$) = 1.5418 Å, $\mu = 0.332$ mm⁻¹, $F(000) = 210$, $T = 291$ K. Final $R = 0.057$ for 725 independent reflections. The oxazolidine ring is in a half-chair form with the $\xi >$ N—O group slightly pyramidal and the bicyclo[2.2.1]heptane skeleton slightly distorted compared to the 8,9,10-trinorbornane molecule. As suggested by the cell dimensions and the space group, similar homochiral molecular planes in the enantiomeric and racemic forms have been found.

Introduction. Au dérivé bicyclo[2.2.1]heptanique cité dans le titre, de formule brute C₁₁H₁₈NO₂, correspondent deux épimères: l'un que nous appellerons par la suite $A(R)$ formé des deux énantiomères appelés $A(E)$ [(1*R*,2*R*,4*S*)-(–) et (1*S*,2*S*,4*R*)-(+)] à azote *endo*, l'autre $B(R)$ formé des deux énantiomères appelés $B(E)$ [(1*R*,2*S*,4*S*)-(–) et (1*S*,2*R*,4*R*)-(+)] à azote *exo*. Une projection des molécules A et B est donnée Fig. 1. Ces composés sont des radicaux libres nitroxydes oxazolidines très utilisés comme marqueurs de spin en biologie (McConnell & McFarland, 1970). Nous sommes intéressés par les modes de cristallisation de ces épimères et surtout par l'existence de solutions solides présentant des démixtions intéressantes.

Dans cette publication, nous décrivons la structure de $B(R)$ qui cristallise sous forme de racémate et de $B(E)$ de configuration (1*R*,2*S*,4*S*)-(–). Tout d'abord, nous donnerons le procédé utilisé pour la séparation des épimères $A(R)$ et $B(R)$, et pour leur dédoublement. Il faut signaler que le problème s'est trouvé compliqué par l'existence d'une épimérisation à l'état solide ou en solution, sous certaines conditions: formation d'un mélange $A(R)/B(R)$ à partir des deux épimères séparés.

Signalons que nous avons précédemment déterminé la structure de A qui cristallise à l'ambiante, sous forme de conglomérat (Moutin, Rassat, Bordeaux & Lajzerowicz-Bonneteau, 1976).

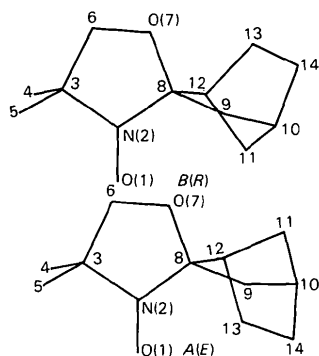


Fig. 1. Projections des molécules $B(R)$ et $A(E)$ sur le plan C(3)—N(2)—C(8) avec la numérotation des atomes.

Partie expérimentale. En appliquant les techniques générales de synthèse des radicaux nitroxydes oxazolidines décrites par Keana, Keana & Beetham (1967), nous obtenons, à partir de la trinor-8,9,10 bornanone-2, un mélange des amines correspondant aux épimères $A(R)/B(R)$ qui, par oxydation avec l'acide *m*-chloroperbenzoïque (MPCA) conduisent au mélange des nitroxydes $A(R)$ et $B(R)$ (Moutin *et al.*, 1976).

Contrairement, à ce qui avait été dit dans l'article précédemment cité, la fraction (p.f. = 325 K) signalée correspond à un mélange $A(R)/B(R)$ et non pas à l'épimère $B(R)$ pur (p.f. = 298 K). Ceci est dû aux difficultés de séparation des deux épimères qui peuvent cristalliser sous forme de solutions solides et se transformer l'un en l'autre si l'on ne prend pas de précautions spéciales.

Nous avons pu résoudre le problème en utilisant la chromatographie sous pression (HPLC) [colonne de silice 'Radial-pack', éluant hexane + acétate d'éthyle (96:4), débit 2 ml min⁻¹, $p = 200$ p.s.i. (1.4 MPa)]. L'épimère $B(R)$ pur a été ainsi séparé et caractérisé (fraction p.f. = 298 K). Nous avons aussi essayé la technique de chromatographie sur colonne d'alumine neutre, activité III (éluant, pentane), mais elle ne permet pas le contrôle simultané des différentes fractions et les rendements en épimères A et B purs sont faibles, la majorité des fractions étant un mélange A/B en proportions variables, riches en A pour les premières, en B pour les dernières.

A partir du trinor-8,9,10 bornanol-2-*exo* commercial (97%), en utilisant une méthode classique de recristallisation de diastéréoisomères décrite par Irwin & Bryan Jones (1976), nous obtenons le (1*R*, 2*R*,4*S*)-(+)—trinor-8,9,10 bornanol-2-*exo*, $[\alpha]_{589}^{20.0^\circ\text{C}} = +3,04^\circ$ (CHCl₃, $c = 3,13$ g dm⁻³).

Par une méthode d'oxydation non racémisante [bioxyde de manganèse dans le chlorure de méthylène selon Mislow & Berger (1962) (rendement 90%)] nous synthétisons la (1*R*,4*S*)-(–)—trinor-8,9,10 bornanone-2, $[\alpha]_{589}^{20.0^\circ\text{C}} = -30^\circ$ (CHCl₃, $c = 1,1$ g dm⁻³), $\Delta\epsilon(305 \text{ nm}) = 0,58$ (isooctane, $c = 7,5$ g dm⁻³). Par un procédé de dosage utilisant la RMN ¹³C mis au point sur des diastéréoisomères du norcamphre (trinor-8,9,10 bornanone-2) (Bordeaux & Gagnaire, 1982) la pureté optique du produit est évaluée à 96%.

A partir de 112 mg de (1*R*,4*S*)-(–)—trinor-8,9,10 bornanone-2 et de 160 mg d'amino-2 méthyl-2 propanol dans 10 ml de benzène en présence de 10 mg d'acide *p*-toluènesulfonique, on obtient, après chauffage azéotropique (48 h) et extraction à l'éther, 60 mg de produit huileux. L'oxydation du mélange des amines diastéréoisomères (avec MPCA) conduit à 65 mg de produit radicalaire jaune (TLC sur plaque de gel de silice PF₂₅₄ éluee au pentane—oxyde d'éthyle 90:10: deux taches $R_f = 0,74$ et $R_f = 0,81$), mélange d'isomères (1*R*,2*R*,4*S*)-(–)— $A(E)$ et (1*R*,2*S*,4*S*)-(–)— $B(E)$ dans les proportions 65:35 (dosage par HPLC et

séparation par chromatographie sur colonne comme décrit précédemment pour le mélange racémique). On obtient: 10,9 mg de *A(E)*, p.f. = 366 K (microcalorimètre Perkin-Elmer DSC2), $[\alpha]_{589}^{20^\circ\text{C}} = -4^\circ$ (pentane, $c = 1 \text{ g dm}^{-3}$), $\Delta\varepsilon(435 \text{ nm}) = +0,014$ (pentane, $c = 5 \text{ g dm}^{-3}$); 10,8 mg de *B(E)*, p.f. = 325,5 K (microcalorimétrie), $[\alpha]_{589}^{20^\circ\text{C}} = -38,5^\circ$ (pentane, $c = 2,9 \text{ g dm}^{-3}$), $\Delta\varepsilon(434 \text{ nm}) = -0,13$ (pentane, $c = 5 \text{ g dm}^{-3}$); 27 mg de mélange *A(E)/B(E)*.

Monocristaux obtenus par sublimation en tube scellé sous vide à 277 K; mesures d'intensité faites sur le diffractomètre quatre cercles Siemens de l'Institut Laue-Langevin de Grenoble (Cu $K\alpha$) sur un monocristal de dimensions 0,5 × 0,5 × 0,4 mm à 221 K pour *B(R)* car il fond à 298 K, sur un monocristal de dimensions 0,4 × 0,3 × 0,2 mm à 291 K pour *B(E)*; les deux monocristaux ont été mis en tube scellé; $2\theta_{\text{max}} = 110^\circ$ (*hkl* et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) pour *B(R)* et *B(E)*; réflexions pour contrôle d'intensité: 144, 322, 260 (variation 5% max.) pour *B(R)* [351, 242, 300 (7% max.) pour *B(E)*]. Les intensités de 1493 réflexions indépendantes ont été collectées (1609 mesurées), 1297 d'entre elles ont été retenues pour l'affinement avec $I > 2,8\sigma(I)$ pour *B(R)*; 892 collectées (940 mesurées), 725 utilisées pour *B(E)*.

Le mélange racémique *B(R)*, groupe d'espace $P2_1/c$, cristallise donc sous forme de racémate, composé d'addition des deux antipodes. La maille du racémate est une maille multiple de celle de l'énantiomère ($a_R \simeq a_E$, $b_R \simeq b_E$, $c_R \simeq 2c_E$, $\beta_R \simeq \beta_E$); cette analogie relativement fréquente entre racémate et énantiomère (Benedetti, Corradini & Pedone, 1972; Chion & Lajzerowicz, 1975) va se traduire par une analogie des structures.

Les structures ont été déterminées à l'aide des méthodes directes de multiresolution en utilisant le programme *MULTAN 80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980); les modèles ont été affinés à l'aide du programme

ORXFLS3 (Busing & Levy, 1962) dans les conditions suivantes: paramètres de position et facteurs de température anisotropes variables pour les atomes lourds, paramètres de position calculés et non affinés pour les hydrogènes (facteurs de température isotropes égaux à ceux des carbones auxquels ils sont liés); $R(F) = 0,054$, $R_w = 0,056$, $S = 0,83$ pour *B(R)* et $R(F) = 0,061$, $R_w = 0,057$, $S = 1,17$ pour *B(E)*.* Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Nous n'avons pas essayé de rechercher la configuration absolue du *B(E)* par des méthodes radiocristallographiques, les différences d'intensités $I(hkl)$ et $I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ étant trop faibles (<1%) du fait de la formule chimique des composés étudiés. Par contre, cette configuration est connue au cours de la synthèse asymétrique (en se reportant à la configuration absolue de la trinar-8,9,10 bornanone-2 utilisée, établie par corrélations (Berson, Walia, Remanick, Suzuki, Reynolds-Warnhoff & Willner, 1961).

Discussion. La numérotation choisie pour désigner les atomes de l'unité asymétrique est précisée sur la Fig. 1.

Les coordonnées cristallographiques des atomes lourds (avec les B_{eq}) pour *B(R)* et *B(E)* sont données dans le Tableau 1. Le Tableau 2 donne les distances et les angles de liaison entre atomes.

Les Figs. 2 et 3 représentent les projections des structures pour le racémate et pour l'énantiomère sur le plan *ac*.

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes, des coordonnées cristallographiques des atomes d'hydrogène non affinés, Tableau 3 et Fig. 4 ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38294: 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.

Tableau 1. Coordonnées cristallographiques ($\times 10^4$) et valeurs de B_{eq} (\AA^2) pour les molécules *B(R)* et *B(E)*

Les écarts-type sont entre parenthèses. $B_{\text{eq}} = 8\pi^2(U_{11}U_{22}U_{33})^{1/3}$ où U_{11} , U_{22} , U_{33} sont les longueurs des axes principaux de l'ellipsoïde d'agitation thermique. [Les atomes se correspondent sur une même ligne pour *B(R)* et *B(E)*.]

	Molécule <i>B(R)</i>				Molécule <i>B(E)</i>			
	x	y	z	B_{eq}	x	y	z	B_{eq}
O(1)	4478 (3)	2654 (2)	1200 (2)	3,6	9494 (6)	-552 (8)	7392 (10)	5,6
N(2)	3723 (3)	1790 (2)	1633 (2)	2,8	8759 (6)	414 (8)	8011 (10)	4,5
C(3)	4493 (3)	761 (3)	2364 (3)	2,8	9500 (8)	1534 (9)	9189 (12)	4,4
C(4)	5461 (4)	-48 (4)	1651 (3)	3,7	10510 (9)	2214 (10)	7654 (14)	6,3
C(5)	5489 (4)	1303 (4)	3418 (3)	3,7	10439 (10)	1083 (10)	11381 (14)	6,1
C(6)	3027 (4)	76 (3)	2633 (3)	3,3	8073 (8)	2261 (10)	9649 (15)	4,5
O(7)	1861 (2)	287 (2)	1648 (2)	3,0	6941 (6)	1933 (8)	7877 (11)	5,6
C(8)	2003 (4)	1568 (3)	1323 (3)	2,6	7083 (8)	585	7434 (13)	4,3
C(9)	1412 (4)	1788 (3)	46 (3)	3,1	6540 (8)	258 (10)	4996 (12)	5,3
C(10)	140 (4)	2823 (3)	67 (3)	3,2	5266 (9)	-724 (10)	5225 (13)	5,4
C(11)	876 (4)	3638 (3)	1092 (3)	3,5	5952 (9)	-1463 (10)	7305 (15)	5,6
C(12)	1033 (4)	2521 (3)	1929 (3)	2,9	6136 (8)	-286 (10)	8799 (11)	4,7
C(13)	-665 (4)	2010 (4)	1808 (3)	3,5	4480 (8)	244 (12)	8575 (14)	6,3
C(14)	-1290 (4)	2230 (4)	524 (3)	3,6	3888 (9)	-36 (11)	6125 (15)	6,0

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) entre atomes des molécules $B(R)$ et $B(E)$, hydrogènes exclus

Les écarts-type sont entre parenthèses. [Liaisons et angles se correspondent sur une même ligne pour $B(R)$ et $B(E)$.]

	$B(R)$	$B(E)$
O(1)—N(2)	1,268 (3)	1,274 (7)
N(2)—C(3)	1,482 (4)	1,476 (8)
C(3)—C(4)	1,527 (5)	1,528 (10)
C(3)—C(5)	1,521 (5)	1,546 (10)
C(3)—C(6)	1,521 (4)	1,518 (9)
C(6)—O(7)	1,444 (4)	1,413 (9)
O(7)—C(8)	1,413 (4)	1,435 (9)
C(8)—N(2)	1,486 (4)	1,484 (8)
C(8)—C(9)	1,546 (4)	1,528 (10)
C(8)—C(12)	1,544 (4)	1,533 (10)
C(9)—C(10)	1,544 (4)	1,534 (11)
C(10)—C(11)	1,549 (5)	1,533 (11)
C(11)—C(12)	1,533 (5)	1,517 (10)
C(12)—C(13)	1,539 (5)	1,548 (10)
C(13)—C(14)	1,559 (5)	1,535 (11)
C(14)—C(10)	1,541 (5)	1,534 (11)
O(1)—N(2)—C(3)	123,5 (2)	123,6 (5)
N(2)—C(3)—C(6)	99,1 (2)	98,8 (5)
N(2)—C(3)—C(5)	108,3 (2)	109,2 (6)
N(2)—C(3)—C(4)	111,0 (3)	109,4 (6)
C(3)—C(6)—O(7)	104,7 (3)	105,4 (6)
C(3)—N(2)—C(8)	111,9 (2)	112,9 (5)
C(4)—C(3)—C(5)	112,3 (3)	111,6 (6)
C(4)—C(3)—C(6)	112,5 (3)	115,6 (6)
C(5)—C(3)—C(6)	112,8 (3)	111,4 (6)
C(6)—O(7)—C(8)	106,9 (2)	107,9 (6)
O(7)—C(8)—N(2)	101,7 (2)	100,3 (5)
O(7)—C(8)—C(12)	114,9 (2)	114,4 (6)
O(7)—C(8)—C(9)	112,4 (2)	111,8 (6)
C(8)—C(9)—C(10)	102,9 (2)	102,2 (6)
C(8)—C(12)—C(13)	107,1 (3)	107,8 (6)
C(8)—C(12)—C(11)	101,5 (2)	100,7 (6)
C(8)—N(2)—O(1)	123,9 (2)	123,3 (5)
N(2)—C(8)—C(12)	111,3 (2)	112,9 (6)
N(2)—C(8)—C(9)	113,2 (2)	112,8 (6)
C(9)—C(10)—C(11)	101,2 (3)	100,7 (6)
C(9)—C(10)—C(14)	108,6 (3)	109,3 (7)
C(10)—C(11)—C(12)	94,2 (3)	94,8 (6)
C(11)—C(10)—C(14)	101,7 (3)	101,7 (7)
C(10)—C(14)—C(13)	103,0 (3)	103,4 (6)
C(11)—C(12)—C(13)	102,3 (3)	101,7 (6)
C(12)—C(13)—C(14)	103,1 (3)	103,0 (7)
C(12)—C(8)—C(9)	103,7 (2)	104,8 (6)

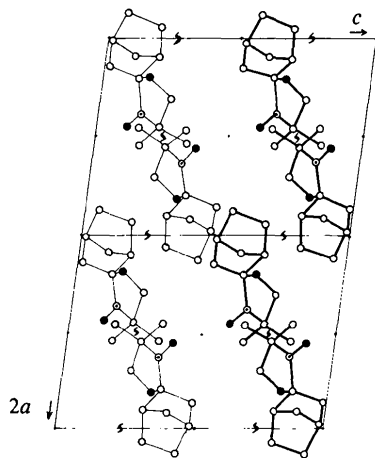


Fig. 2. Projection de la structure de $B(R)$ sur le plan ac . Les molécules 'en trait fort' correspondent à des molécules de même chiralité. ○ Carbone. ○ Azote. ● Oxygène.

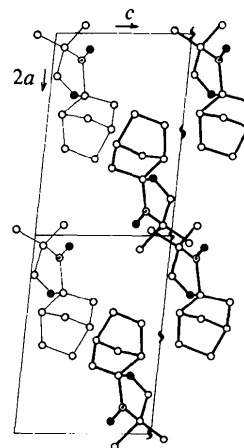


Fig. 3. Projection de la structure de $B(E)$ sur le plan ac . Les molécules sont toutes de même chiralité, le feuillet moléculaire 'en trait fort' est semblable au précédent (Fig. 2). ○ Carbone. ○ Azote. ● Oxygène.

Les modèles moléculaires trouvés pour $B(R)$ et $B(E)$ sont identiques: le squelette bicycloheptanique n'est pratiquement pas déformé. Les valeurs des angles dièdres du bicyclo[2.2.1]heptane sont reportées dans le Tableau 3* et comparées à celles des angles trouvés pour A racémique (Moutin *et al.*, 1976) et pour le trinor-8,9,10 bornane (Altona & Sundaralingam, 1970). Les valeurs des angles dièdres conformationnels du cycle oxazolidine sont données Fig. 4:* on conclut à une conformation demi-chaise. Ce résultat est identique à celui trouvé par Gleason (1973), sur le tétraméthyl-4,4,4',4' dispiro[[oxazolidine-1,3]-2:1'-cyclohexane-4':2''-[oxazolidine-1,3]] dioxyle-3,3''. Le cycle plan trouvé pour le diméthyl-4',4' spiro[cyclohexane-1:2'-[oxazolidine-1,3]] oxyle-3' par Bordeaux & Lajzerowicz-Bonneteau (1974) est en réalité demi-chaise: une chiralité de conformation entraîne l'existence de deux énantiomères, le mélange racémique cristallise sous forme d'une solution solide (sur un site on trouve, de façon aléatoire, soit une molécule droite, soit une molécule gauche).

Comme on pouvait le prévoir par la comparaison des paramètres de maille et des groupes d'espace on retrouve des analogies dans l'enchaînement des molécules de $B(R)$ et de $B(E)$. Les projections des molécules sur les plans ac (Figs. 2 et 3) sont très voisines. Les axes hélicoïdaux parallèles à b et les translations a et b engendrent des feuillets moléculaires homochiraux tout à fait semblables pour $B(R)$ et $B(E)$; ces feuillets s'enchaînent simplement par translation c dans l'énantiomère alors que dans le racémate deux feuillets se déduisent par centre de symétrie, donc de chiralité différente, s'alternent le long de c .

* Voir la note précédente.

Le groupement $\text{C} > \text{NO}$ est légèrement pyramidal: l'angle du NO avec le plan $\text{C} > \text{N}$ vaut 7,6° pour $B(R)$ et 4,5° pour $B(E)$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans d'autres cycles oxazolidiniques (7,2° pour A) et dans certains nitroxydes pyrrolidiniques (Chion & Lajzërowicz, 1975; Chion, Lajzërowicz, Bordeaux, Collet & Jacques, 1978). Les longueurs de liaison N–O de 1,27 Å sont également classiques.

La cristallisation des mélanges racémiques des épimères $A(R)$ et $B(R)$ est très différente: l'un cristallise sous forme de conglomerat, l'autre sous forme de racémate. Nous étudions actuellement les structures des mélanges $A(R)$ et $B(R)$ qui cristallisent dans certaines conditions et dans une large gamme de concentration $A(R)_x B(R)_{1-x}$ sous forme de solution solide; une démixtion entre énantiomères est observée au cours du temps (étude en cours).

Nous tenons à remercier M Cadet du Laboratoire de Radiobiologie du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, qui a apporté ses compétences et qui a participé au travail d'identification et de séparation par HPLC, M Commandeur, du Laboratoire de Spectrométrie Physique, qui a synthétisé l'épimère $B(R)$, et M D'Assenza, du Laboratoire de Spectrométrie Physique, qui a participé aux mesures sur le diffractomètre Siemens de l'Institut Laue–Langevin de Grenoble.

Acta Cryst. (1983). C39, 470–473

Structures of Two Isomeric Azines of 3-Acetyl-4-(2-chlorophenyl)-4-hydroxy-2-methoxycrotonic Acid Lactone, C₂₆H₂₂Cl₂N₂O₆

BY TOSHIMASA ISHIDA, MASATOSHI INOUE, KEIKO NASU AND TAKUSHI KURIHARA

Osaka College of Pharmacy, 2-10-65 Kawai, Matsubara, Osaka 580, Japan

(Received 28 September 1982; accepted 18 November 1982)

Abstract. $M_r = 529.37$. Isomer (I): orthorhombic, $Pbcn$, $a = 20.132$ (4), $b = 6.162$ (1), $c = 19.954$ (3) Å, $V = 2475$ (2) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.414$ (1), $D_x = 1.421$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 2.76$ mm⁻¹, $T = 293$ K. Isomer (II): orthorhombic, $Pbca$, $a = 18.911$ (5), $b = 17.245$ (3), $c = 15.463$ (4) Å, $V = 5043$ (2) Å³, $Z = 8$, $D_m = 1.400$ (1), $D_x = 1.394$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 2.76$ mm⁻¹, $T = 293$ K. The block-diagonal least-squares refinements for isomers (I) and (II) converged to $R = 0.072$ and 0.075 for 1834 and 4291 unique reflections, respectively. The stereochemical difference for isomers

0108-2701/83/040470-04\$01.50

Références

- ALTONA, C. & SUNDARALINGAM, M. (1970). *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1995–1999.
- BENEDETTI, E., CORRADINI, P. & PEDONE, C. (1972). *J. Phys. Chem.* **76**(5), 790–797.
- BERSON, J. A., WALIA, J. S., REMANICK, A., SUZUKI, S., REYNOLDS-WARNHOFF, P. & WILLNER, D. (1961). *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3986–3997.
- BORDEAUX, D. & GAGNAIRE, G. (1982). *Tetrahedron Lett.* **23**, 3353–3356.
- BORDEAUX, D. & LAJZËROWICZ-BONNETEAU, J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2130–2132.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). ORXFLS3. Report ORNL-TM-271. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CHION, B. & LAJZËROWICZ, J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1430–1435.
- CHION, B., LAJZËROWICZ, J., BORDEAUX, D., COLLET, A. & JACQUES, J. (1978). *J. Phys. Chem.* **82**, 2682–2688.
- GLEASON, W. B. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2959–2960.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- IRWIN, A. J. & BRYAN JONES, J. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8476–8482.
- KEANA, J. F., KEANA, S. B. & BEETHAM, D. (1967). *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3055–3056.
- MCCONNELL, H. M. & MCFARLAND, B. G. (1970). *Q. Rev. Biophys.* **3**, 91–136.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN 80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- MISLOW, K. & BERGER, J. G. (1962). *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1956–1961.
- MOUTIN, M., RASSAT, A., BORDEAUX, D. & LAJZËROWICZ-BONNETEAU, J. (1976). *J. Mol. Struct.* **31**, 275–282.

(I) and (II) primarily involves the =N–N= bond; the conformation of the –C=N–N=C– bond is completely *trans* planar for isomer (I), and –anticlinal for isomer (II). This twisted bonding of isomer (II) is structurally more stable than the planar one of isomer (I), as shown by the results of energy calculations and thermal analyses.

Introduction. As is shown below, we recently reported that the reaction of 3-acetyl-4-(2-chlorophenyl)-4-hydroxy-2-methoxycrotonic acid lactone (1) with hydrazine dihydrochloride (2) gave two kinds of azines (3)

© 1983 International Union of Crystallography