

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  $\beta$  dans (3a) et en  $\alpha$  dans (3b). Cette caractéristique permet d'affirmer (Vebrel & Carrié, 1982) que dans les deux cas, le dipôle [ylure d'azométhine (2)] approche le dipolarophyle [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, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Etude Stéréochimique de la Cycloaddition Dipolaire-1,3

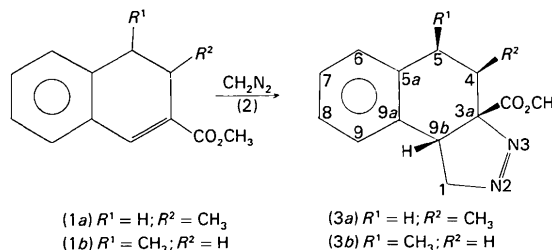
PAR L. TOUPET

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 AgNO<sub>3</sub>) = 1.3,  $D_x = 1.29$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu$ (Mo K $\alpha$ ) = 0.098 mm<sup>-1</sup>,  $R_w = 0.044$  for 1268 reflections,  $T = 293$  K,  $F(000) = 1040$ . 5-Methyl compound:  $M_r = 244$ , monoclinic, *P2<sub>1</sub>/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 AgNO<sub>3</sub>) = 1.2,  $D_x = 1.24$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu$ (Mo K $\alpha$ ) = 0.124 mm<sup>-1</sup>,  $R_w = 0.060$  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

Tableau 1. Paramètres atomiques: coordonnées et  $B_{\text{éq}}$  (Å<sup>2</sup>) du composés (3a) et (3b)

$$B_{\text{éq}} = \frac{1}{3} \sum_i \beta_i \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_i \quad (\text{Willis \& Pryor, 1975}).$$

	Composé (3a)				Composé (3b)			
	x	y	z	$B_{\text{éq}}$	x	y	z	$B_{\text{éq}}$
C(1)	0,9821 (3)	0,3961 (1)	0,0220 (4)	3,20 (7)	0,2461 (5)	0,1663 (2)	0,9658 (5)	3,64 (9)
C(2)	1,0299 (4)	0,4205 (1)	-0,1374 (5)	5,15 (9)	0,4112 (5)	0,1878 (2)	0,8974 (6)	4,80 (10)
C(3)	1,0976 (3)	0,4010 (1)	0,1429 (4)	3,03 (6)	0,1215 (5)	0,1549 (2)	0,8013 (4)	3,40 (9)
C(4)	1,1282 (3)	0,3629 (1)	0,2583 (5)	3,16 (6)	0,0833 (5)	0,0857 (2)	0,7632 (5)	3,88 (9)
C(5)	1,1441 (3)	0,3243 (1)	0,1410 (5)	3,57 (7)	0,2329 (5)	0,0417 (2)	0,8193 (4)	3,48 (9)
C(6)	1,0283 (3)	0,3171 (1)	0,0270 (4)	3,21 (7)	0,2738 (5)	0,0483 (2)	1,0097 (4)	3,39 (9)
C(7)	0,9524 (3)	0,3504 (1)	-0,0263 (4)	3,10 (6)	0,2716 (5)	0,1091 (2)	1,0774 (4)	3,49 (9)
C(8)	0,8444 (3)	0,3424 (1)	-0,1294 (5)	4,22 (8)	0,2984 (6)	0,1170 (2)	1,2504 (5)	4,70 (10)
C(9)	0,8136 (4)	0,3018 (1)	-0,1797 (5)	5,18 (9)	0,3294 (6)	0,0651 (2)	1,3541 (5)	5,50 (10)
C(10)	0,8905 (4)	0,2692 (1)	-0,1272 (5)	4,97 (9)	0,3334 (6)	0,0061 (2)	1,2893 (5)	5,10 (10)
C(11)	0,9960 (3)	0,2764 (1)	-0,0254 (5)	4,02 (8)	0,3050 (5)	-0,0035 (2)	1,1156 (5)	4,10 (10)
C(12)	1,0265 (4)	0,3562 (1)	0,3974 (5)	4,20 (8)	0,1965 (6)	-0,0256 (2)	0,7608 (5)	5,00 (10)
C(13)	1,0893 (3)	0,4419 (1)	0,2487 (5)	3,58 (7)	-0,0420 (5)	0,1932 (2)	0,8051 (7)	4,40 (10)
C(14)	1,1946 (4)	0,4832 (1)	0,4619 (6)	5,70 (9)	-0,1571 (7)	0,2967 (2)	0,7896 (5)	8,30 (20)
O(1)	1,0120 (3)	0,4688 (1)	0,2262 (3)	6,12 (7)	-0,1735 (4)	0,1720 (2)	0,8428 (4)	8,20 (10)
O(2)	1,1850 (2)	0,4490 (1)	0,3609 (3)	4,94 (6)	-0,0185 (4)	0,2538 (1)	0,7730 (4)	5,97 (10)
N(1)	1,2090 (3)	0,4087 (1)	0,0175 (3)	4,36 (7)	0,2185 (4)	0,1811 (2)	0,6632 (4)	4,39 (10)
N(2)	1,1689 (3)	0,4198 (1)	-0,1303 (4)	5,14 (7)	0,3685 (5)	0,1973 (2)	0,7151 (4)	4,90 (10)

**Partie expérimentale.** Cristallisation dans un mélange éther-hexane, forme de plaquettes, 0,05 × 0,2 × 0,25 (3a) et 0,05 × 0,10 × 0,15 (3b) mm. Paramètres cristallins affinés sur diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius du Centre de Diffractométrie de l'Université de Rennes, Mo K $\alpha$ , pour 2° <  $\theta$  < 30° [ $h = 0-14$ ,  $k = 0-44$ ,  $l = 0-10$  (3a);  $h = -10-10$ ,  $k = 0-29$ ,  $l = 0-11$  (3b)], vitesse maximale de balayage: 1° min<sup>-1</sup> en mode  $\omega/2\theta$ ; ces mesures ont fourni pour le benzoindazole (3a), 1416 réflexions [ $I > \sigma(I)$ ] et pour le benzoindazole (3b), 1688 réflexions [ $I > \sigma(I)$ ] [des totaux de 3685 (3a) et 3776 (3b)]. Correction de Lorentz et polarisation.  $R_{\text{int}} = 0,016$  (3a) et 0,019 (3b). Réflexions de référence et variation d'intensité: 161, 250, 331,  $\pm 1\frac{1}{2}\%$  (3a); 231, 221, 280,  $\pm 2\%$  (3b). 1268 réflexions indépendantes pour le benzoindazole (3a) et 1100 réflexions pour le benzoindazole (3b) ont été utilisé pour la résolution des deux structures. Structures résolues par méthodes directes (sur PDP 11/60 DIGITAL et programmes SDP Enraf-Nonius) (Frenz, 1978). Dans chaque cas, le meilleur jeu de réflexions fourni par le programme FASTAN a permis de déterminer la position de tous les atomes non hydrogène. Les atomes d'hydrogène placés pour la plupart à partir de deux séries différences, les hydrogènes des groupements méthoxy-carbonyles ont été introduits théoriquement en raison de l'agitation thermique relativement importante des groupes méthyles terminaux. Structures affinées jusqu'à  $R_w = 0,044$  ( $R = 0,042$ ) pour le benzoindazole (3a) et  $R_w = 0,060$  ( $R = 0,063$ ) pour le benzoindazole (3b), le schéma de pondération utilisé étant  $1/w = \sigma^2/F_o = \frac{1}{4} |(\sigma^2/I) + (0,04)^2 I|$ ; fonction minimisée  $\sum w(\Delta F)^2$ . La moyenne des variations des paramètres non-hydrogène affinés était 0,04 $\sigma$  (3a) et 0,05 $\sigma$  (3b), les extréma de densité électronique résiduelle variaient entre 0,138 et 0,229 (3a) et 0,156 et 0,256 (3b) eÅ<sup>-3</sup>. Facteurs de diffusion atomique de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

**Discussion.** Les paramètres de position et les  $B_{\text{éq}}$  sont portés dans le Tableau 1, les longueurs des liaisons et angles de valence dans le Tableau 2.\*

\* Les listes des facteurs de structure, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des facteurs d'agitation thermique anisotropes et des angles de liaison sont déposées aux dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38351:15 pp.). Il peut en être obtenu des copies à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Longueurs des liaisons (Å) et angles de valence (°)

	Molécule (3a)	Molécule (3b)
C(1)–C(2)	1,519 (5)	1,523 (4)
C(1)–C(3)	1,524 (4)	1,568 (4)
C(1)–C(7)	1,525 (4)	1,503 (4)
C(2)–N(2)	1,457 (5)	1,481 (4)
C(3)–C(4)	1,527 (4)	1,511 (4)
C(3)–N(1)	1,520 (4)	1,517 (4)
C(3)–C(13)	1,529 (4)	1,509 (4)
C(4)–C(5)	1,524 (4)	1,516 (4)
C(4)–C(12)	1,510 (5)	—
C(5)–C(6)	1,504 (4)	1,537 (4)
C(5)–C(12)	—	1,510 (4)
C(6)–C(7)	1,379 (4)	1,392 (4)
C(6)–C(11)	1,391 (4)	1,390 (4)
C(7)–C(8)	1,395 (5)	1,395 (4)
C(8)–C(9)	1,379 (5)	1,379 (5)
C(9)–C(10)	1,368 (5)	1,350 (5)
C(10)–C(11)	1,365 (5)	1,406 (5)
C(13)–O(1)	1,184 (4)	1,187 (4)
C(13)–O(2)	1,317 (4)	1,319 (4)
C(14)–O(2)	1,439 (6)	1,418 (5)
N(1)–N(2)	1,252 (4)	1,241 (3)
C(2)–C(1)–C(3)	100,3 (3)	101,8 (2)
C(2)–C(1)–C(7)	110,8 (3)	113,4 (3)
C(3)–C(1)–C(7)	113,8 (3)	114,2 (3)
C(1)–C(2)–N(2)	106,3 (3)	107,3 (3)
C(1)–C(3)–C(4)	115,7 (2)	114,0 (3)
C(1)–C(3)–C(13)	111,2 (2)	110,0 (2)
C(1)–C(3)–N(1)	103,7 (3)	104,7 (2)
C(4)–C(3)–C(13)	112,3 (3)	111,9 (3)
C(4)–C(3)–N(1)	109,3 (2)	107,7 (2)
C(13)–C(3)–N(1)	103,6 (2)	108,2 (2)

Tableau 2 (suite)

	Molécule (3a)	Molécule (3b)
C(3)—C(4)—C(5)	108,6 (3)	113,8 (3)
C(3)—C(4)—C(12)	111,6 (3)	—
C(5)—C(4)—C(12)	111,9 (3)	—
C(4)—C(5)—C(6)	111,9 (3)	107,8 (2)
C(4)—C(5)—C(12)	—	111,8 (3)
C(6)—C(5)—C(12)	—	114,0 (3)
C(5)—C(6)—C(7)	121,0 (3)	117,7 (3)
C(5)—C(6)—C(11)	120,0 (3)	122,9 (3)
C(7)—C(6)—C(11)	119,0 (3)	119,4 (3)
C(1)—C(7)—C(6)	122,5 (3)	120,7 (3)
C(1)—C(7)—C(8)	118,2 (3)	119,7 (3)
C(6)—C(7)—C(8)	119,3 (3)	119,6 (3)
C(7)—C(8)—C(9)	120,9 (3)	120,5 (4)
C(8)—C(9)—C(10)	119,1 (4)	120,3 (4)
C(9)—C(10)—C(11)	120,8 (3)	120,7 (4)
C(6)—C(11)—C(10)	120,9 (3)	119,6 (3)
C(3)—C(13)—O(1)	124,8 (3)	124,0 (4)
C(3)—C(13)—O(2)	111,1 (3)	112,4 (3)
O(1)—C(13)—O(2)	123,9 (3)	123,5 (4)
C(3)—N(1)—N(2)	110,8 (3)	112,4 (3)
C(2)—N(2)—N(1)	111,9 (3)	113,1 (3)
C(13)—O(2)—C(14)	117,4 (3)	118,6 (3)

Les deux benzindazoles étudiés apparaissent, à l'état cristallin, dans des conformations très voisines (Figs. 1, 2). Les groupements méthyle et méthoxycarbonyle sont, dans chaque molécule, en position *cis*. Le groupement méthoxycarbonyle est toujours en position pseudoéquatoriale tandis que le groupement méthyle se trouve en position pseudoaxiale dans (3b). Ceci est confirmé par la valeur des angles dièdres

Molécule (3a)	
C(6)—C(5)—C(4)—C(12) =	68,7 (3)°
C(1)—C(3)—C(4)—C(12) =	69,5 (4)
C(5)—C(4)—C(3)—C(13) =	175,9 (3)
C(7)—C(1)—C(3)—C(13) =	155,0 (3).

Cette dernière valeur étant plus éloignée de 180° du fait d'une déformation due au cycle pyrazoline.

Molécule (3b)	
C(3)—C(4)—C(5)—C(12) =	173,3 (3)°
C(5)—C(4)—C(3)—C(13) =	172,5 (4)
C(7)—C(6)—C(5)—C(12) =	166,3 (3)
C(7)—C(1)—C(3)—C(13) =	123,4 (3).

Les deux derniers angles étant déformés soit par la présence du cycle benzénique condensé, soit par celle du cycle pyrazoline.

De plus, si on considère le plan moyen correspondant au cycle central du motif, il apparaît que dans chaque cas, les groupements méthyle et méthoxycarbonyle se trouvent d'un côté de la molécule et le cycle pyrazoline de l'autre côté:

Molécule (3a)	
Plan moyen C(1)—C(3)—C(4)—C(5)—C(6)—C(7)	
0,6902 x + 0,1284 y - 0,7121 z - 8,5302	

Distances au plan (Å)			
C(12)	-1,855 (3)	C(13)	-0,254 (3)
H(4)	0,04 (2)	N(1)	1,718 (3)
		C(2)	1,313 (3)

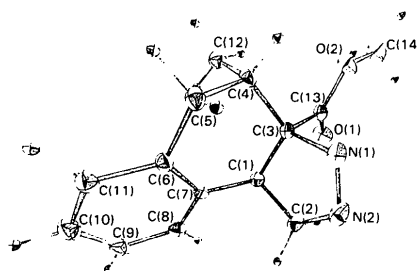


Fig. 1. Vue en perspective (ORTEP; Johnson, 1965) de la molécule (3a). Pour des raisons de commodités, la numérotation des vues en perspective est différente de la numérotation utilisée dans le schéma réactionnel qui, elle, correspond aux règles de l'IUPAC.

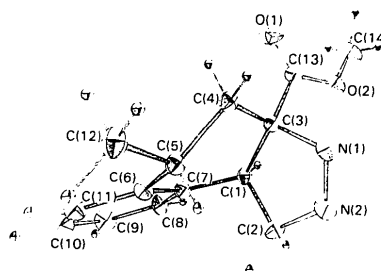


Fig. 2. Vue en perspective (ORTEP; Johnson, 1965) de la molécule (3b).

Molécule (3b)			
Plan moyen C(1)—C(3)—C(4)—C(5)—C(6)—C(7)			
0,9035 x + 0,1433 y - 0,4040 z + 1,9425			

Distances au plan (Å)			
C(12)	-0,150 (5)	C(13)	-1,046 (4)
H(5)	1,322 (3)	N(1)	1,325 (3)
		C(2)	1,747 (4)

Ces résultats permettent d'affirmer, comme dans le cas des ylures d'azométhine (Vebrel, Cerutti & Carrié, 1979b; Vebrel & Carrié, 1982b), que l'approche du dipôle se fait par la face la moins encombrée du dipolarophile et explique l'influence des substituants  $R^1$  et  $R^2$  sur la réactivité des dihydronaphtalènes (1) étudiés.

On peut remarquer enfin que les cycles pyrazolines, si ils ont la conformation en enveloppe classique (Danion-Bougot & Carrié, 1973; Délugeard, Toupet & Messenger, 1978), l'angle dièdre varie dans des proportions importantes entre (3a) [ $\alpha = 25,3 (3)^\circ$ ] et (3b) [ $\alpha = 8,8 (4)^\circ$ ], la faible importance de cette dernière valeur n'étant pas expliquée.

Nous remercions MM J. Vebrel et R. Carrié pour nous avoir suggéré cette étude.

#### Références

- DANION-BOUGOT, R. & CARRIÉ, R. (1973). *Org. Magn. Reson.* **5**, 453-457.  
 DÉLUGEARD, Y., TOUPET, L. & MESSAGER, J. C. (1978). *Acta Cryst. B* **34**, 1167-1175.

- 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.
- TOUPET, L. & MESSENGER, J. C. (1983). *Acta Cryst. C* **39**, 750–753.
- VEBREL, J. & CARRIÉ, R. (1982a). *J. Org. Chem.* To be published.
- VEBREL, J. & CARRIÉ, R. (1982b). *Can. J. Chem.* To be published.
- VEBREL, J., CERUTTI, E. & CARRIÉ, R. (1979a). *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **228**, 265–267.
- VEBREL, J., CERUTTI, E. & CARRIÉ, R. (1979b). *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**, 756–758

## 1,5-Bis( $\alpha$ -isopropyl-2,4-dimethoxybenzyl)-2,4-dimethoxybenzene, C<sub>32</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>

BY G. BRUNO, G. BOMBIERI AND G. RIZZARDI

*Istituto di Chimica Generale, University of Messina, Italy*

G. POLIZZOTTI

*Istituto di Chimica, University of Palermo, Italy*

AND M. C. NATOLI

*Istituto di Chimica Organica, University of Palermo, Italy*

(Received 8 November 1982; accepted 1 February 1983)

**Abstract.**  $M_r = 522.7$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 15.818$  (4),  $b = 11.180$  (3),  $c = 8.570$  (2) Å,  $\alpha = 96.6$  (1),  $\beta = 94.8$  (1),  $\gamma = 98.7$  (1)°,  $U = 1480.3$  (9) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_m = 1.18$ ,  $D_x = 1.173$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 0.067$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 564$ , room temperature. Final  $R = 0.083$  for 2452 observed reflections. This isomer has been defined as *cis*, having the terminal phenyl rings (*A* and *C*) on the same side of the mean plane through the central phenyl ring (*B*) and it is characterized by the angles between the best mean planes through the phenyl rings:  $A \wedge B$  67.8 (2),  $A \wedge C$  60.2 (2) and  $B \wedge C$  68.3 (2)°.

**Introduction.** Dimethoxy aromatic moieties are frequently present in several synthetic and natural drugs; this fact, together with the large use of *o*-, *m*- and *p*-dimethoxybenzenes as starting products in industrial syntheses, makes the study of these compounds of interest (Natoli, Agozzino, Ceraulo & Lamartina, 1982). The solid-state structure of a number of substituted dimethoxybenzenes is being studied in our laboratory to see if some correlation can be drawn between their molecular structure, spectroscopic features and chemical properties. In this paper we report on the crystal and molecular structure of an isomer of 1,5-bis( $\alpha$ -isopropyl-2,4-dimethoxybenzyl)-2,4-dimethoxybenzene (hereinafter IDD), derived from a single-crystal X-ray analysis.

**Experimental.**  $D_m$  measured by flotation; white prism, 0.2 × 0.3 × 0.2 mm; Siemens Stoe diffractometer, scan range  $2\theta = 3$ –50°, graphite-monochromatized Mo  $K\alpha$  radiation,  $\omega$ - $\theta$  scan technique; 5224 reflections collected, 2452 independent with  $I > 3\sigma(I)$ ; structure solved by direct methods (*MULTAN*, Germain, Main & Woolfson, 1971), refined by a full-matrix least-squares procedure; function minimized  $\sum w||F_o| - |F_c||^2$  with  $w = 5.138|\sigma^2(F_o) + 7.7 \times 10^{-4}(F_o)^2|^{-1}$ ; scattering factors from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), for H from Stewart, Davidson & Simpson (1965); O and *sp*<sup>3</sup>-C atoms anisotropic, benzene-ring C atoms isotropic, H contributions in calculated positions [ $d(\text{C-H}) = 0.95$  Å]; final  $R = 0.083$ ,  $R_w = 0.092$ ; IBM 4331 computer of the University of Messina with *SHELX* 76 (Sheldrick, 1976).

**Discussion.** Atomic parameters are given in Table 1.\* bond lengths and angles in Table 2.

\* Lists of structure factors, anisotropic thermal parameters, H-atom coordinates, least-squares-planes data and selected torsion angles have been deposited with the British Library Lending Division as Supplementary Publication No. SUP 38346 (19 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.