

**cis-Hexaméthyl-1,3,4b,6,8,9b Dihydro-4b,9b Benzofuro[3,2-*b*]benzofuranne, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>**

PAR RENÉ MERCIER

Laboratoire d'Electrochimie des Solides, ERA 810, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon CEDEX, France

MOHAMED RAMAH

Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Monastir, Tunisie

BERNARD LAUDE

Laboratoire de Chimie Organique, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon CEDEX, France

ET RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude Bernard, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France

(Reçu le 22 novembre 1983, accepté le 22 février 1984)

**Abstract.**  $M_r = 294.39$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.656$  (1),  $b = 9.355$  (2),  $c = 10.901$  (2) Å,  $\alpha = 101.26$  (2),  $\beta = 107.24$  (2),  $\gamma = 91.47$  (2)°,  $V = 823.6$  (8) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 1.19$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$  Å,  $\mu = 0.6$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 316$ ,  $T = 295$  K,  $R = 0.041$  for 1668 independent reflections. The methyl groups at positions 4b and 9b are in the *cis* configuration and the molecule shows a quasi-binary symmetry around an axis passing through the middle of the common C(4b)–C(9b) bond. This compound was studied because of its easy acid-catalyzed transposition into 2,4,5a,7,9,10b-hexamethyl-5a,10b-dihydrobenzofuro[2,3-*b*]benzofuran.

**Introduction.** Dans un travail antérieur (Ramah & Laude, 1975) nous avons montré que la transposition acido-catalysée des composés dihydrobenzofuro[3,2-*b*]benzofuranniques de type (1) en dérivés du dihydrobenzofuro[2,3-*b*]benzofuranne (2) était aisée.

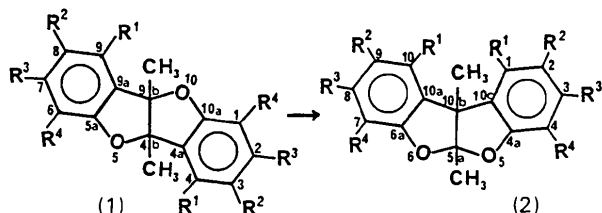
Il pouvait *a priori* paraître curieux que les produits (2) comportant un enchaînement acétalique soient plus stables en milieu acide et nous avons pensé que l'instabilité relative des composés (1) était peut être due à une tension importante par suite d'une éventuelle configuration *trans* au niveau de la liaison commune aux deux cycles pentagonaux. Cette hypothèse est

confortée par l'existence d'enchaînements de ce type dans le cas du *trans*-bicyclooctane (Barrett & Linstead, 1935) et par l'examen des spectres de RMN <sup>13</sup>C et RMN <sup>1</sup>H des composés (1) qui traduisent une symétrie certaine de la molécule (Barton & Overton, 1955). De plus les résultats d'un travail récent (Dhekne & Rao, 1980) mettent en évidence l'existence préférentielle de la configuration *trans* dans le cas de dérivés disubstitués en 2 et 3 du dihydrobenzofuranne.

Les méthodes classiques d'étude d'une interaction de proximité par la RMN sont inopérantes dans le cas des composés (1) du fait de l'équivalence magnétique des groupes méthyle fixés sur les carbones 4b et 9b de la liaison commune aux deux noyaux benzofuranniques.

Afin de lever toute ambiguïté, nous avons procédé à la détermination de la structure d'un composé (1) pour lequel  $R^1 = R^3 = \text{H}$  et  $R^2 = R^4 = \text{CH}_3$ .

**Partie expérimentale.** Cristal (éthanol) de dimensions 0,40 × 0,25 × 0,10 mm; diffractomètre Nonius CAD-4; paramètres de réseau affinés à partir des coordonnées angulaires de 25 réflexions indépendantes dans l'intervalle  $10 < \theta < 44^\circ$ . 3037 réflexions indépendantes examinées en balayage  $\omega$ - $\theta$ ;  $0 < 2\theta \leq 146^\circ$ ,  $-10 \leq h \leq 10$ ,  $-11 \leq k \leq 11$ ,  $0 \leq l \leq 10$ . 1668 réflexions indépendantes observées d'après  $I > 1,2\sigma(I)$  et simultanément  $I > 1,3 I_{\text{fond}}$ . Réflexion de contrôle  $\bar{1}2\bar{2}$ : variation maximale de 6,5% autour de la valeur moyenne (63 mesures). Corrections de Lorentz et de polarisation, absorption ignorée. Méthodes directes: programme MULTAN78 (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978). Affinements sur  $F_o$ ; H à partir de synthèses  $\Delta F$ , munis de  $B$  égaux aux  $B_{\text{eq}}$  des carbones porteurs respectifs. Itérations finales sur



0108-2701/84/071208-03\$01.50

© 1984 International Union of Crystallography

les  $x$ ,  $y$ ,  $z$  de tous les atomes;  $R = 0,041$ ,  $R_w = 0,060$  avec  $w = (a + b|F_o|)^{-2}$  calculé d'après  $|\overline{\Delta F}| = f(|\overline{F_o}|)$ ,  $S = 0,60$ ;  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,4$  pour les atomes non-H;  $\Delta\rho \leq 0,1 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ;  $f$  pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Tableau 1. *Coordonnées relatives et paramètres d'agitation thermique isotrope équivalente*

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
O(5)	-0,2020 (2)	0,3375 (2)	-0,2944 (2)	4,1 (1)
O(10)	0,0522 (2)	0,0771 (2)	-0,1954 (2)	4,2 (1)
C(9b)	-0,1198 (2)	0,1068 (2)	-0,2349 (2)	3,5 (1)
C(9a)	-0,1518 (2)	0,2137 (2)	-0,1251 (2)	3,5 (1)
C(9)	-0,1442 (3)	0,1991 (3)	-0,0006 (2)	4,2 (1)
C(8)	-0,1780 (3)	0,3168 (3)	0,0858 (3)	4,7 (1)
C(81)	-0,1686 (7)	0,3059 (5)	0,2234 (4)	8,0 (2)
C(7)	-0,2232 (3)	0,4438 (3)	0,0398 (3)	4,6 (1)
C(6)	-0,2335 (3)	0,4604 (2)	-0,0862 (2)	4,1 (1)
C(61)	-0,2816 (5)	0,5977 (3)	-0,1336 (4)	5,9 (2)
C(5a)	-0,1951 (2)	0,3408 (2)	-0,1661 (2)	3,5 (1)
C(91)	-0,2168 (4)	-0,0408 (3)	-0,2722 (3)	5,2 (2)
C(4b)	-0,1420 (3)	0,1983 (2)	-0,3437 (2)	3,7 (1)
C(4a)	0,0301 (2)	0,2260 (2)	-0,3435 (2)	3,5 (1)
C(4)	0,0927 (3)	0,3064 (2)	-0,4149 (2)	4,1 (1)
C(3)	0,2586 (3)	0,3190 (3)	-0,3929 (3)	4,5 (1)
C(31)	0,3315 (4)	0,4064 (4)	-0,4680 (4)	6,6 (2)
C(2)	0,3575 (3)	0,2496 (3)	-0,3013 (3)	4,6 (1)
C(1)	0,2984 (3)	0,1671 (3)	-0,2291 (3)	4,2 (1)
C(11)	0,4068 (4)	0,0942 (4)	-0,1289 (4)	6,0 (2)
C(10a)	0,1309 (3)	0,1565 (2)	-0,2552 (2)	3,6 (1)
C(41)	-0,2614 (3)	0,1351 (3)	-0,4776 (3)	5,1 (2)

Tableau 2. *Longueurs (Å) et angles (°) de liaison intramoléculeaires*

C(4b)—C(9b)	1,564 (3)	C(4b)—C(4a)	1,505 (3)
C(9b)—C(9a)	1,502 (3)	C(4a)—C(10a)	1,373 (3)
C(9a)—C(5a)	1,374 (3)	C(10a)—O(10)	1,367 (3)
C(5a)—O(5)	1,376 (3)	O(10)—C(9b)	1,472 (2)
O(5)—C(4b)	1,477 (3)	C(4a)—C(4)	1,387 (3)
C(9a)—C(9)	1,373 (3)	C(4)—C(3)	1,382 (3)
C(9)—C(8)	1,400 (3)	C(3)—C(2)	1,388 (4)
C(8)—C(7)	1,399 (4)	C(2)—C(1)	1,390 (3)
C(7)—C(6)	1,388 (4)	C(1)—C(10a)	1,389 (3)
C(6)—C(5a)	1,390 (3)	C(10a)—C(4a)	1,373 (3)
C(5a)—C(9a)	1,374 (3)	C(3)—C(31)	1,510 (4)
C(8)—C(81)	1,501 (4)	C(1)—C(11)	1,502 (4)
C(6)—C(61)	1,499 (4)	C(4b)—C(41)	1,512 (3)
C(9b)—C(91)	1,515 (3)		
C(5a)—O(5)—C(4b)	107,4 (2)	C(10a)—O(10)—C(9b)	107,5 (2)
O(10)—C(9b)—C(9a)	109,2 (2)	O(5)—C(4b)—C(4a)	109,6 (2)
O(10)—C(9b)—C(91)	106,0 (2)	O(5)—C(4b)—C(41)	106,1 (2)
O(10)—C(9b)—C(4b)	106,6 (2)	O(5)—C(4b)—C(9b)	106,5 (2)
C(9a)—C(9b)—C(91)	114,8 (2)	C(4a)—C(4b)—C(41)	114,6 (2)
C(9a)—C(9b)—C(4b)	102,2 (2)	C(9b)—C(4b)—C(4a)	101,9 (2)
C(91)—C(9b)—C(4b)	117,6 (2)	C(9b)—C(4b)—C(41)	117,8 (2)
C(9b)—C(9a)—C(9)	129,9 (2)	C(4b)—C(4a)—C(4)	130,3 (2)
C(9b)—C(9a)—C(5a)	109,3 (2)	C(4b)—C(4a)—C(10a)	109,2 (2)
C(9)—C(9a)—C(5a)	120,8 (2)	C(4)—C(4a)—C(10a)	120,5 (2)
C(9a)—C(9)—C(8)	119,2 (2)	C(4a)—C(4)—C(3)	118,9 (2)
C(9)—C(8)—C(81)	120,8 (3)	C(4)—C(3)—C(31)	120,5 (3)
C(9)—C(8)—C(7)	118,1 (2)	C(4)—C(3)—C(2)	119,2 (2)
C(81)—C(8)—C(7)	121,1 (3)	C(31)—C(3)—C(2)	120,4 (3)
C(8)—C(7)—C(6)	123,6 (2)	C(3)—C(2)—C(1)	123,3 (2)
C(7)—C(6)—C(61)	122,8 (2)	C(2)—C(1)—C(11)	122,8 (2)
C(7)—C(6)—C(5a)	115,4 (2)	C(2)—C(1)—C(10a)	115,5 (2)
C(61)—C(6)—C(5a)	121,8 (2)	C(11)—C(1)—C(10a)	121,6 (2)
O(5)—C(5a)—C(9a)	114,1 (2)	O(10)—C(10a)—C(4a)	114,1 (2)
O(5)—C(5a)—C(6)	123,1 (2)	O(10)—C(10a)—C(1)	123,3 (2)
C(9a)—C(5a)—C(6)	122,8 (2)	C(4a)—C(10a)—C(1)	122,6 (2)

**Discussion.** Les coordonnées atomiques affinées sont dans le Tableau 1.\* La molécule dessinée (Fig. 1) au moyen du programme *ORTEP* (Johnson, 1965) se présente essentiellement comme un dièdre dont l'arête formée par la liaison C(4b)—C(9b) est coiffée par les deux radicaux méthyle [C(41) et C(91)] qui sont en configuration *cis*. La molécule possède une symétrie quasi-binaire, y compris pour les atomes d'hydrogène, autour d'un axe passant par le milieu de l'arête du dièdre. Les longueurs et angles de liaison sont reportés dans le Tableau 2 avec en vis-à-vis les termes se correspondant par cette symétrie. Les faces du dièdre, formées chacune d'un noyau benzofurannique et des carbones des méthyles liés au noyau benzénique, offrent une excellente planéité. En effet, pour chacun des plans moyens définis par les 11 atomes concernés, la distance des atomes au plan est au plus égale à 0,075 (2) Å. L'angle du dièdre est de 108,0 (2)°.

Conformément à la symétrie quasi-binaire le plan moyen des carbones C(4b), C(9b), C(41) et C(91) est presque parfaitement bissecteur du dièdre car les angles avec les faces du dièdre sont de 126,2 (3) et 125,5 (3)°.

Par ailleurs, on peut noter l'importance de la longueur [1,564 (3) Å] de la liaison C(4b)—C(9b). La littérature concernant des structures de dérivés du dihydro-2,3 benzofuranne fait apparaître que cette longueur est comprise entre 1,53 Å (Celikel, Geddes & Sheldrick, 1976) et 1,57 Å (Urbańczyk-Lipkowska, Krajewski, Gluziński, Kozerski & Czugler, 1982). La valeur de 1,564 Å trouvée ici est donc tout à fait en accord avec ces données.

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des paramètres des atomes d'hydrogène et des plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39290: 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.

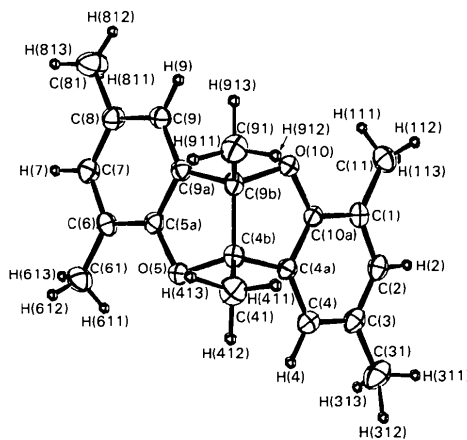


Fig. 1. Vue de la molécule montrant la symétrie quasi-binaire. (Ellipsoïdes thermiques à 25% de probabilité. Les atomes d'hydrogène sont représentés à l'aide d'un même paramètre  $B$  arbitraire.)

Enfin, il n'est pas étonnant à cause de la symétrie quasi-binaire constatée, que les spectres de RMN <sup>13</sup>C et de RMN <sup>1</sup>H manifestent des signaux correspondant à un environnement magnétique équivalent pour chacun des méthyles en 4b et 9b, et il nous faudra faire appel à une autre explication que la contrainte stérique pour rendre compte de la transposition acido-catalysée des composés (1) en (2).

#### Références

- BARRETT, J. W. & LINSTED, R. P. (1935). *J. Chem. Soc.* pp. 436–442.  
 BARTON, D. H. R. & OVERTON, K. H. (1955). *J. Chem. Soc.* pp. 2639–2652.

- CELIKEL, R., GEDDES, A. J. & SHELDRIK, B. (1976). *Cryst. Struct. Commun.* **5**, 43–46.  
 DHEKNE, V. V. & RAO, A. S. (1980). *Synthesis*, pp. 58–60.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, p. 99. Birmingham: Kynoch Press.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCO, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.  
 RAMAH, M. & LAUDE, B. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2655–2661.  
 URBAŃCZYK-LIPKOWSKA, Z., KRAJEWSKI, J. W., GLUZIŃSKI, P., KOZERSKI, L. & CZUGLER, M. (1982). *Cryst. Struct. Commun.* **11**, 1531–1536.

*Acta Cryst.* (1984). **C40**, 1210–1211

## Fluorene, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>

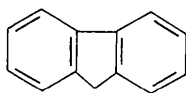
BY V. K. BELSKY, V. E. ZAVODNIK AND V. M. VOZZHENNIKOV

*L. Ya. Karpov Institute for Physical Chemistry, ul. Obukha 10, Moscow 107120, USSR*

(Received 25 October 1983; accepted 23 February 1984)

**Abstract.**  $M_r = 166.23$ , orthorhombic, *Pnma*,  $a = 8.475$  (2),  $b = 18.917$  (3),  $c = 5.717$  (1) Å,  $V = 916.6$  (3) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.20$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu(\text{Mo}) = 0.7$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 352$ ,  $T = 295$  K,  $R = 0.056$  for 375 observed reflections [ $I > 3\sigma(I)$ ]. The molecule is planar [maximum deviation 0.013 (6) Å for atom C(5)] and possesses  $C_{2v}$  symmetry. Intermolecular contacts correspond to normal van der Waals interactions. The angle C(6)–C(7)–C(6') is 102.7°.

**Introduction.** During the course of a systematic study of the fluorene-like heterocyclic compounds (with elements of Groups IV–VI) we have found that more or less precise data on the fluorene (I) structure are absent. The only data available are those published by Burns & Iball (1954) and Brown & Bortner (1954), with low accuracy. To obtain more reliable data we have undertaken an independent X-ray analysis of (I).



(I)

**Experimental.** Colourless transparent crystals 0.22 × 0.20 × 0.16 mm obtained by vacuum sublimation at 318 K.  $D_m$  not determined. Syntex P1 diffractometer. Unit-cell parameters determined by least-squares refinement of 15 reflections. Data set ( $\pm h, +k, +l$ ) up to  $\theta = 23^\circ$ ,  $\theta/2\theta$  scan technique, graphite-monochromated Mo  $K\alpha$  radiation. 723 reflections; 375 independent with  $I > 3\sigma(I)$  used in the calculations. Three reference reflections (200, 040, 111) measured every 100 steps: intensities dropped about 40% (due to the volatility of the crystal, which became opaque); data corrected for the drift. Lorentz and polarization corrections, no absorption correction. Systematic absences ( $hk0$   $h \neq 2n$ ,  $0kl$   $k + l \neq 2n$ ) indicated space groups *Pnma* (No. 62) and *Pn2<sub>1</sub>a* (No. 33). Structure solved in the centrosymmetric space group by direct methods and refined (on  $F$ ) by full-matrix least squares with anisotropic thermal parameters for C atoms; final  $R = 0.056$ ,  $R_w = 0.068$ ,  $w = 1/\sigma^2(F)$ . Coordinates of H atoms calculated using geometric considerations; their positional and isotropic thermal parameters were refined. Atomic scattering factors for C from *International Tables for X-ray Crystallography* (1968), for H from Stewart, Davidson & Simpson (1965). No correction for secondary extinction.  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.05$ .  $(\Delta\rho)_{\max} = 10.20$  e Å<sup>-3</sup>. Calculations carried out with *SHELXTL* (Sheldrick, 1978) on the Nova-3 computer incorporated in the Nicolet R3 system.