

FLECKENSTEIN, A. (1964). *Verh. Dtsch. Ges. Inn. Med.* **70**, 81–90.
 GLOSSMAN, H. & HORNING, R. (1980). *Mol. Cell. Endocrinol.* **19**, 243–249.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 JANIS, R. A. & TRIGGLE, D. J. (1983). *J. Med. Chem.* **26**, 775–785.
 KARLINER, J. S., MOTULSKY, H. J., DUNLAP, J., HELLER BROWN, J. & INSEL, A. (1982). *J. Cardiovasc. Pharmacol.* **4**, 515–522.
 MCGRATH, J. C. (1982). *Biochem. Pharmacol.* **31**, 467–484.

MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
 MELCHIORRE, C. & GALLUCI, P. (1983). *Farmaco Ed. Sci.* **38**, 950–956.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 STONE, P. H., ANTMAN, E. M., MULLER, J. E. & BRAUNWALD, E. (1980). *Ann. Intern. Med.* **93**, 886–892.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 627–630

Structures et Configurations Absolues de Trois Isomères du (Chloro-3 phénoxy)-6 Méthyl-2 Oxa-1 Aza-4 Spiro[4,5]décanone-3, C₁₅H₁₈ClNO₃

PAR L. DUPONT ET O. DIDEBERG

Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique B5, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

ET A. MONTEIL

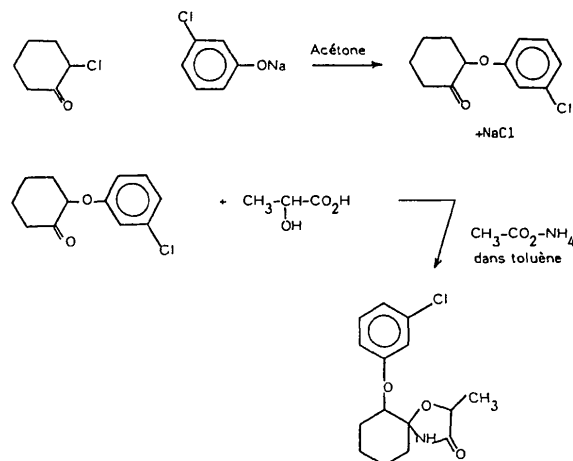
Riom Laboratoires-CERM, Route de Marsat, BP 140, F-63203 Riom CEDEX, France

(Reçu le 16 juillet 1984, accepté le 12 décembre 1984)

Abstract. CERM 3726[®]. Isomer (I): $M_r = 295.77$, monoclinic, $P2_1$, $a = 11.225$ (3), $b = 16.861$ (4), $c = 8.473$ (2) Å, $\beta = 108.88$ (4)°, $V = 1517.4$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.29$ g cm⁻³, m.p. = 404 K, Cu K α , $\lambda = 1.5418$ Å, $\mu = 21.78$ cm⁻¹, $F(000) = 624$, $T = 298$ K, $R = 0.089$ for 2754 observed reflexions. Isomer (II): $M_r = 295.77$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 7.913$ (2), $b = 28.843$ (5), $c = 6.285$ (2) Å, $V = 1434.4$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.37$ g cm⁻³, m.p. = 448 K, Cu K α , $\mu = 23.03$ cm⁻¹, $F(000) = 624$, $T = 298$ K, $R = 0.071$ for 1550 observed reflexions. Isomer (III): $M_r = 295.77$, monoclinic, $P2_1$, $a = 11.933$ (3), $b = 7.883$ (2), $c = 9.094$ (2) Å, $\beta = 119.02$ (4)°, $V = 748.0$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.31$ g cm⁻³, m.p. = 424 K, Cu K α , $\mu = 23.31$ cm⁻¹, $F(000) = 312$, $T = 298$ K, $R = 0.076$ for 1474 observed reflexions. Synthesis is from lactic acid L(+) (*S* configuration). (I) (both independent molecules) has $6S, 5S, 2S$, (II) has $6R, 5R, 2S$ and (III) has $6S, 5R, 2S$. In each case, the cohesion of the crystals is the result of intermolecular N–H...O hydrogen bonds and van der Waals interactions. The cyclohexyl ring has a chair conformation, with the heterocyclic ring more or less planar.

Introduction. Le CERM 3726* est un composé à activité stimulante dont l'étude clinique est en cours. Le but de ce travail est de déterminer les configurations de

trois isomères qui ont été séparés par chromatographie liquide à haute performance. La synthèse a été effectuée en utilisant de l'acide lactique L(+) de configuration *S* suivant le schéma suivant.



Partie expérimentale. Données expérimentales décrites dans Tableau 1.* Composé synthétisé au CERM.

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques et des coordonnées des atomes d'hydrogène ont été déposées à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39965: 33 pp.). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

* Brevet CERM, Belg. 833,651 – Ger. Offen. 2,542,154 – Neth. Appl. 7,511,389.

Tableau 1. *Données expérimentales*

Isomère	(I)	(II)	(III)
Cristallisation	Méthanol	Ethanol (75%)–acétone (25%)	Ethanol
Dimensions cristal (mm)	0,6 × 0,5 × 0,5	0,6 × 0,4 × 0,3	0,6 × 0,5 × 0,4
Détermination de la maille			
–nombre de réflexions	9	9	8
–limites en θ (°)	(25,8, 36,9)	(31,1, 37,0)	(33,3, 42,7)
Réflexions mesurées	3364	1969	1725
θ_{\max} (°)	70	70	70
Limites en h, k, l	(0,13), (0,20), ($\bar{10}$,9)	(0,9), (0,34), (0,7)	(0,13), (0,8), ($\bar{11}$,9)
Réflexions indépendantes	2926	1585	1504
R_{int} (%)	1,4	0,9	2,3
Réflexions [$I > 2,5\sigma(I)$]	2754	1550	1474
Réflexions de références et limites	504 (3874, 3945) 060 (4632, 4759)	0,20,0 (4745, 4961) 400 (6503, 6727)	500 (2813, 2923) 333 (4281, 4447)
Corrections d'absorption: limites	0,84, 0,99	0,70, 0,99	0,69, 0,99
R	0,089	0,071	0,076
wR	0,095	0,071	0,074
$\chi\{w = 1/[\sigma^2(F) + xF^2]\}$	0,0367	0,0794	0,0913
$(\Delta/\sigma)_{\max}$ non H	0,89	0,79	0,45
Fourier différence synthèse: hauteur min. et max. (e Å ⁻³)	(–0,5, 0,6)	(–0,7, 0,4)	(–0,8, 0,3)

Numéro de référence: 3726 CERM. Diffractomètre à quatre cercles Hilger & Watts, radiation Cu K α filtrée avec Ni, mode de balayage ω . Correction d'absorption par la méthode semi-empirique de North, Phillips & Mathews (1968). Structures déterminées avec *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Dans chaque cas, solution avec meilleur critère de confiance CFOM fourni les positions de la plupart des atomes non-hydrogène. L'isomère (I) présenté quelques difficultés. Plusieurs passages de *MULTAN* nécessaires, en élargissant notamment base de départ, pour obtenir fragments moléculaires identifiables seulement après recyclage avec synthèse Fourier-pondérée. Affinements basés sur F (matrice entière des équations normales) avec *SHELX76* (Sheldrick, 1976); facteurs de température anisotropes affinés pour tous les atomes non-hydrogène; H placés suivant une géométrie standard. Facteurs de diffusion sont ceux de *SHELX*.

Discussion. Le Tableau 2 donne les coordonnées fractionnaires, le Tableau 3 les distances et angles interatomiques.

La molécule C₁₅H₁₈ClNO₃ présente trois carbones asymétriques C(7), C(12) et C(14) (Fig. 1) selon la numérotation adoptée pour cette étude. Suivant la nomenclature IUPAC, il s'agit respectivement des atomes 6, 5 et 2 du groupe décanone. L'acide lactique L(+) ayant été utilisé dans la synthèse, les configurations absolues ont pu être déterminées. Le carbone C(14) est de la configuration *S* dans les trois isomères, comme dans l'acide lactique utilisé. Ainsi les deux molécules indépendantes de l'isomère (I) ont la même configuration C(7)*S* C(12)*S* C(14)*S*, tandis que (II) a C(7)*R* C(12)*R* C(14)*S* et (III): C(7)*S* C(12)*R* C(14)*S*. L'anneau cyclohexyle est du type chaise.

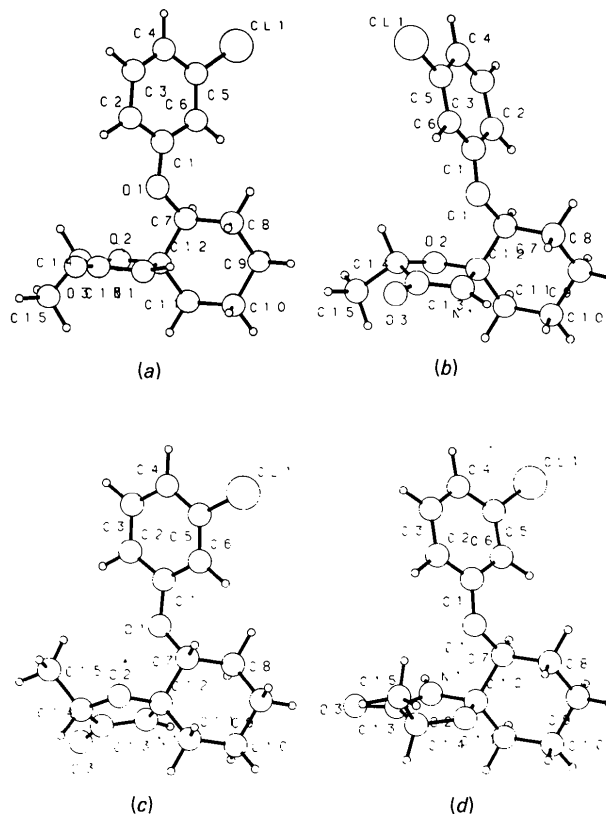


Fig. 1. (a) Isomère (I), molécule A. (b) Isomère (I), molécule B. (c) Isomère (II). (d) Isomère (III).

L'hétérocycle (à cinq atomes) est plus ou moins plan suivant les cas: dans (I, molécule A), les angles de torsion internes sont inférieurs à 9,9 (9)°; de même dans (I, molécule B): 17,2 (9), (II): 4,8 (5) et (III): 4,1 (5)°. L'angle dièdre entre le plan C(1)O(1)C(7) et le

Tableau 2. *Coordonnées fractionnaires ($\times 10^4$) et les B_{eq} des atomes non-hydrogène, avec les écarts-type*

$B_{eq} = \frac{8}{3}\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \bar{a}_j$ où a_i est la constante de la maille directe. La numérotation des atomes de la molécule B de l'isomère (I) a été incrémentée de 20 par rapport à celle de A.

Isomère (I)	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
C(1)	994 (5)	4187	-1783 (7)	4,92 (13)
C(2)	253 (5)	3686 (4)	-1197 (8)	5,91 (16)
C(3)	-263 (8)	3027 (5)	-2181 (15)	8,76 (34)
C(4)	-39 (7)	2862 (4)	-3569 (12)	7,90 (24)
C(5)	686 (5)	3374 (4)	-4149 (8)	6,39 (16)
C(6)	1223 (6)	4046 (4)	-3268 (8)	5,79 (15)
C(7)	2255 (4)	5397 (3)	-1102 (5)	3,96 (10)
C(8)	1568 (5)	5955 (4)	-2484 (5)	5,01 (13)
C(9)	2377 (6)	6651 (4)	-2630 (7)	6,04 (17)
C(10)	2879 (6)	7095 (4)	-988 (8)	5,68 (15)
C(11)	3603 (4)	6538 (4)	382 (6)	4,83 (12)
C(12)	2834 (3)	5826 (3)	563 (4)	3,38 (8)
C(13)	1912 (3)	5597 (3)	2615 (4)	3,97 (9)
C(14)	3087 (4)	5109 (4)	3036 (6)	5,06 (14)
C(15)	4030 (5)	5298 (6)	4729 (7)	6,86 (23)
Cl(1)	954 (2)	3166 (2)	-5998 (3)	9,69 (7)
N(1)	1856 (3)	6035 (3)	1280 (4)	3,75 (8)
O(1)	1425 (6)	4818 (3)	-784 (6)	7,28 (16)
O(2)	3634 (3)	5308 (3)	1763 (4)	5,41 (10)
O(3)	1132 (3)	5576 (3)	3354 (3)	5,34 (10)
C(21)	6345 (4)	4217 (3)	9104 (6)	4,69 (11)
C(22)	5217 (5)	4003 (4)	9406 (8)	5,70 (15)
C(23)	4424 (5)	3481 (4)	8236 (9)	6,35 (16)
C(24)	4687 (5)	3183 (4)	6890 (9)	6,43 (17)
C(25)	5844 (5)	3415 (4)	6684 (7)	5,42 (14)
C(26)	6635 (4)	3919 (3)	7784 (7)	5,04 (13)
C(27)	7095 (4)	5057 (4)	11569 (7)	5,60 (15)
C(28)	7989 (7)	4619 (5)	13126 (10)	7,12 (22)
C(29)	7932 (6)	5010 (5)	14689 (8)	6,94 (20)
C(30)	8219 (5)	5894 (5)	14690 (6)	6,29 (17)
C(31)	7368 (4)	6310 (4)	13173 (6)	5,18 (13)
C(32)	7423 (4)	5912 (4)	11573 (5)	4,83 (12)
C(33)	8543 (4)	6371 (4)	9863 (5)	4,99 (13)
C(34)	7142 (4)	6503 (6)	8981 (6)	7,22 (21)
C(35)	6823 (7)	7364 (8)	8361 (11)	10,01 (35)
Cl(21)	6215 (2)	3023 (2)	5034 (3)	10,55 (9)
N(21)	8645 (3)	6063 (3)	11344 (4)	4,13 (8)
O(21)	7215 (4)	4728 (4)	10057 (6)	8,26 (17)
O(22)	6580 (3)	6330 (4)	10205 (4)	6,83 (14)
O(23)	9372 (3)	6537 (3)	9317 (4)	5,66 (10)
Isomère (II)				
C(1)	4404 (4)	-675 (1)	5186 (5)	2,84 (7)
C(2)	3749 (5)	-547 (1)	7140 (5)	3,41 (7)
C(3)	3923 (5)	-89 (1)	7834 (6)	3,80 (8)
C(4)	4732 (5)	240 (1)	6574 (8)	4,23 (9)
C(5)	5348 (5)	103 (1)	4626 (7)	3,57 (8)
C(6)	5233 (4)	-351 (1)	3884 (6)	3,10 (7)
C(7)	4535 (4)	-1274 (1)	2516 (5)	2,68 (6)
C(8)	6390 (4)	-1398 (1)	2208 (6)	3,20 (7)
C(9)	6707 (5)	-1565 (2)	-66 (7)	4,23 (9)
C(10)	5590 (5)	-1975 (1)	-598 (6)	4,14 (9)
C(11)	3738 (5)	-1857 (1)	-242 (5)	3,36 (7)
C(12)	3405 (4)	-1691 (1)	2025 (5)	2,49 (6)
C(13)	2139 (3)	-2179 (1)	4493 (5)	2,53 (6)
C(14)	817 (3)	-1843 (1)	3717 (6)	3,08 (7)
C(15)	103 (5)	-1558 (2)	5522 (8)	4,70 (10)
Cl(1)	6360 (2)	502 (0)	3006 (3)	6,07 (4)
N(1)	3578 (3)	-2067 (1)	3576 (4)	2,55 (5)
O(1)	4195 (3)	-1133 (1)	4633 (4)	3,09 (5)
O(2)	1682 (3)	-1555 (1)	2229 (5)	3,67 (6)
O(3)	1902 (3)	-2497 (1)	5739 (4)	3,19 (5)
Isomère (III)				
C(1)	2842 (4)	3800	2838 (4)	3,78 (11)
C(2)	3531 (4)	4949 (9)	4090 (5)	4,60 (14)
C(3)	4180 (4)	4376 (11)	5773 (5)	4,95 (14)
C(4)	4125 (4)	2716 (10)	6167 (4)	4,70 (13)
C(5)	3386 (3)	1591 (9)	4869 (4)	4,16 (12)
C(6)	2735 (4)	2101 (8)	3195 (5)	4,10 (12)
C(7)	1761 (3)	3354 (8)	-166 (4)	3,60 (10)
C(8)	320 (3)	3137 (9)	-895 (5)	4,81 (13)
C(9)	-246 (3)	2096 (10)	-2485 (6)	5,35 (14)
C(10)	64 (4)	2836 (11)	-3824 (6)	5,52 (13)
C(11)	1515 (3)	3087 (9)	-3080 (4)	4,28 (11)
C(12)	2082 (3)	4155 (7)	-1472 (4)	3,17 (9)
C(13)	3811 (3)	5946 (7)	-747 (4)	3,19 (8)
C(14)	2604 (3)	7040 (8)	-1485 (5)	4,00 (10)
C(15)	2660 (5)	8389 (10)	-251 (8)	5,54 (16)

Tableau 2 (suite)

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Cl(1)	3275 (1)	-559 (6)	5357 (2)	5,82 (5)
N(1)	3462 (2)	4367 (7)	-754 (3)	3,35 (8)
O(1)	2274 (3)	4479 (7)	1248 (3)	4,73 (10)
O(2)	1601 (2)	5844 (7)	-1835 (3)	3,63 (7)
O(3)	4904 (2)	6477 (7)	-277 (3)	4,07 (8)

Tableau 3. *Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) avec les écarts-type entre parenthèses*

	(I) (A)	(I) (B)	(II)	(III)
C(2)-C(1)	1,386 (9)	1,418 (8)	1,383 (5)	1,373 (6)
C(6)-C(1)	1,384 (9)	1,359 (8)	1,405 (5)	1,398 (6)
O(1)-C(1)	1,347 (6)	1,355 (7)	1,376 (4)	1,373 (4)
C(3)-C(2)	1,397 (11)	1,406 (8)	1,400 (5)	1,413 (6)
C(4)-C(3)	1,310 (17)	1,363 (11)	1,391 (6)	1,366 (9)
C(5)-C(4)	1,382 (12)	1,420 (9)	1,376 (6)	1,396 (7)
C(6)-C(5)	1,383 (9)	1,358 (7)	1,392 (4)	1,391 (5)
Cl(1)-C(5)	1,724 (8)	1,715 (7)	1,732 (4)	1,773 (5)
C(8)-C(7)	1,505 (7)	1,561 (9)	1,524 (4)	1,523 (5)
C(12)-C(7)	1,531 (5)	1,488 (10)	1,529 (4)	1,548 (5)
O(1)-C(7)	1,434 (8)	1,442 (8)	1,417 (4)	1,432 (5)
C(9)-C(8)	1,513 (9)	1,499 (12)	1,529 (5)	1,507 (7)
C(10)-C(9)	1,518 (8)	1,525 (12)	1,513 (6)	1,548 (7)
C(11)-C(10)	1,509 (8)	1,504 (7)	1,521 (5)	1,536 (5)
C(12)-C(11)	1,515 (7)	1,532 (8)	1,527 (4)	1,532 (5)
N(1)-C(12)	1,460 (5)	1,469 (6)	1,468 (3)	1,458 (3)
O(2)-C(12)	1,418 (5)	1,423 (6)	1,425 (4)	1,424 (5)
N(1)-C(13)	1,334 (6)	1,329 (6)	1,317 (4)	1,311 (5)
O(3)-C(13)	1,231 (5)	1,199 (6)	1,220 (4)	1,232 (4)
C(14)-C(13)	1,497 (7)	1,524 (6)	1,508 (4)	1,527 (5)
C(15)-C(14)	1,516 (7)	1,546 (16)	1,510 (5)	1,524 (7)
O(2)-C(14)	1,443 (7)	1,408 (7)	1,425 (4)	1,433 (5)
C(6)-C(1)-C(2)	122,0 (4)	121,3 (5)	121,0 (3)	121,6 (4)
O(1)-C(1)-C(2)	113,0 (6)	124,6 (5)	115,8 (3)	114,0 (4)
O(1)-C(1)-C(6)	124,9 (5)	114,1 (5)	123,3 (3)	124,3 (4)
C(3)-C(2)-C(1)	116,9 (8)	115,5 (6)	119,4 (3)	118,7 (5)
C(4)-C(3)-C(2)	122,8 (9)	124,2 (6)	120,8 (4)	121,3 (5)
C(5)-C(4)-C(3)	119,5 (7)	117,1 (5)	118,3 (3)	118,5 (4)
C(6)-C(5)-C(4)	121,6 (7)	120,6 (6)	123,0 (3)	122,0 (5)
Cl(1)-C(5)-C(4)	119,5 (6)	117,8 (5)	119,7 (3)	119,3 (3)
Cl(1)-C(5)-C(6)	118,9 (6)	121,6 (5)	117,2 (2)	118,7 (4)
C(5)-C(6)-C(1)	117,1 (6)	121,3 (5)	117,5 (3)	117,8 (4)
C(12)-C(7)-C(8)	112,3 (4)	111,5 (4)	110,7 (3)	111,0 (3)
O(1)-C(7)-C(8)	111,8 (4)	110,5 (6)	111,7 (3)	111,1 (3)
O(1)-C(7)-C(12)	104,9 (4)	106,3 (5)	107,7 (2)	106,2 (3)
C(9)-C(8)-C(7)	112,3 (4)	109,8 (6)	110,5 (3)	111,4 (3)
C(10)-C(9)-C(8)	111,2 (5)	111,2 (6)	111,0 (3)	112,5 (4)
C(11)-C(10)-C(9)	110,3 (5)	112,3 (5)	110,8 (3)	110,6 (3)
C(12)-C(11)-C(10)	112,8 (4)	110,9 (5)	111,9 (3)	111,9 (4)
C(11)-C(12)-C(7)	111,6 (4)	110,2 (5)	109,6 (3)	110,4 (3)
N(1)-C(12)-C(7)	110,2 (3)	114,1 (5)	113,2 (2)	110,5 (2)
N(1)-C(12)-C(11)	112,4 (4)	110,3 (4)	111,8 (2)	111,7 (3)
O(2)-C(12)-C(7)	110,6 (4)	112,3 (4)	109,0 (2)	109,7 (3)
O(2)-C(12)-C(11)	108,1 (3)	107,3 (5)	109,6 (3)	110,5 (3)
O(2)-C(12)-N(1)	103,7 (3)	102,2 (4)	103,5 (2)	103,7 (3)
N(1)-C(13)-C(14)	107,7 (4)	106,3 (4)	107,5 (2)	107,7 (3)
O(3)-C(13)-C(14)	125,4 (4)	125,7 (4)	125,8 (2)	125,1 (4)
O(3)-C(13)-N(1)	126,9 (4)	128,0 (4)	126,7 (2)	127,2 (4)
C(15)-C(14)-C(13)	113,7 (5)	113,1 (6)	111,5 (3)	112,0 (3)
O(2)-C(14)-C(13)	104,4 (4)	104,3 (4)	104,7 (2)	103,5 (3)
O(2)-C(14)-C(15)	108,8 (4)	109,6 (7)	110,8 (3)	110,9 (3)
C(13)-N(1)-C(12)	112,3 (3)	113,2 (3)	113,0 (2)	113,5 (3)
C(7)-O(1)-C(1)	122,9 (5)	121,1 (5)	119,3 (2)	118,8 (3)
C(4)-O(2)-C(12)	110,8 (4)	111,3 (4)	111,0 (2)	111,4 (2)

plan benzénique prend successivement les valeurs suivantes: (IA): 3,3 (7), (IB): 184,6 (7), (II): 11,7 (3) et (III): 13,4 (3)°. La cohésion du cristal est assurée, outre les contacts de van der Waals, par des liaisons hydrogène intermoléculaires N-H...O ayant les caractéristiques suivantes: (I): N(1)(IA)...O(3)(IB) = 2,873 (9) Å, N-H...O = 154 (1)°, N(1)(IB)...O(3)-

(Ia) = 2,880 (9) Å, N—H...O = 153 (1)°; (II): N(1)...O(3) = 2,947 (6) Å, N—H...O = 177 (1)°; (III): N(1)...O(3) = 2,846 (7) Å, N—H...O = 166 (1)°. Les valeurs des masses volumiques calculées et des points de fusion mesurés indiquent que les cohésions cristallines décroissent dans l'ordre (II), (III) puis (I).

Les auteurs remercient M N. Busch, Directeur scientifique de Riom Laboratoires – CERM, qui leur a proposé le travail et fourni les échantillons.

Acta Cryst. (1985), **C41**, 630–632

Structure of 5,5-Dimethyltricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodecane-3,9-dione, C₁₄H₂₀O₂

BY ZBIGNIEW DAUTER*

Departments of Chemistry and Physics, University of York, Heslington, York YO1 5DD, England

JOHN V. GREENHILL

School of Pharmacy, University of Bradford, Bradford BD7 1DP, England

AND ALEXANDER KARAULOV AND COLIN D. REYNOLDS

Departments of Chemistry and Physics, University of York, Heslington, York YO1 5DD, England

(Received 20 July 1984; accepted 14 December 1984)

Abstract. $M_r = 220.3$, monoclinic, $P2/c$, $a = 10.731$ (3), $b = 6.411$ (2), $c = 17.719$ (3) Å, $\beta = 94.40$ (2)°, $V = 1215.4$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.204$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 0.543$ mm⁻¹, $F(000) = 480$, $T = 290$ (1) K, $R = 0.077$ for 1000 observed reflections. The bridged rings of the tricyclododecane system are in the usual boat conformation; the unbridged ring adopts a half-boat conformation. Bond lengths and angles are normal.

Introduction. 1,3-Cyclohexanedione (Ia) and dimedone (Ib) react with 2-cyclohexen-1-one (II) under acid catalysis to give stable products which are not furans (Greenhill, Moten & Hanke, 1984). The molecular formulae of the products were established by elemental analysis and mass spectrometry to be C₁₂H₁₄O₂ (IIIa) and C₁₄H₁₈O₂ (IIIb). The IR spectrum of (IIIb) showed $\nu(\text{C=O})$ (saturated) at 1720, $\nu(\text{C=O})$ (conjugated) at 1650 and $\nu(\text{C=C})$ at 1620 cm⁻¹. The last two bands were similar in appearance to those of the dibenzofuranones and unusually low for an enone system. Hydrogenations of the C=C double bonds of (IIIa) and (IIIb) were complete in a few minutes. The saturated diketones (IVa) $\nu(\text{C=O})$ 1718, 1700 cm⁻¹ and (IVb) $\nu(\text{C=O})$ 1715, 1690 cm⁻¹ both showed carbonyl

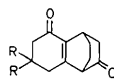
doublets. In order to confirm the formation of the tricyclododecane ring system and to establish the positions of the ketone groups an X-ray structure determination of (IVb) was undertaken.



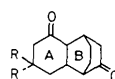
(Ia) R = H
(Ib) R = Me



(II)



(IIIa) R = H
(IIIb) R = Me



(IVa) R = H
(IVb) R = Me

Experimental. Colourless needles from ethanol. Crystal 0.60 × 0.25 × 0.15 mm. Hilger & Watts Y290 four-circle diffractometer controlled by a LSI-11 micro-computer. Unit cell from setting angles of 20 reflections, least-squares refinement. No absorption correction. Intensity measurements by ω scans, 30 steps of 0.02°, count time per step 1 s; $\theta_{\text{max}} = 51^\circ$, $h = -10$ to 10, $k = 0$ to 6, $l = 0$ to 17; 1958 reflections recorded including some Friedel pairs, 1272 unique, 270 with $I < 2\sigma(I)$ classified as unobserved, $R_{\text{int}} = 0.0182$. Intensity variation of

Références

- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.

* Permanent address: Department of Biochemistry, Technical University of Gdansk, Gdansk, Poland.