

Fig. 2. Crystal structure projected along [001].

that parallel-imbriated molecular packing is achieved, which is generally considered to be a prerequisite for a compound to form a nematic phase. It allows a

transformation into the liquid-crystalline phase without drastic changes in the orientation and arrangement of the molecules by melting. All non-H intermolecular distances are greater than the sum of the van der Waals radii.

The authors thank Mrs H. Schrauber (Academy of Science of GDR, Berlin) for drawing the *PLUTO* plots and Professor H. Zschke (University of Halle) for supplying a sample of the compound.

References

- BAUMEISTER, U., HARTUNG, H., GDANIEC, M. & JASKÓLSKI, M. (1981). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **69**, 119–130.
- BAUMEISTER, U., HARTUNG, H. & JASKÓLSKI, M. (1982). *Cryst. Res. Technol.* **17**, 153–160.
- BIRNER, P., KUGLER, S., SIMON, K. & NÁRAY-SZABÓ, G. (1982). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **80**, 11–17.
- JASKÓLSKI, M. (1980). *PRARA*. Syntax tape reading program. Univ. of Poznań, Poland.
- JASKÓLSKI, M. (1981). *GEOME*. Program to calculate geometrical features of molecules. Univ. of Poznań, Poland.
- MOTHERWELL, S. (1978). *PLUTO*. A program for plotting molecular and crystal structures. Univ. of Cambridge, England.
- SASVÁRI, K., SIMON, K. & PÁRKÁNYI, L. (1975). Summer School on Crystallographic Computing, Prague. Published as *Crystallographic Computing Techniques* (1976), edited by F. R. AHMED, pp. 176–185. Copenhagen: Munksgaard.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 750–753

Méthyl-4 Diphényl-2,3 Hexahydro-1,3,3a,4,5,9b Naphto[1,2-c]pyrroleticarboxylate-1,1,3a Triméthylrique et Méthyl-5 Diphényl-2,3 Hexahydro-1,3,3a,4,5,9b Naphto[1,2-c]pyrroleticarboxylate-1,1,3a Triméthylrique, $C_{31}H_{31}NO_6$: Deux Pyrrolidines Obtenues par Cycloaddition Dipolaire-1,3

PAR LOÏC TOUPET ET JEAN-CLAUDE MESSAGER

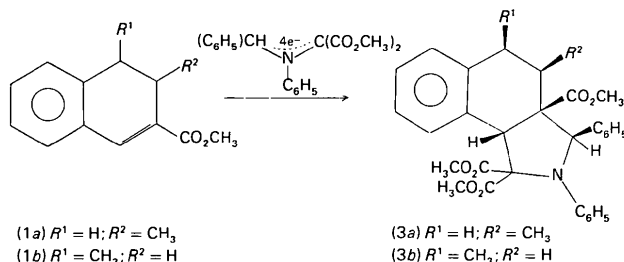
Groupe de Physique Cristalline, ERA au CNRS n° 070015, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 25 mai 1982, accepté le 3 février 1983)

Abstract. 4-Methyl compound: $M_r = 514$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 9.123$ (3), $b = 20.264$ (4), $c = 14.625$ (3) Å, $\beta = 94.22$ (3)°, $Z = 4$, $D_x = 1.26$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.0947$ mm⁻¹, $R_w = 0.052$ for 3497 reflections, $T = 293$ K, $F(000) = 1088$. 5-Methyl compound: $M_r = 514$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 10.142$ (3), $b =$

19.631 (2), $c = 13.226$ (4) Å, $\beta = 107.31$ (4)°, $Z = 4$, $D_x = 1.36$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.1015$ mm⁻¹, $R_w = 0.046$ for 3045 reflections, $T = 293$ K, $F(000) = 1088$. To discuss the diastereoselectivity of the cycloaddition reaction, the X-ray analysis of these two compounds was necessary.

Introduction. Les deux composés (3) étudiés ont été obtenus par réaction de cycloaddition entre des dihydronaphtalènes monoactivés (1) et l'ylure d'azométhane (2) (Vebrel, Cerutti & Carrié, 1979; Vebrel & Carrié, 1982).



Cette réaction conduit à des dérivés dont la conformation est différente. L'étude générale de la diastéréospécificité de ce type de cycloaddition (mode d'approche des réactifs) nécessite la connaissance détaillée de la stéréochimie de ces composés. Les techniques de la RMN (250 MHz et effet Overhauser) ne permettant pas de trancher d'une façon univoque, l'étude aux rayons X s'est avérée nécessaire.

Partie expérimentale. Cristallisation à partir de solution méthanol. Cristaux utilisés: prismes [0,15 × 0,10 × 0,20 (3a), 0,15 × 0,15 × 0,20 (3b) mm]. Mailles affinées à partir de 25 réflexions, diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius (Centre de Diffractométrie de l'Université de Rennes), Mo $K\alpha$, monochromateur graphite. Les mesures ont été faites jusqu'à $\theta = 30^\circ$. [$h = -12-12$, $k = 0-28$, $l = 0-20$ (3a); $h = -14-14$, $k = 0-27$, $l = 0-18$ (3b); largeur de balayage = 1°] et ont fourni 3497 (3a) et 3045 (3b) réflexions avec

$F_o > 0,01 \sigma(F_o^2)$ [des totaux de 8047 (3a) et 7358 (3b)] qui ont été conservées pour la résolution et l'affinement de la structure. $R_{\text{int}} = 0,018$ (3a) et 0,021 (3b). Réflexions de référence et variation d'intensité: 120, 023, 221, $\pm 2\%$ (3a); 080, 450, 106, $\pm 3\%$ (3b). Structures résolues par méthodes directes et affinées sur DIGITAL PDP 11/60, programmes SDP Enraf-Nonius (Frenz, 1978). Dans les deux cas le meilleur set du programme MULTAN a permis de déterminer la structure de départ; les atomes d'hydrogène ont été placés à partir d'une série de différence et affectés d'un coefficient d'agent thermique isotrope identique à celui de l'atome lourd porteur. La structure du composé (3a) a été affinée jusqu'à une valeur de $R_w = 0,052$ ($R = 0,052$) et celle de (3b) jusqu'à $R_w = 0,046$ ($R = 0,051$) selon le schéma de pondération: $w = 1/\sigma(F_o^2) = 4F_o^2/\sigma(F_o^2)^2$; $\sigma(F_o^2) = |\sigma(I_{\text{raw}})^2 + (cI_{\text{raw}})^2|^{1/2}$ Lp, $c = 0,04$; fonction minimisée $\sum w(\Delta F)^2$. La moyenne des variations des paramètres non-hydrogène affinés était 0,05 σ (3a) et 0,06 σ (3b), les extréma de densité électronique résiduelle variaient entre 0,114 et 0,223 (3a) et 0,151 et 0,324 e \AA^{-3} (3b). Facteurs de diffusion atomique de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Discussion. Les paramètres de position et les B_{eq} sont portés dans le Tableau 1.* Les Figs. 1 et 2 donnent les longueurs des liaisons des molécules (3a) et (3b).

* Les listes des facteurs de structure, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des angles des liaisons sont déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38350: 33 pp.). Il peut en être obtenu des copies à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CHI 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Paramètres atomiques: coordonnées et B_{eq} (\AA^2) des composés (3a) et (3b) avec écarts-type

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j \quad (\text{Willis \& Pryor, 1975}).$$

	Composé 3(a)			B_{eq}	Composé 3(b)			B_{eq}
	x	y	z		x	y	z	
C(1)	0,2721 (2)	0,2382 (1)	0,8946 (1)	2,49 (4)	0,4342 (2)	0,0796 (1)	0,2624 (1)	2,80 (3)
C(2)	0,1121 (2)	0,2371 (1)	0,8468 (1)	2,41 (4)	0,2995 (2)	0,0380 (1)	0,2685 (1)	2,78 (3)
C(3)	0,0805 (2)	0,2954 (1)	0,7679 (1)	2,43 (4)	0,1668 (2)	0,0848 (1)	0,2723 (1)	2,70 (3)
C(4)	0,1976 (2)	0,3492 (1)	0,8156 (1)	2,71 (4)	0,2159 (2)	0,1362 (1)	0,1988 (1)	2,70 (3)
C(5)	0,1460 (2)	0,4021 (1)	0,8799 (2)	4,43 (4)	0,1288 (2)	0,1239 (1)	0,1062 (1)	3,18 (4)
C(6)	0,1454 (2)	0,4360 (1)	1,0480 (2)	2,89 (6)	-0,1082 (2)	0,1148 (1)	0,0325 (1)	5,54 (5)
C(7)	0,2337 (2)	0,3805 (1)	0,7208 (2)	5,69 (5)	0,1867 (2)	0,2077 (1)	0,2294 (1)	2,90 (3)
C(8)	0,2296 (3)	0,4733 (1)	0,6125 (2)	2,84 (7)	0,2570 (3)	0,2888 (1)	0,3382 (2)	5,80 (6)
C(9)	0,0432 (2)	0,2483 (1)	0,9334 (1)	3,42 (5)	0,3186 (2)	0,0128 (1)	0,3891 (1)	3,44 (4)
C(10)	-0,1115 (2)	0,2596 (1)	0,8919 (2)	3,18 (5)	0,3231 (2)	0,0712 (1)	0,4554 (1)	3,70 (4)
C(11)	-0,1519 (2)	0,3064 (1)	0,7977 (2)	2,81 (5)	0,1863 (2)	0,1123 (1)	0,4428 (1)	3,26 (4)
C(12)	-0,0647 (2)	0,3206 (1)	0,7382 (2)	3,68 (5)	0,1093 (2)	0,1160 (1)	0,3572 (1)	2,80 (3)
C(13)	-0,1140 (2)	0,3589 (1)	0,6469 (2)	4,75 (5)	-0,0240 (2)	0,1490 (1)	0,3488 (1)	3,47 (4)
C(14)	-0,2463 (2)	0,3834 (1)	0,6163 (2)	5,07 (6)	-0,0778 (2)	0,1818 (1)	0,4221 (1)	4,29 (4)
C(15)	-0,3300 (2)	0,3710 (1)	0,6777 (2)	4,43 (7)	0,0018 (2)	0,1811 (1)	0,5056 (1)	4,61 (4)
C(16)	-0,2838 (2)	0,3330 (1)	0,7664 (2)	4,74 (6)	0,1308 (2)	0,1461 (1)	0,5163 (1)	4,12 (4)
C(17)	-0,1959 (2)	0,1948 (1)	0,8664 (2)	2,75 (6)	0,1974 (2)	-0,0352 (1)	0,4120 (1)	4,58 (4)
C(18)	0,0652 (2)	0,1715 (1)	0,7892 (2)	4,89 (5)	0,2792 (2)	-0,0194 (1)	0,2209 (1)	3,36 (4)
C(19)	0,0457 (3)	0,0543 (1)	0,8066 (2)	2,50 (6)	0,3581 (3)	-0,1257 (1)	0,1820 (2)	6,19 (6)
C(20)	0,3471 (2)	0,1849 (1)	0,8521 (2)	3,45 (4)	0,5619 (2)	0,0399 (1)	0,2303 (1)	3,12 (4)
C(21)	0,3831 (2)	0,1246 (1)	0,9063 (2)	4,43 (5)	0,5694 (2)	0,0209 (1)	0,1401 (1)	4,39 (5)
C(22)	0,4442 (2)	0,0735 (1)	0,8669 (2)	4,59 (6)	0,6833 (2)	-0,0167 (1)	0,1125 (1)	5,80 (5)

Tableau I (suite)

Composé 3(a)					Composé 3(b)				
	x	y	z	B _{eq}	x	y	z	B _{eq}	
C(23)	0,4716 (2)	0,0813 (1)	0,7736 (2)	4,12 (6)	0,7934 (2)	-0,0354 (1)	0,1730 (1)	6,23 (6)	
C(24)	0,4404 (2)	0,1405 (1)	0,7199 (2)	3,19 (6)	0,7913 (2)	-0,0171 (1)	0,2630 (1)	5,94 (6)	
C(25)	0,3773 (2)	0,1924 (1)	0,1561 (2)	2,50 (5)	0,6752 (2)	0,0211 (1)	0,2930 (1)	4,28 (4)	
C(26)	0,4380 (2)	0,3335 (1)	0,9295 (1)	2,50 (4)	0,4632 (2)	0,1763 (1)	0,1617 (1)	3,21 (4)	
C(27)	0,4703 (2)	0,4012 (1)	0,9209 (2)	3,22 (5)	0,6068 (2)	0,1857 (1)	0,1986 (1)	3,90 (4)	
C(28)	0,5974 (2)	0,4266 (1)	0,9761 (2)	3,98 (6)	0,6941 (2)	0,2351 (1)	0,1669 (2)	4,93 (5)	
C(29)	0,6954 (2)	0,3854 (1)	1,0396 (2)	4,19 (6)	0,6408 (2)	0,2768 (1)	0,0985 (2)	5,52 (5)	
C(30)	0,6665 (2)	0,3185 (1)	1,0487 (2)	3,64 (5)	0,4997 (2)	0,2693 (1)	0,0630 (2)	5,48 (5)	
C(31)	0,5396 (2)	0,2926 (1)	0,9942 (2)	2,95 (5)	0,4106 (2)	0,2199 (1)	0,0933 (1)	4,58 (4)	
N(1)	0,3094 (2)	0,3074 (1)	0,8752 (1)	2,49 (4)	0,3734 (1)	0,1250 (1)	0,1920 (1)	2,94 (3)	
O(1)	0,0221 (2)	0,1656 (1)	0,6952 (1)	3,83 (4)	0,1992 (2)	-0,0178 (1)	0,1520 (1)	5,02 (3)	
O(2)	0,0779 (1)	0,1196 (1)	0,8552 (1)	3,47 (3)	0,3629 (1)	-0,0712 (1)	0,2457 (1)	4,27 (3)	
O(3)	0,2821 (2)	0,3481 (1)	0,6655 (1)	4,90 (4)	0,0932 (1)	0,2431 (1)	0,1952 (1)	4,21 (3)	
O(4)	0,2044 (2)	0,4452 (1)	0,7047 (1)	4,21 (4)	0,2799 (1)	0,2242 (1)	0,2996 (1)	3,61 (3)	
O(5)	0,2023 (1)	0,3937 (1)	0,9830 (1)	3,32 (3)	-0,0149 (1)	0,1220 (1)	0,1158 (1)	4,07 (3)	
O(6)	0,0604 (2)	0,4433 (1)	0,8432 (1)	4,37 (4)	0,1819 (1)	0,1173 (1)	0,0341 (1)	4,67 (3)	

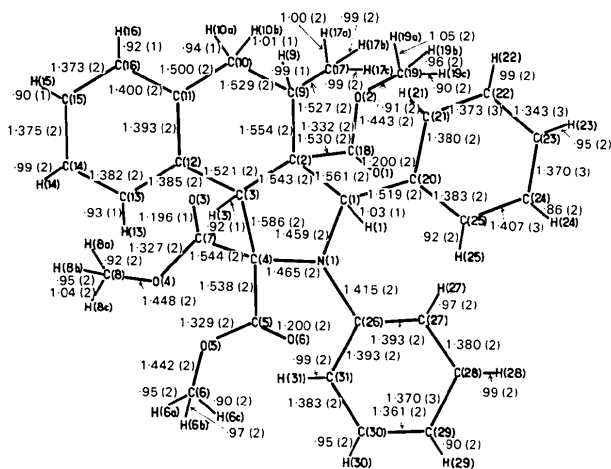


Fig. 1. Longueurs des liaisons (Å) de la molécule (3a).

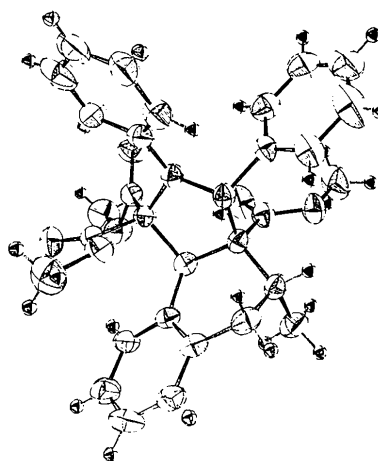


Fig. 3. Vue ORTEP (Johnson, 1965) de la molécule (3a).

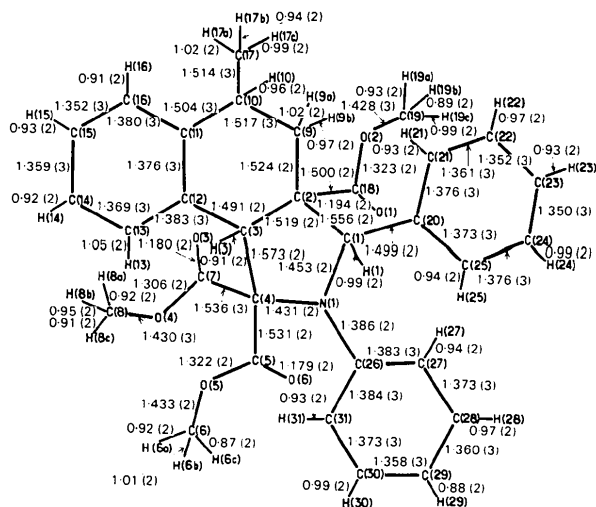


Fig. 2. Longueurs des liaisons (Å) de la molécule (3b).

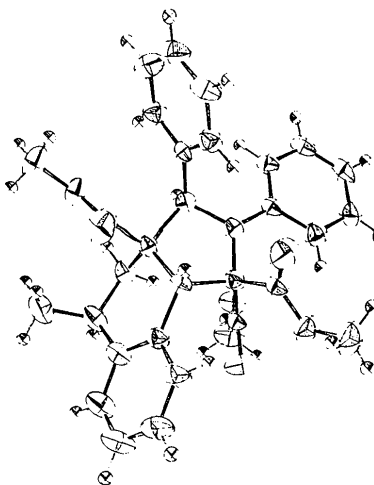


Fig. 4. Vue ORTEP (Johnson, 1965) de la molécule (3b).

Les deux produits étudiés apparaissent dans une conformation légèrement différente comme le montrent les vues *ORTEP* (Figs. 3 et 4). Mais le résultat le plus probant est, dans chaque cas, une position du groupement méthyle [C(17)] en *cis* par rapport au groupement méthoxycarbonyle situé en β dans (3a) et en α dans (3b). Cette caractéristique permet d'affirmer (Vebrel & Carrié, 1982) que dans les deux cas, le dipôle [ylure d'azométhine (2)] approche le dipolarophile [dérivé indénique (1)] du côté le moins encombré (approche en *anti*). A noter également que le méthyle C(17) est en position pseudoaxiale dans les deux composés. La géométrie du reste de ces deux molécules est tout à fait satisfaisante, en particulier celle des groupements aromatiques ($\pm 0,002$ Å) et des groupements méthoxycarbonyles.

Nous remercions vivement le Dr J. Vebrel et le Professeur R. Carrié pour nous avoir suggéré cette étude.

Références

- FRENZ, B. A. (1978). *Enraf-Nonius CAD-4-SDP, Real Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination in Crystallography*.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 VEBREL, J. & CARRIÉ, R. (1982). *Can. J. Chem.* A paraître.
 VEBREL, J., CERUTTI, E. & CARRIÉ, R. (1979). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **288**, 265–267.
 WILLIS, B. T. M. & PRYOR, A. W. (1975). *Thermal Vibrations in Crystallography*, pp. 101–102. Cambridge Univ. Press.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 753–756

Méthyl-4 Tétrahydro-3a,4,5,9b 1H-Benz[e]indazolecarboxylate-3a Méthylique et Méthyl-5 Tétrahydro-3a,4,5,9b 1H-Benz[e]indazolecarboxylate-3a Méthylique, C₁₄H₁₆N₂O₂: Etude Stéréochimique de la Cycloaddition Dipolaire-1,3

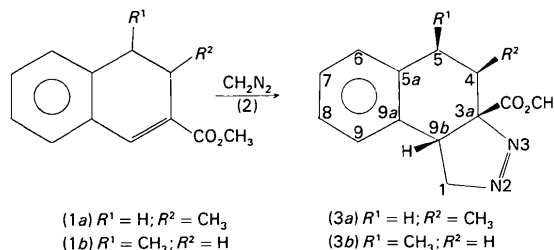
PAR L. TOUPET

Groupe de Physique Cristalline, ERA au CNRS n° 070015, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 27 mai 1982, accepté le 3 février 1983)

Abstract. 4-Methyl compound: $M_r = 244$, orthorhombic, *Pbca*, $a = 10.403$ (1), $b = 31.684$ (2), $c = 7.617$ (2) Å, $Z = 8$, D_m (flotation in aqueous AgNO₃) = 1.3, $D_x = 1.29$ Mg m⁻³, μ (Mo K α) = 0.098 mm⁻¹, $R_w = 0.044$ for 1268 reflections, $T = 293$ K, $F(000) = 1040$. 5-Methyl compound: $M_r = 244$, monoclinic, *P2₁/c*, $a = 7.778$ (2), $b = 21.059$ (1), $c = 8.056$ (1) Å, $\beta = 96.60$ (2)°, $Z = 4$, D_m (flotation in aqueous AgNO₃) = 1.2, $D_x = 1.24$ Mg m⁻³, μ (Mo K α) = 0.124 mm⁻¹, $R_w = 0.060$ for 1100 reflections, $T = 293$ K, $F(000) = 520$. The results of these two X-ray analyses explain the stereochemical aspects of diazomethane cycloaddition on substituted dihydronaphthalene compounds.

Introduction. Le diazométhane (2) réagit avec les dihydronaphtalènes (1a) et (1b) pour former les composés (3a) et (3b), dérivés tricycliques de la pyrazoline.



Les moyens physicochimiques habituels n'ont pas permis d'établir avec certitude la stéréochimie des benzoindazoles obtenus. La connaissance de ces structures, comme dans le cas de la réaction avec les ylures d'azométhine (Vebrel, Cerutti, & Carrié, 1979a; Vebrel & Carrié 1982a; Toupet & Messenger, 1983) est déterminante pour la compréhension de la diastéréospécificité de cette réaction. L'analyse à l'aide des rayons X s'est avérée la seule méthode permettant de résoudre ce problème.

0108-2701/83/060753-04\$01.50

© 1983 International Union of Crystallography