

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(14<sup>1</sup>) 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(14<sup>1</sup>) vaut 138 (1)°; l'angle O(13)···C(14<sup>1</sup>)—O(12<sup>1</sup>) vaut 168 (1)°; l'angle dièdre C(11)=O(13)···C(14<sup>1</sup>)—O(12<sup>1</sup>) 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, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O

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

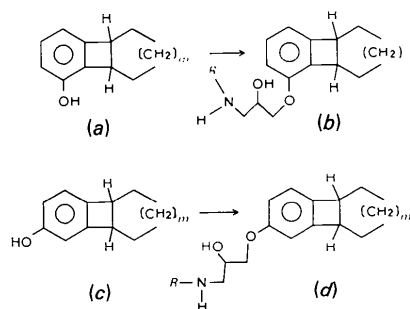
(Reçu le 2 juillet 1984, accepté le 12 décembre 1984)

**Abstract.**  $M_r = 188.3$ , orthorhombic,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 18.126(2)$ ,  $b = 11.910(1)$ ,  $c = 4.887(1)$  Å,  $V = 1055.0(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.19$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7093$  Å,  $\mu = 0.79$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 408$ ,  $T = 295$  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  $\beta$ -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

hors du plan aromatique dans le voisinage du groupe oxypropanolamine. Des études antérieures (Carré, Caubère, Trocklé & Jacque, 1977; Trocklé, Catau, Barberi, Jacque, Carré & Caubère, 1981) ont montré que les benzocyclobuténols présentent des propriétés anticonvulsivantes. Il a donc semblé intéressant d'étudier les propriétés d'aryloxypropanolamines dérivant de ces alcools. La condensation d'énolates de cétones sur le *mé*ta-chlorophénol conduit, après déshydratation et hydrogénation de la double liaison, au benzocyclobuténol (*a*) qui est le substrat de départ des aryloxypropanolamines (*b*) cherchées. A partir du phénol, on arrive au benzocyclobuténol (*c*) qui conduit aux aryloxypropanolamines (*d*) (Carré, Youlassani, Caubère, Saint-Aubin-Floch, Blanc & Adenier, 1984).



Afin de déterminer la stéréochimie des aryloxypropanolamines (*b*) et (*d*), des études de spectroscopie UV et de RMN du <sup>13</sup>C et du <sup>1</sup>H ont été réalisées. Les résultats sont tous compatibles avec l'existence d'un système benzocyclobuténiq ue tricyclique. Toutefois, elles ne permettent pas de préciser la géométrie au niveau de la jonction du cycle buténique et du cycle saturé. Afin d'établir sans ambiguïté les structures et conformations moléculaires de ces composés, nous avons déterminé la structure cristalline par diffraction des rayons X d'un composé clé: le benzocyclobuténol (*a*) avec  $m = 3$ .

**Partie expérimentale.** Cristal présentant un faciès orthorhombique composé de deux formes: prisme {100} et pinacoïde {001}, dimensions toutes de l'ordre de 0,2 mm. Diffractomètre automatique CAD-4F Nonius, monochromateur en graphite. Paramètres cristallins affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions ( $8 < \theta < 21^\circ$ ). 1113 réflexions indépendantes mesurées (balayage  $\theta-2\theta$ ; angle de take-off  $5,5^\circ$ ) dans le domaine  $1 < \theta < 25^\circ$  ( $\sin \theta/\lambda \leq 0,60 \text{ \AA}^{-1}$ ;  $0 \leq h \leq 21$ ,  $0 \leq k \leq 14$ ,  $0 \leq l \leq 5$ ). Trois réflexions standard mesurées toutes les 120 min montrent une décroissance linéaire de 7% du début à la fin de l'enregistrement permettant la correction des mesures. Intensités corrigées de Lorentz et polarisation; absorption négligée ( $\mu d < 0,02$ ). Structure cristalline résolue avec 762 réflexions telles que  $I > 3\sigma(I)$  par

Tableau 1. *Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et agitation thermique avec déviation standard entre parenthèses*

$$B_{\text{eq}} = \frac{8}{3}\pi^2(U_{11} + U_{22} + U_{33}).$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
O	2292 (2)	492 (2)	7922 (5)	4,05 (3)
C(1)	3772 (2)	1887 (3)	10638 (5)	2,90 (3)
C(2)	3124 (2)	2079 (3)	8693 (5)	2,93 (3)
C(3)	2523 (2)	1584 (3)	7468 (6)	3,05 (3)
C(4)	2135 (2)	2224 (3)	5530 (6)	3,88 (3)
C(5)	2350 (2)	3313 (3)	4918 (6)	4,49 (3)
C(6)	2955 (2)	3829 (3)	6174 (6)	4,16 (3)
C(7)	3328 (2)	3182 (3)	8065 (6)	3,39 (3)
C(8)	4007 (2)	3150 (3)	9897 (6)	3,38 (3)
C(9)	4740 (2)	3346 (3)	8458 (6)	4,15 (3)
C(10)	5426 (2)	2997 (4)	10165 (6)	4,52 (3)
C(11)	5604 (2)	1751 (4)	10086 (6)	4,46 (3)
C(12)	5034 (2)	965 (4)	11373 (6)	4,08 (3)
C(13)	4286 (2)	926 (3)	9883 (6)	3,32 (3)

Tableau 2. *Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) et angles valentiels ( $^\circ$ ) avec déviation standard entre parenthèses*

C(2)–C(3)	1,377 (6)	C(7)–C(2)–C(3)	121,1 (4)
C(3)–C(4)	1,405 (7)	C(3)–C(4)–C(5)	120,8 (4)
C(4)–C(5)	1,387 (7)	C(4)–C(5)–C(6)	122,5 (5)
C(5)–C(6)	1,399 (7)	C(5)–C(7)–C(2)	122,8 (4)
C(6)–C(7)	1,380 (7)	C(5)–C(6)–C(7)	115,6 (4)
C(2)–C(7)	1,398 (6)	C(2)–C(3)–C(4)	117,2 (4)
C(1)–C(2)	1,528 (6)	C(1)–C(2)–C(7)	94,3 (3)
		C(2)–C(7)–C(8)	93,5 (3)
C(7)–C(8)	1,523 (6)	C(7)–C(8)–C(1)	86,6 (3)
C(1)–C(8)	1,605 (6)	C(8)–C(1)–C(2)	85,6 (3)
C(8)–C(9)	1,520 (7)	C(8)–C(9)–C(10)	114,2 (4)
C(9)–C(10)	1,553 (7)	C(9)–C(10)–C(11)	114,7 (4)
C(10)–C(11)	1,519 (8)	C(10)–C(11)–C(12)	116,3 (4)
C(11)–C(12)	1,531 (8)	C(11)–C(12)–C(13)	114,8 (5)
C(12)–C(13)	1,538 (7)	C(12)–C(13)–C(1)	113,7 (4)
C(1)–C(13)	1,521 (7)	C(13)–C(1)–C(8)	119,2 (4)
C(3)–O	1,383 (5)	C(1)–C(8)–C(9)	118,7 (4)
		C(2)–C(3)–O	124,9 (4)
		C(4)–C(3)–O	117,8 (4)

application de la chaîne MULTAN80 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980) et synthèses de Fourier 'différences' pour les atomes d'hydrogène. Affinement par moindres carrés ( $\sum w|\Delta F|^2$ ) avec poids unitaire, coefficients d'agitation thermique anisotrope pour C et O et isotrope pour les hydrogènes ( $U_i$  de l'atome porteur) par le programme SHELX76 (Sheldrick, 1976).  $R = 0,038$  (déplacements/ $\sigma < 0,04$ ). Facteurs de diffusion des atomes neutres extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).  $\Delta\rho = 0,11 \text{ e \AA}^{-3}$ .

**Discussion.** Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotropes sont donnés dans le Tableau 1, les distances et angles dans le Tableau 2.\*

\* Les listes des facteurs de structure, les facteurs d'agitation thermique anisotropes, les coordonnées des atomes d'hydrogène et les résultats concernant le plan moyen ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39966: 9 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 géométrie moléculaire du benzocyclobuténol étudié est illustrée à l'aide d'une vue stéréoscopique (Johnson, 1971) sur la Fig. 1: la jonction entre les cycles buténique et heptanique est *cis*, le motif benzocyclobuténique est plan [écart maximum au plan, C(7): 0,036 Å], le cycle heptanique possède une conformation chaise.

Toutes les liaisons C—C du cycle aromatique présentent des valeurs habituelles:  $\langle d \rangle = 1,391$  (3) Å. Par contre les angles en C(3) et C(6) d'une part et C(2), C(4), C(5) et C(7) d'autre part sont significativement différents de  $120^\circ$  [valeurs moyennes respectives:  $116,4$  (4) et  $121,8$  (2) $^\circ$ ]. Ce cycle perd donc sa symétrie  $D_{6h}$  pour une symétrie  $D_{2h}$ , tout en conservant des distances interatomiques habituelles. Le cycle buténique se présente sous la forme d'un trapèze régulier avec une liaison de type aromatique C(2)—C(7), deux liaisons C(1)—C(2) et C(7)—C(8) proches de la valeur d'une simple liaison C—C et une liaison significativement plus longue C(1)—C(8).

Des propriétés analogues existent dans les benzocyclobuténols possédant le groupement hydroxyle à la jonction des cycles saturé et buténique (Courtois, Protas, Guillaumet & Caubère, 1973*a,b*; Courtois, Protas, Mourad & Caubère, 1975, 1977): planéité du motif benzocyclobuténique, cycle buténique trapézoïdal et cycle aromatique de symétrie  $D_{2h}$  tout en conservant des distances habituelles. Toutefois le pincement du cycle aromatique est moins prononcé dans le cas présent où le groupement OH est situé en dehors de la jonction:  $116,4$  (4)— $121,8$  (2) $^\circ$  au lieu de  $114,4$  (6)— $122,8$  (4) $^\circ$  et le cycle buténique ne présente plus la déformation observée précédemment (Courtois, 1976).

L'examen des distances intermoléculaires montre l'existence d'une liaison hydrogène entre les fonctions alcools des molécules: liaison faible O—O =  $2,813$  (4) Å et linéaire O—H—O =  $171$  (8) $^\circ$ . La Fig. 2 montre les chaînes infinies de molécules, parallèles à la direction [001] de la maille orthorhombique. Les autres distances intermoléculaires sont supérieures à la somme des rayons de van der Waals. La cohésion du cristal est donc assurée grâce aux liaisons hydrogène intermoléculaires et à des forces du type van der Waals.

Le benzocyclobuténol étudié (schéma: *a*,  $m = 3$ ), comportant une jonction *cis* au niveau des cycles buténique et saturé, il est très improbable que le composé analogue avec  $m = 2$  (cycle saturé à six chaînons) n'ait pas le même type de jonction. Les aryloxypropanolamines (schéma: *b*) qui en dérivent présentent à leur tour le même type de jonction, ce qui est confirmé par comparaison des caractéristiques spectroscopiques (RMN du  $^1\text{H}$ , du  $^{13}\text{C}$  et absorption UV). Les benzocyclobuténols (schéma: *c*) d'une part et les aryloxypropanolamines (schéma: *d*) d'autre part possèdent là encore une jonction *cis* confirmée par les études spectroscopiques.

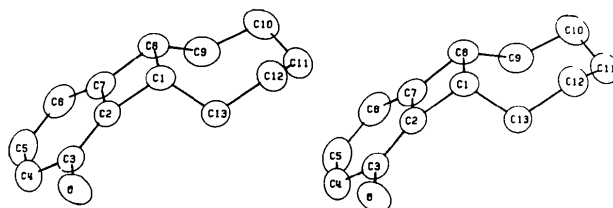


Fig. 1. Vue stéréoscopique de la molécule.

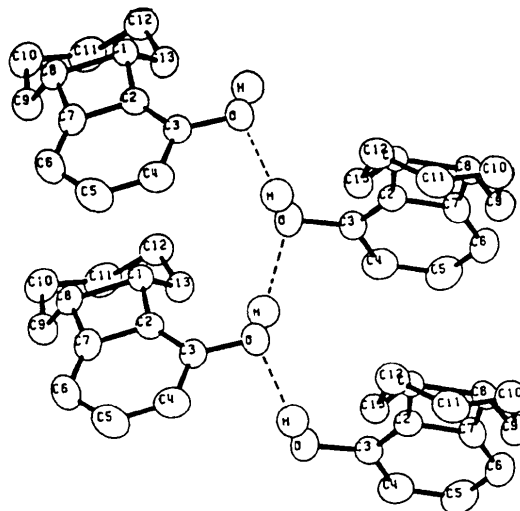


Fig. 2. Liaisons hydrogène formant des chaînes de molécules parallèlement à [001]. Plan de projection (100).

### Références

- CARRÉ, M. C., CAUBÈRE, P., TROCKLÉ, G. & JACQUE, M. (1977). *Eur. J. Med. Chem.—Chim. Ther.* **12**, 577–579.
- CARRÉ, M. C., YOULASSANI, A., CAUBÈRE, P., SAINT-AUBIN-FLOCH, A., BLANC, M. & ADVENIER, C. (1984). *J. Med. Chem.* Sous presse.
- COURTOIS, A. (1976). Thèse, Nancy, France.
- COURTOIS, A., PROTAS, J., GUILLAUMET, G. & CAUBÈRE, P. (1973*a*). *C.R. Acad. Sci.* **276**, 407–409.
- COURTOIS, A., PROTAS, J., GUILLAUMET, G. & CAUBÈRE, P. (1973*b*). *C.R. Acad. Sci.* **276**, 1171–1173.
- COURTOIS, A., PROTAS, J., MOURAD, M. S. & CAUBÈRE, P. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1907–1912.
- COURTOIS, A., PROTAS, J., MOURAD, M. S. & CAUBÈRE, P. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 208–210.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1971). *ORTEPII*. Rapport ORNL-3794, révisé. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- 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. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- TROCKLÉ, G., CATAU, G., BARBERI, C., JACQUE, M., CARRÉ, M. C. & CAUBÈRE, P. (1981). *Life Sci.* **28**, 23–29.