

References

- AMMON, H. L., ZHANG, D., CHOI, C. S., SANDUS, O., MARCHAND, A. P. & SURI, S. C. (1985). *Acta Cryst.* C41, 404–406.
 FLEISCHER, E. B. (1964). *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3889–3890.
 GEORGE, C. & GILARDI, R. (1983). *Acta Cryst.* C39, 1674–1676.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KARLE, J. (1968). *Acta Cryst.* B24, 182–186.
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* 21, 849–859.
 MARCHAND, A. P. & REDDY, D. S. (1984). *J. Org. Chem.* 49, 4078–4080.
 MARCHAND, A. P. & SURI, S. C. (1984). *J. Org. Chem.* 49, 2041–2043.
 SHELDRICK, G. M. (1980). *SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*. Univ. of Göttingen, West Germany.

Acta Cryst. (1985). C41, 791–793

Acétoxy-4 *tert*-Butyl-2 Cyclohexène-3 Carboxylate-1 de Méthyle-*cis*, C₁₄H₂₂O₄

PAR ROBERT VIANI

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–Cristallographie (CNRS–LA 233), Université de Montpellier II, place E. Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

ET JEAN-PIERRE AYCARD

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

(Reçu le 4 janvier 1983, accepté le 2 novembre 1984)

Abstract. $M_r = 254.33$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 8.576$ (3), $b = 7.834$ (3), $c = 22.291$ (7) Å, $\beta = 110.34$ (5)°, $V = 1404$ (3) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.19$ (2), $D_x = 1.203$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 0.719$ mm⁻¹, $F(000) = 552$, $T = 293$ K, final $R = 0.059$ for 1777 observed reflections. The ring conformation is intermediate between half-chair and sofa. The conformation of the methoxycarbonyl group averages its interactions with the vicinal methyls of the *tert*-butyl group. Bond lengths and angles are normal.

Introduction. Pour le composé étudié ici, les paramètres de résonance magnétique nucléaire (Lafrance, Aycard & Bodot, 1977) ont mis en évidence, en solution, une hétérogénéité conformationnelle où le conformère 'normal' comportant un groupe *tert*-butyle pseudo-équatorial est seulement présent à 60%. Ce résultat se distingue de celui obtenu pour l'acétoxy-1 *tert*-butyl-3 cyclohexénecarbonitrile-4-*cis*, conformationnellement homogène en solution, dont la structure cristalline et moléculaire a été étudiée (Viani & Lapasset, 1978) dans le cadre de cette série de mémoires (Viani, Lapasset, Aycard, Lafrance & Bodot, 1978; Viani & Lapasset, 1978, 1981; Cossu, Viani & Lapasset, 1981; Viani, Cossu & Lapasset, 1981; Viani, Lapasset & Aycard,

1984). Le présent mémoire permet, en particulier, d'établir une comparaison entre les deux structures.

Partie expérimentale. Le composé a été obtenu par réaction de Diels–Alder (Lafrance, Aycard & Bodot, 1977); cristal incolore parallélépipédique (0,32 × 0,20 × 0,15 mm); D_m mesuré par flottation. Diffractomètre Enraf–Nonius CAD-4. Réflexions enregistrées en balayage $\theta/2\theta$ ($\theta_{\max} = 65^\circ$). 12 réflexions pour déterminer les valeurs des paramètres de la maille. Pas de correction d'absorption. $(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 0,588$ Å⁻¹. Pas de variation systématique de la réflexion de référence mesurée toutes les 49 mesures; 2383 réflexions indépendantes enregistrées; 1778 conservées [$I > 3\sigma(I)$]. h 0–10, k 0–9, l –26–23. Détermination par méthodes directes (*MULTAN*; Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974). Affinement par moindres carrés (*ORFLS*; Busing, Martin & Levy, 1962); quantité minimisée: $\sum w|F_o| - |F_c|$, w déterminé par la méthode de Hughes (1941): $w = 1/(0,8 - 0,0003F + 0,001F^2)$ si $F_o \geq 18$, $w = 1/0,8$ si $F_o \leq 18$. Hydrogènes localisés par Fourier-différence. Agitation thermique anisotrope pour les atomes lourds. Hydrogènes affectés du $B_{\text{éq}}$ des atomes porteurs. Pas d'affinement des paramètres

relatifs aux hydrogènes; R final de 0,059.* Facteurs de diffusion de Doyle & Turner (1968) pour les atomes lourds et de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les hydrogènes. $wR = 0,054$, $S = 1,22$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,4$, $\Delta\rho_{\max} = 0,6 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des principaux plans moyens, les coordonnées réduites des hydrogènes, les distances relatives aux atomes d'hydrogène ainsi qu'une figure correspondant à des projections de Newman sélectionnées ont été déposées aux dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39880: 21 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.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents avec les écarts-type entre parenthèses

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}[a^2\beta_{11} + b^2\beta_{22} + c^2\beta_{33} + 2ab(\cos\gamma)\beta_{12} + 2ac(\cos\beta)\beta_{13} + 2bc(\cos\alpha)\beta_{23}]$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
C(1)	3628 (7)	5103 (7)	896 (3)	3,2 (2)
C(2)	5224 (7)	5179 (6)	1121 (3)	3,2 (2)
C(3)	6361 (6)	3801 (6)	1040 (3)	2,8 (2)
C(4)	5392 (7)	2059 (6)	894 (3)	3,0 (2)
C(5)	3728 (7)	2380 (7)	348 (3)	3,6 (2)
C(6)	2613 (7)	3664 (7)	520 (3)	3,9 (2)
C(7)	8104 (6)	3800 (7)	1572 (3)	3,2 (2)
C(8)	9145 (7)	2308 (8)	1476 (3)	4,7 (2)
C(9)	8048 (7)	3766 (8)	2243 (3)	4,2 (2)
C(10)	8988 (7)	5464 (8)	1491 (3)	4,9 (3)
C(11)	5115 (6)	1284 (6)	1457 (3)	2,9 (2)
O(12)	6134 (5)	-94 (5)	1680 (2)	3,9 (2)
O(13)	4143 (5)	1712 (5)	1699 (2)	4,1 (2)
C(14)	5991 (8)	-893 (7)	2237 (3)	4,7 (2)
O(15)	2664 (5)	6384 (5)	1066 (2)	4,1 (2)
C(16)	2055 (7)	7695 (7)	654 (3)	3,5 (2)
O(17)	2354 (7)	7828 (6)	182 (2)	7,4 (2)
C(18)	1042 (7)	8839 (7)	891 (3)	4,1 (2)

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

C(1)–C(2)	1,286 (7)	C(4)–C(11)	1,487 (7)
C(2)–C(3)	1,507 (7)	C(11)–O(12)	1,369 (6)
C(3)–C(4)	1,573 (7)	C(11)–O(13)	1,188 (6)
C(4)–C(5)	1,540 (7)	O(12)–C(14)	1,434 (6)
C(5)–C(6)	1,526 (7)	C(1)–O(15)	1,432 (6)
C(6)–C(1)	1,491 (7)	O(15)–C(16)	1,355 (6)
C(3)–C(7)	1,552 (6)	C(16)–O(17)	1,171 (7)
C(7)–C(8)	1,530 (8)	C(16)–C(18)	1,468 (7)
C(7)–C(9)	1,513 (7)		
C(7)–C(10)	1,550 (8)		
C(2)–C(1)–C(6)	126,0 (5)	C(8)–C(7)–C(9)	110,2 (5)
C(2)–C(1)–O(15)	119,9 (5)	C(9)–C(7)–C(10)	108,4 (5)
C(6)–C(1)–O(15)	113,6 (5)	C(8)–C(7)–C(10)	107,0 (4)
C(1)–C(2)–C(3)	124,5 (5)	C(4)–C(11)–O(13)	127,7 (5)
C(2)–C(3)–C(4)	109,2 (4)	C(4)–C(11)–O(12)	111,0 (5)
C(2)–C(3)–C(7)	113,6 (4)	O(12)–C(11)–O(13)	121,2 (5)
C(4)–C(3)–C(7)	117,2 (4)	C(11)–O(12)–C(14)	115,0 (4)
C(3)–C(4)–C(5)	107,4 (4)	C(1)–O(15)–C(16)	118,3 (4)
C(3)–C(4)–C(11)	114,1 (4)	O(15)–C(16)–C(18)	110,8 (5)
C(5)–C(4)–C(11)	111,0 (5)	O(15)–C(16)–O(17)	121,5 (6)
C(4)–C(5)–C(6)	113,5 (5)	O(17)–C(16)–C(18)	127,6 (6)
C(5)–C(6)–C(1)	110,2 (5)		
C(3)–C(7)–C(8)	110,3 (5)		
C(3)–C(7)–C(9)	113,7 (4)		
C(3)–C(7)–C(10)	106,9 (5)		

Discussion. Les paramètres atomiques sont rassemblés dans le Tableau 1 et les distances et angles dans le Tableau 2. La conformation du cycle est caractérisée par les angles dièdres endocycliques et notamment par les valeurs des angles $\varphi_{61} = -8,4 (6)^\circ$ et $\varphi_{12} = 0,0 (6)^\circ$ qui sont respectivement celles des dièdres relatifs aux liaisons C(6)–C(1) et C(1)–C(2) (Fig. 1). Ces valeurs correspondent à une conformation intermédiaire entre la demi chaise ($\varphi_{61} = -16^\circ$; Scharpen, Wollrab & Ames, 1968) et le sofa ($\varphi_{61} = 0^\circ$; Bucourt, 1974), les substituants *tert*-butyle et méthoxycarbonyl étant respectivement en position pseudo-équatoriale et axiale.

Les plans associés aux groupements méthoxycarbonyl (plan 2) et acétoxy (plan 3) sont quasi orthogonaux au plan (1) correspondant aux atomes C(6), C(1), C(2) et C(3) du cycle [respectivement $84 (1)$ et $88 (1)^\circ$]; l'angle entre les plans (2) et (3) est de $13 (1)^\circ$.

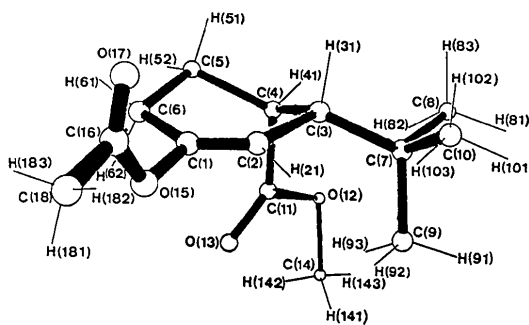


Fig. 1. Représentation de la structure de la molécule vue selon b , avec la numérotation. Celle-ci, qui ne correspond pas à la nomenclature officielle, est en accord avec celle des précédents articles de cette série.

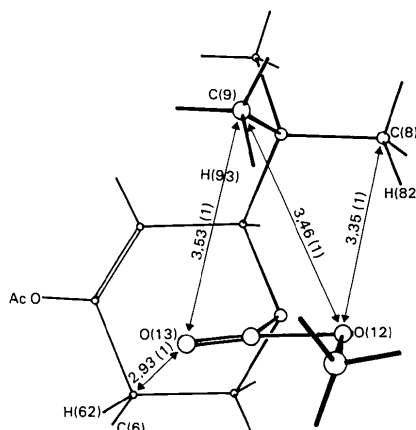


Fig. 2. Principales interactions de non-liaison intramoléculaires impliquant le groupement méthoxycarbonyl (Å); les interactions importantes avec les atomes d'hydrogène sont: O(13)···H(62) [2,6 (1)], O(13)···H(93) [2,8 (1)], O(12)···H(93) [2,7 (1)] et O(12)···H(82) [2,5 (1) Å].

Les distances et angles du groupe méthoxycarbone peuvent être comparés à ceux de l'acétate de méthyle (Allinger & Chang, 1977); des écarts significatifs se manifestent pour C(4)—C(11)—O(13) (+2,8°) et C(4)—C(11)—O(12) (+1,9°); ils résultent des interactions stériques. L'atome O(13) est situé au dessus du cycle (Fig. 2), et il est proche des atomes C(6) [2,93 (1) Å], C(1) [3,15 (1) Å] et C(2) [3,28 (1) Å]. L'interaction stérique avec C(6) est certainement compensée par le recouvrement des orbitales de la double liaison éthylénique et de l'oxygène O(13).

La faible distance intermoléculaire [3,06 (1) Å] entre l'oxygène O(13) et le carbone C(14¹) du groupe méthoxy d'une molécule voisine [code de symétrie (i) 1-x, ½+y, ½-z] suggère une interaction nucléophile-électrophile analogue à celles décrites dans la littérature (Bürgi, 1975). L'orientation relative des groupes responsables de cette interaction est compatible avec cette hypothèse: l'angle C(11)=O(13)···C(14¹) vaut 138 (1)°; l'angle O(13)···C(14¹)—O(12¹) vaut 168 (1)°; l'angle dièdre C(11)=O(13)···C(14¹)—O(12¹) vaut -121,0 (6)°.

Nous remercions le Professeur Bodot (Université de Provence, Marseille), promoteur de ce travail, pour l'aide qu'il n'a cessé de nous prodiguer, le Professeur Kern et son équipe (Université d'Aix-Marseille III) pour la mise à notre disposition du diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. Tous les calculs ont été effectués sur

les ordinateurs IBM 370/145 de l'Office Central de Mécanographie d'Abidjan.

Références

- ALLINGER, N. L. & CHANG, S. H. M. (1977). *Tetrahedron*, **33**, 1561-1567.
 BUCOURT, R. (1974). *Top. Stereochem.* **8**, 159-224.
 BÜRGI, H. B. (1975). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 460-473.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 COSSU, M., VIANI, R. & LAPASSET, J. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 481-483.
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390-397.
 HUGHES, E. W. (1941). *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1737-1752.
 LAFRANCE, R., AYCARD, J. P. & BODOT, H. (1977). *Org. Magn. Reson.* **9**, 253-259.
 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.
 SCHARPEN, L. H., WOLLRAB, J. E. & AMES, D. P. (1968). *J. Chem. Phys.* **49**, 2368-2372.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.
 VIANI, R., COSSU, M. & LAPASSET, J. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 484-486.
 VIANI, R. & LAPASSET, J. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1195-1198.
 VIANI, R. & LAPASSET, J. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 477-480.
 VIANI, R., LAPASSET, J. & AYCARD, J. P. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 2074-2076.
 VIANI, R., LAPASSET, J., AYCARD, J. P., LAFRANCE, R. & BODOT, H. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1190-1194.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 793-795

Hexahydro-4b,6,7,8,9,9a 5H-Benzo[3,4]cyclobuta[1,2]cyclohepténol-1-cis, C₁₃H₁₆O

PAR A. COURTOIS ET V. PESME-PICHON

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, ERA CNRS n° 162, Université de Nancy I, BP 239, 54506 - Vandoeuvre CEDEX, France

ET M. C. CARRÉ ET P. CAUBÈRE

Laboratoire de Chimie Organique I, ERA CNRS n° 476, Université de Nancy I, BP 239, 54506 - Vandoeuvre CEDEX, France

(Reçu le 2 juillet 1984, accepté le 12 décembre 1984)

Abstract. $M_r = 188.3$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 18.126(2)$, $b = 11.910(1)$, $c = 4.887(1)$ Å, $V = 1055.0(5)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.19$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7093$ Å, $\mu = 0.79$ cm⁻¹, $F(000) = 408$, $T = 295$ K, $R = 0.038$ based on 762 observed reflections. The structure of the title compound shows *cis* geometry at the saturated ring - butenic ring junction. Therefore the geometry of this junction in other benzocyclobutenols and derived aryloxypropanolamines is *cis* too. Hydro-

gen bonds between the alcohol functions link the molecules into infinite chains parallel to [001].

Introduction. Les aryléthanamines et surtout les aryloxypropanolamines sont des β -bloqueurs efficaces. La plupart des études consacrées aux oxypropanolamines se sont intéressées à la modification de la partie amine de la molécule et à l'introduction de substituants et non à la contribution d'un groupe hydrophobe placé