

We thank Dr L. Prasad for technical assistance and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada for financial support.

References

- AMMON, H. L., WHEELER, G. L. & AGRANAT, I. (1973). *Tetrahedron*, **29**, 2695–2698.
- ARZRUNI, A. (1877). *Z. Kristallogr.* **1**, 434–452.
- BAILEY, N. A. & HULL, S. E. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3289–3295.
- BETHELL, D. & COCKERILL, A. F. (1966). *J. Chem. Soc. B*, pp. 917–922.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1971). *XFLS*. Report ORNL-59-4-37. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CAMERON, T. S. & PROUT, C. K. (1969). *J. Chem. Soc. C*, pp. 2292–2295.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- DE LA HARPE, C. & VAN DORP, W. A. (1875). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* p. 1048.
- DICHMANN, K. S., NYBURG, S. C., PICKARD, F. H. & POTWOROWSKI, J. A. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 27–36.
- FALLON, L., AMMON, H. L., WEST, R. & RAO, V. N. M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2407–2410.
- FENIMORE, C. P. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 295–303.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GRAEBE, C. & VON MANTZ, B. (1896). *Justus Liebigs Ann. Chem.* **290**, 238–246.
- GROTH, P. (1906–1919). *Chem. Kristallogr.* **5**, 431.
- HARNIK, E., HERBSTEIN, F. H., SCHMIDT, G. M. J. & HIRSHFELD, F. L. (1954). *J. Chem. Soc.* pp. 3288–3294.
- HARNIK, E. & SCHMIDT, G. M. J. (1954). *J. Chem. Soc.* pp. 3295–3302.
- MILLS, J. F. D. & NYBURG, S. C. (1963). *J. Chem. Soc.* pp. 308–321.
- NYBURG, S. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 779–780.
- NYBURG, S. C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 251–253.
- SASVÁRI, K. & LÖW, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 840–848.
- SUSUKI, K. & FUJIMOTO, M. (1963). *Nippon Kagaku Zasshi*, **36**, 1654–1657.
- TAYLOR, W. H. (1936). *Z. Kristallogr.* **93**, 151–155.
- THOMAS, R. & COPPENS, P. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1800–1806.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 567–570

Acide Bicyclo[4.1.0]heptanedicarboxylique-3,4-(1R*,3R*,4R*,6S*), C₉H₁₂O₄

PAR N'DÉDÉ EBBY

Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Nationale de Côte d'Ivoire, 04 BP 322 Abidjan 04, Côte d'Ivoire

JACQUES LAPASSET

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, † USTL, place E. Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

ET LOUIS PIZZALA, JEAN-PIERRE AYCARD ET HUBERT BODOT

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille CEDEX 13, France

(Reçu le 7 février 1983, accepté le 7 décembre 1984)

Abstract. $M_r = 184.2$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 14.986$ (4), $b = 11.358$ (2), $c = 8.480$ (2) Å, $\alpha = 98.81$ (6), $\beta = 77.00$ (5), $\gamma = 98.91$ (6)°, $V = 1378.9$ (6) Å³, $Z = 6$, $D_x = 1.33$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 0.895$ mm⁻¹, $F(000) = 588$, final $R = 0.072$ for 3039 reflections. The three independent molecules of the asymmetric unit are associated through conventional hydrogen bonds to form a trimer, each molecule being bonded to the other two. The associated carboxyl groups mark the boundaries of a large cavity.

Introduction. Ce composé a été choisi pour servir de référence à une série d'études cristallographiques

† Laboratoire associé au CNRS, LA 233.

consacrées principalement à des composés bicyclo[4.1.0]heptaniques substitués par deux chlores en position 7 (Ebby, Lapasset, Pizzala, Aycard & Bodot, 1980).

Partie expérimentale. Préparation par saponification du diester correspondant (Pizzala, 1978). Densité mesurée par flottation. Monocristal de dimensions 0,38 × 0,22 × 0,13 mm. Diffractomètre Enraf–Nonius CAD-3. Paramètres de la maille obtenus à partir de 15 réflexions ($15 < \theta < 25^\circ$). 3975 réflexions indépendantes enregistrées (balayage $\theta/2\theta$; $\theta < 65^\circ$; $\sin\theta/\lambda < 0,588$ Å⁻¹; $h-16-16$, $k-13-13$, $l-10-12$), 3039 réflexions conservées [$I > 3\sigma(I)$], puis corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, mais pas

d'absorption. 1 réflexion de référence (3 $\bar{1}1$) contrôlée toutes les 60 mesures; pas de fluctuation significative de son intensité (<3%). Structure résolue par méthodes directes (*MULTAN*; Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974); affinement par moindres carrés, avec matrice complète, basé sur les *F* (*ORFLS*; Busing, Martin & Levy, 1962); poids égaux à 1. L'unité asymétrique comportant trois molécules, ce qui représente 39 atomes, compte non tenu des hydrogènes, un cycle d'affinement a nécessité trois passages successifs à l'ordinateur, chacun d'eux étant consacré à une molécule. H révélés par synthèse ΔF , sauf ceux liés à C(7C) et O(321C) placés en position théorique. Pas d'affinement des hydrogènes. Agitation thermique anisotrope des atomes lourds. Hydrogènes affectés du B_{eq} des atomes porteurs. Dans le dernier cycle $(\Delta/\sigma)_{max} = 0,7$; dans la dernière série différence $(\Delta\rho)_{max} = 0,7 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. *R* final 0,072, *S* = 1,71. Facteurs de diffusion utilisés: atomes lourds (Doyle & Turner, 1968), atomes d'hydrogène (Stewart, Davidson & Simpson, 1965).

Discussion. Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1,* les distances et angles dans le Tableau 2.

On constate que les trois molécules indépendantes de l'unité asymétrique:

—s'associent par des liaisons d'hydrogènes faisant intervenir les substituants carboxyles, chaque molécule étant liée à deux autres (Fig. 1);

—forment une 'super molécule' qui est en fait l'exemple original d'une association trimère.

Les études antérieures d'acides dicarboxyliques ont montré jusqu'à présent, soit une association en chaîne (Benedetti, Pedone & Allegra, 1970), soit la formation de dimères (Viani, 1978); à notre connaissance il n'existe pas encore d'exemple de structure trimère.

La 'super molécule' est une structure chirale constituée des deux énantiomères de la molécule dans le rapport 1:2 (*cf.* Tableau 3: les signes des angles dièdres de *A* sont opposés à ceux de *B* et de *C*). Chacune des trois unités moléculaires de la 'super molécule' présente la même orientation du cyclopropane par rapport au plan moyen de son squelette carboné (Fig. 1).

Si l'on compare les géométries des trois molécules (Tableau 2), on observe quelques différences dont la plus importante, que nous n'avons pu interpréter, concerne la liaison C(7)—C(1).

Si l'on considère les valeurs des angles de torsion (Tableau 3), on remarque que la conformation de

chaque structure individuelle est assez proche de celles déjà observées dans des composés analogues (Ebby, Lapasset, Pizzala, Aycard & Bodot, 1980) ou dans des dérivés du cyclohexène (Viani, Lapasset, Aycard & Bodot, 1979), c'est-à-dire une conformation proche de

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique équivalents

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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
C(1A)	10349 (2)	7623 (3)	-2828 (4)	5,03 (9)
C(2A)	10098 (2)	6279 (2)	-3240 (3)	3,89 (7)
C(3A)	9554 (2)	5679 (2)	-1762 (3)	2,93 (6)
C(4A)	8729 (1)	6343 (2)	-966 (3)	2,91 (6)
C(5A)	9055 (2)	7634 (2)	-167 (3)	3,85 (7)
C(6A)	9835 (2)	8267 (2)	-1323 (4)	4,57 (8)
C(7A)	10799 (2)	8088 (3)	-1426 (4)	5,59 (10)
C(32A)	9262 (1)	4374 (2)	-2305 (3)	3,01 (6)
O(322A)	9782 (1)	3617 (2)	-2408 (2)	4,45 (6)
O(321A)	8457 (1)	4110 (2)	-2684 (3)	4,87 (6)
C(41A)	8078 (2)	5686 (2)	369 (3)	3,04 (6)
O(411A)	8328 (1)	4959 (2)	1017 (2)	4,44 (6)
O(412A)	7244 (1)	5963 (2)	736 (3)	5,56 (7)
C(1B)	4901 (2)	2422 (3)	8038 (3)	4,58 (8)
C(2B)	5183 (2)	1639 (2)	6443 (4)	4,82 (8)
C(3B)	6014 (2)	2240 (2)	5241 (3)	3,88 (7)
C(4B)	5800 (2)	3490 (2)	5112 (3)	3,88 (7)
C(5B)	5841 (2)	4300 (2)	6754 (3)	3,97 (7)
C(6B)	5204 (2)	3748 (3)	8201 (3)	4,42 (8)
C(7B)	5593 (2)	2966 (3)	9073 (4)	5,58 (10)
C(32B)	6142 (2)	1464 (2)	3619 (3)	4,15 (7)
O(321B)	6730 (2)	731 (2)	3395 (3)	5,58 (7)
O(322B)	5678 (2)	1548 (2)	2607 (3)	6,08 (7)
C(41B)	6451 (2)	4089 (2)	3741 (3)	3,91 (7)
O(412B)	6198 (1)	4814 (2)	3104 (3)	5,35 (7)
O(411B)	7279 (1)	3795 (2)	3377 (3)	5,78 (7)
C(1C)	7877 (3)	-1952 (3)	-5607 (4)	7,24 (12)
C(2C)	8291 (3)	-672 (3)	-5135 (4)	6,69 (11)
C(3C)	8098 (2)	-320 (3)	-3232 (4)	5,25 (9)
C(4C)	7067 (2)	-613 (3)	-2610 (4)	5,02 (9)
C(5C)	6818 (2)	-1987 (2)	-2671 (4)	5,06 (8)
C(6C)	7152 (2)	-2589 (3)	-4433 (5)	6,13 (10)
C(7C)	8092 (3)	-2882 (4)	-5004 (6)	4,57 (15)
C(32C)	8436 (2)	1016 (3)	-2960 (3)	4,65 (8)
O(321C)	7901 (1)	1749 (2)	-2884 (4)	6,64 (8)
O(322C)	9274 (2)	1289 (2)	2941 (3)	5,88 (7)
C(41C)	6782 (2)	-117 (3)	-795 (4)	4,50 (8)
O(411C)	7234 (2)	-160 (2)	199 (3)	7,07 (8)
O(412C)	5994 (2)	274 (2)	-460 (3)	6,90 (8)

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

	Molécule A	Molécule B	Molécule C	Moyenne
C(1)—C(2)	1,520 (4)	1,513 (4)	1,521 (5)	1,518
C(2)—C(3)	1,526 (3)	1,560 (4)	1,573 (4)	1,553
C(3)—C(4)	1,520 (3)	1,528 (4)	1,518 (4)	1,522
C(4)—C(5)	1,572 (3)	1,555 (3)	1,543 (4)	1,557
C(5)—C(6)	1,511 (4)	1,527 (3)	1,551 (5)	1,530
C(6)—C(7)	1,471 (5)	1,494 (5)	1,455 (6)	1,473
C(7)—C(1)	1,485 (5)	1,507 (5)	1,351 (6)	1,448
C(3)—C(32)	1,510 (3)	1,506 (3)	1,523 (4)	1,513
C(4)—C(41)	1,525 (3)	1,514 (3)	1,543 (4)	1,527
C(32)—O(321)	1,297 (3)	1,268 (4)	1,249 (4)	1,271
C(32)—O(322)	1,228 (3)	1,242 (4)	1,228 (4)	1,233
C(41)—O(411)	1,205 (3)	1,199 (4)	1,205 (4)	1,203
C(41)—O(412)	1,294 (3)	1,293 (3)	1,283 (4)	1,290
C(6)—C(1)—C(2)	119,8 (2)	120,9 (2)	120,7 (3)	120,5
C(1)—C(2)—C(3)	112,6 (2)	113,8 (2)	111,8 (3)	112,7
C(2)—C(3)—C(4)	109,1 (2)	107,5 (2)	107,1 (3)	107,9
C(3)—C(4)—C(5)	110,5 (2)	109,1 (2)	109,3 (2)	109,6
C(4)—C(5)—C(6)	111,2 (2)	112,1 (2)	109,4 (2)	110,8
C(5)—C(6)—C(1)	122,3 (2)	119,2 (2)	120,9 (3)	120,8
O(321)—C(32)—O(322)	122,6 (2)	123,9 (2)	124,1 (3)	123,5
O(411)—C(41)—O(412)	123,1 (2)	124,1 (2)	124,4 (3)	123,9
C(3)—C(32)—O(321)	116,9 (2)	115,7 (3)	116,3 (3)	116,3
C(3)—C(32)—O(322)	120,5 (2)	120,4 (3)	119,4 (3)	120,1
C(4)—C(41)—O(411)	121,9 (2)	120,3 (2)	122,9 (3)	121,7
C(4)—C(41)—O(412)	115,0 (2)	115,5 (3)	112,5 (3)	114,3

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope et le tableau des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39906: 28 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.

la forme demi-chaise, mais présentant une certaine tendance vers la forme sofa comme le montrent les différences entre les angles dièdres correspondant aux liaisons centrales C(1)–C(2) et C(5)–C(6) [5,6 (8), 5,3 (8) et 2,5 (10)° respectivement pour les molécules A, B et C].

Géométrie et conformation des carboxyles

Généralement, les acides carboxyliques associent leurs groupements carboxyles par ponts d'hydrogène selon le schéma classique du pseudo-cycle (Beagley, 1973, 1975; Leiserowitz, 1976; Viani, 1978) et les huit atomes participant à ces pseudo-cycles sont sensiblement coplanaires.

Notre 'super molécule' présente trois pseudo-cycles de ce type; les distances O...O et les angles C=O...O [respectivement 2,67 (1) Å et 122,3 (1)° en moyenne] sont typiques des liaisons hydrogènes dans les acides carboxyliques (Benedetti, Corradini, Pedone & Post, 1969; Ichikawa, 1978; Derissen & Smith, 1978; Viani, 1978). Ce type d'association trimère pose cependant deux questions:

–Est-ce la meilleure manière d'obtenir des pseudo-cycles plans de façon qu'il n'y ait pas d'interaction entre les substituants?

–Ce type d'association conduit-il à la conformation la plus stable du substituant exocyclique (c'est-à-dire H éclipsé par la liaison C=O)?

Si l'on considère nos molécules, on constate à l'aide d'un modèle de Dreiding qu'il est impossible de les grouper 2 à 2 de façon à rendre coplanaires les atomes des pseudo-cycles. La première association possible est celle en trimère. Nous ne pouvons cependant pas justifier si elle est la seule et la meilleure. Si l'on tient

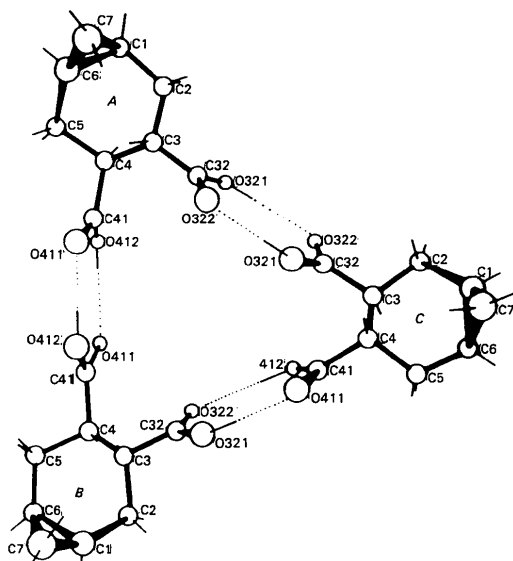


Fig. 1. Structure moléculaire projetée suivant la normale au plan moyen du cycle à six chaînons de la molécule A.

Tableau 3. Angles de torsion endocycliques (°)

Liaison centrale	Molécule A*	Molécule B	Molécule C	Demi-chaise†	Sofa†	
C(1)–C(2)	–19,2 (4)	17,3 (4)	17,8 (5)	–15	–20	0
C(2)–C(3)	52,7 (3)	–49,8 (3)	–51,8 (4)	46	51	32
C(3)–C(4)	–68,3 (2)	69,6 (3)	73,4 (3)	–63	–58	–58
C(4)–C(5)	47,1 (3)	–55,1 (3)	–56,0 (4)	46	32	51
C(5)–C(6)	–13,4 (4)	21,2 (4)	20,3 (5)	–15	0	–20
C(6)–C(1)	0,4 (5)	–2,7 (5)	–2,1 (6)	0	–5,7	–5,7

* La molécule A est l'énantiomère des molécules B et C.

† Valeurs calculées pour le cyclohexène (Bucourt, 1974).

compte des écarts assez faibles observés sur la position des atomes par rapport au plan moyen de ces pseudo-cycles (valeur maximale: 0,09 Å), on est enclin à donner une réponse affirmative à la première question. En effet, on peut supposer que ces écarts résultent peut être des contraintes imposées par cette association particulière.

D'autre part, les calculs théoriques (Dunitz & Strickler, 1966; Allinger & Chang, 1977) montrent généralement que les groupements carboxyles les plus stables sont ceux dans lesquels le carbonyle C=O est éclipsé soit avec la liaison C–C, soit avec la liaison C_α–H. Mais, du fait de la barrière de rotation très basse (2,1 kJ mol^{–1} pour l'acide acétique), une interaction quelconque (intra- ou intermoléculaire), même faible, peut modifier cette conformation privilégiée. Comme le montrent les projections de Newman suivant les liaisons C(3)–C(32) et C(4)–C(41), les écarts à l'éclipsage du carbonyle (de 13 à 40°) semblent être le moyen le plus efficace pour les molécules de minimiser l'interaction stérique entre deux groupements carboxyles d'une même molécule.

La caractéristique essentielle de la 'super molécule' est de présenter une importante cavité centrale. Nous avons déterminé à partir des positions des six carbones C(3) et C(4) des trois molécules, le barycentre de celles-ci. Par rapport à ce point (coordonnées fractionnaires: $x = 0,7544$, $y = 0,2803$, $z = 0,0297$), les atomes de carbone et d'oxygène les plus proches sont respectivement C(41A) (3,2 Å) et O(411A) (2,6 Å).

Références

- ALLINGER, N. L. & CHANG, S. H. M. (1977). *Tetrahedron*, **33**, 1561–1567.
- BEAGLEY, B. (1973). *Mol. Struct. Diff. Methods*, **1**, 93.
- BEAGLEY, B. (1975). *Mol. Struct. Diff. Methods*, **3**, 66.
- BENEDETTI, E., CORRADINI, P., PEDONE, E. & POST, B. (1969). *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4072–4074.
- BENEDETTI, E., PEDONE, C. & ALLEGRA, G. J. (1970). *J. Phys. Chem.* **74**, 512–516.
- BUCOURT, R. (1974). *Top. Stereochem.* **8**, 159–224.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DERISSEN, J. L. & SMITH, P. H. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 842–853.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- DUNITZ, J. D. & STRICKLER, P. (1966). *Helv. Chim. Acta*, **49**, 2505.
- EBBY, N., LAPASSET, J., PIZZALA, L., AYCARD, J. P. & BODOT, H. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 184–186.
- ICHIKAWA, M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2074–2080.

LEISEROWITZ, L. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 775–802.

MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J.-P. (1974). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.

PIZZALA, L. (1978). Thèse d'Etat. Univ. de Provence, Marseille.

STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

VIANI, R. (1978). Thèse d'Etat, Univ. de Provence, Marseille.

VIANI, R., LAPASSET, J., AYCARD, J. P. & BODOT, H. (1979). *J. Org. Chem.* **44**, 899–902.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 570–573

Structure of Two Isomers of *cisoid-4a,4b-trans-4b-2-(1,3-Dithiolan-2-yl)-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,8a,9-dodecahydro-2,4b-dimethylphenanthren-3-one*, C₁₉H₂₈OS₂

BY J. H. NOORDIK AND J. M. M. SMITS

Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, Toernooiveld, 6525 ED Nijmegen, The Netherlands

AND A. SICHERER-ROETMAN, B. J. M. JANSEN AND AE. DE GROOT

Laboratory of Organic Chemistry, Agricultural University, Wageningen, The Netherlands

(Received 21 May 1984; accepted 26 November 1984)

Abstract. Epimer (3a): $M_r = 336.53$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 8.096$ (2), $b = 3.338$ (3), $c = 26.465$ (4) Å, $V = 1786.5$ (8) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.25$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 2.86$ cm⁻¹, $F(000) = 728$, $T = 290$ K. Final conventional $R = 0.028$ for 1962 unique observed reflections. Epimer (3b): $M_r = 336.53$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 11.340$ (3), $b = 6.386$ (3), $c = 25.159$ (6) Å, $\beta = 101.20$ (2)°, $V = 1787$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.25$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 2.86$ cm⁻¹, $F(000) = 728$, $T = 290$ K. Final conventional $R = 0.043$ for 1121 unique observed reflections. The structure determinations confirm the chemically anticipated stereochemistry of the title compounds. Both epimers (key intermediates in the synthesis of a momilactone model) have a conformation with *trans-syn* coupled rings, in which the ring containing the dithiolane-ring substituted C atom has a chair conformation. Compound (3a) is shown to be the α -dithiolanyl epimer, compound (3b) the β -dithiolanyl epimer. The geometric features of the epimers are very similar.

Introduction. The fungitoxic momilactones (e.g. momilactone A, 1) form a class of rather unusual natural products, possessing a *trans-syn*-hydrophenanthrene skeleton (Kato, Aizawa, Tsunakawa, Sasaki, Kitahara & Takahashi, 1977; Tsunakawa, Ohba, Sasaki, Kabuto, Kato, Kitahara & Takahashi, 1976; Cartwright, Langcake, Pryce, Leworthy & Ride, 1981). An approach to their synthesis is in progress and has recently resulted (Sicherer-Roetman, Jansen & de Groot, 1984) in the synthesis of model compound (2), which possesses all the main features of the BC ring

system of the momilactones. Key intermediates in this synthesis are the thiolanyl compounds (3a) and (3b) (Fig. 1), which were obtained *via* two different synthetic routes. It was clear from spectral evidence that both (3a) and (3b) possessed the desired *trans-syn*-fused ring system and that they were epimeric at the dithiolane-ring substituted C atom. However, the configuration at this C atom of each of the compounds, which is of vital importance for the synthesis of (2), could not be deduced from the spectra. Therefore the crystal structure of both compounds was determined to provide definite proof of their stereochemistry.

Experimental. Epimer (3a): crystals obtained by recrystallization from diisopropyl ether, unintentional selective crystallization of one optical isomer from racemic solution, plates, crystal $0.30 \times 0.18 \times 0.07$ mm used. Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer, Mo $K\alpha$ radiation, graphite-crystal monochromator.

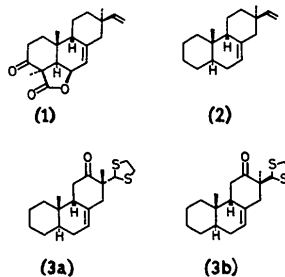


Fig. 1. Structural formulae of momilactone A (1), and model compounds (2, 3a, 3b).