

Discussion. Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau 1 et les longueurs de liaison et angles de valence dans le Tableau 2. La Fig. 1 donne une vue de la molécule.*

Les longueurs des liaisons S—C(4) de 1,806 et S—N(2) de 1,643 Å sont tout à fait comparables à celles observées dans des cycles thiazétidines-1,3 et thiadiazines de 1,80 Å (King, Van Meervelt & l'Abbé, 1983) et 1,65 Å (Von Tesky, Mews, Krebs & Udupa, 1978), respectivement.

Le cycle thiazétidine peut être considéré comme relativement plan en première approximation (Tableau 3). On peut donc le rapprocher sur ce point des cycles β -lactames des pénicillines et céphalosporines. On observe le même angle dièdre de 14,7° suivant les liaisons S...C(3) et N...C(4). Cet angle est en général plus important dans les cyclobutanes substitués: 31° par exemple dans l'acide cyclobutanedicarboxylique-

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des positions des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42220: 15 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.

1,3-*trans* (Adman & Margulis, 1968, et références citées).

L'atome d'azote est pyramidal, le méthyle C(7) étant en position *trans* par rapport au phényle A. Les principaux angles de torsion traduisent la géométrie de la molécule. Les plans moyens des cycles aromatiques font des angles de 53 et 87° respectivement avec le cycle thiazétidine, et de 54° entre-eux.

Références

- ADMAN, E. & MARGULIS, T. N. (1968). *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4517–4521.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 KING, G. S. D., VAN MEERVELT, L. & L'ABBÉ, G. (1983). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **92**, 495–496.
 LOISEAU, P., BONNAFOUS, M. & ADAM, Y. (1984). *Eur. J. Med. Chem.* Soumis.
 RICHE, C. (1982). 7th Eur. Crystallogr. Meet., Jerusalem. Abstract, p. 25.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
 VON TESKY, F.-M., MEWS, R., KREBS, B. & UDUPA, M. R. (1978). *Angew. Chem.* **90**(9), 722–725.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 1267–1270

Acide *tert*-Butyl-2 Cyclohexanecarboxylique-1-*trans*, C₁₁H₂₀O₂

PAR ROBERT VIANI ET MICHÈLE COSSU

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

ET 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 4 janvier 1983, accepté le 1 mai 1985)

Abstract. $M_r = 184.281$, monoclinic, $C2/c$, $a = 21.583$ (8), $b = 7.821$ (4), $c = 13.618$ (6) Å, $\beta = 99.78$ (4)°, $V = 2265$ (3) Å³, $Z = 8$, $D_m = 1.06$ (2), $D_x = 1.081$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 0.578$ mm⁻¹, $F(000) = 816$, $T = 293$ K, final $R = 0.064$ for 1511 reflexions. The molecular structure shows that the ring adopts a chair conformation, which is only slightly distorted by the interaction between the

tert-butyl and the carboxyl groups; the conformation of the carboxyl group is governed by intramolecular non-bonded interactions.

Introduction. Les six précédents mémoires de cette série ont été consacrés à l'étude cristallographique de dérivés du *tert*-butyl-3 cyclohexène ayant un substituant en position 4 soit *trans* (Cossu, Viani & Lapasset, 1981;

Viani & Lapasset, 1981; Viani, Lapasset & Aycard, 1984) soit *cis* par rapport au groupement *tert*-butyle (Viani & Lapasset, 1978; Viani, Cossu & Lapasset, 1981; Viani, Lapasset & Aycard, 1985).

Ces molécules s'adaptent à la forte interaction *gauche* entre ces deux substituants en modifiant la conformation du cycle vers une forme sofa, en augmentant certains angles de liaison et en faisant tourner le groupement *tert*-butyle (Viani, Lapasset, Aycard & Bodot, 1979).

Avec l'acide *tert*-butyl-2 cyclohexanecarboxylique-*trans* [composé (I); Fig. 1] nous abordons l'étude en série cyclohexanique, de ces mêmes interactions *gauches* impliquant un groupement *tert*-butyle, l'objectif étant maintenant de comprendre pourquoi les isomères *cis* sont plus stables que les *trans* (Aycard & Bodot, 1973), ce qui constitue un résultat exceptionnel en série cyclohexanique.

Partie expérimentale. Ce composé a été préparé par hydrogénation catalytique de l'acide *tert*-butyl-3 cyclohexanecarboxylique (Monnier, 1977). D_m mesurée par flottation. Cristal de dimensions approximatives de $0,30 \times 0,25 \times 0,18$ mm. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. 25 réflexions pour déterminer les valeurs des paramètres de la maille. Pas de correction d'absorption. Une réflexion de référence mesurée pour chaque groupe de 49 réflexions; fluctuations lentes de l'ordre de 18% observées au cours de la collection d'intensités; correction par interpolation linéaire. 1692 réflexions indépendantes [$(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 0,588 \text{ \AA}^{-1}$; balayage $\theta-2\theta$]; 1511 conservées [$I > 3\sigma(I)$]; h 0-10, k 0-9, l -26-24. Détermination de la structure par méthodes directes (MULTAN74; Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974). Affinement par moindres carrés (Busing, Martin & Levy, 1962); quantité minimisée: $\sum w|F_o| - |F_c|$. Hydrogènes localisés par Fourier-différence. Agitation thermique anisotrope pour les atomes lourds. Hydrogènes affectés du B_{eq} des atomes auxquels ils sont liés. Pas d'affinement des paramètres relatifs aux hydrogènes. R final de 0,064. $wR = 0,064$; $S = 1,27$; $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,3$; $(\Delta\rho)_{\max} = 0,42 \text{ e \AA}^{-3}$. Schéma de pondération de Hughes (1941): $w = 1/(0,744 + 0,0033 F + 0,0007 F^2)$ si $F_o > 7$; $w = 1/0,744$ si $F_o \leq 7$. Facteurs de diffusion de Doyle & Turner (1968) pour les atomes lourds et de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les hydrogènes.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, les coordonnées réduites, les distances relatives aux atomes d'hydrogène et les distances intramoléculaires les plus courtes entre atomes non liés, ainsi que les Tableaux 3 [géométries comparées des composés (I), (II) et (III)] et 4 (distances courtes entre atomes non liés) ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42219: 18 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.

Discussion. Les paramètres atomiques sont rassemblés dans le Tableau 1 et les distances et angles dans le Tableau 2. La Fig. 2 donne une vue de la molécule.

Afin de compléter l'étude des interactions *gauches* dans la molécule d'acide *tert*-butyl-2 cyclohexanecarboxylique-*trans*, nous avons comparé cette dernière au *p*-nitrobenzoate du bromo-2 *tert*-butyl-6 cyclohexane-*trans-trans* (Brise, Beauchamp, Richer, Bellucci & Ingrosso, 1976) et au *p*-toluènesulfonate du di-*tert*-butyl-2,5 cyclohexanol-*cis-trans* (Faber & Altona, 1974) respectivement représentés en (II) et (III) sur la Fig. 1.

Pour ces dernières, la numérotation adoptée est la même que pour (I), indépendamment de la nomenclature officielle. Les valeurs obtenues sont celles calculées à partir des coordonnées données par les auteurs.

Angles dièdres endocycliques

Les angles de torsion endocycliques (Tableau 3)* décrivent par leur alternance de signes et leur valeur absolue proche de 55° (angle dièdre caractéristique du cyclohexane) des conformations chaises pour les trois molécules. Le cycle du composé (I) a une structure chaise déformée avec des angles dièdres présentant un écart moyen à la valeur $\pm 55^\circ$ de $2,8^\circ$; ces déformations calculées selon la méthode de Bucourt (1974) sont caractérisées par un aplatissement au niveau de C(2) avec $|\varphi_{i+1} - \varphi_i| < 111^\circ$ et des plissements marqués au niveau de C(5) et C(6) avec $|\varphi_{i+1} - \varphi_i| > 111^\circ$ et jouent un rôle important dans la minimisation de l'interaction *gauche*. Pour le composé (II) où l'écart moyen des angles dièdres endocycliques n'est que de $1,9^\circ$ cette différence avec (I) est certainement due aux effets opposés des deux interactions *gauches* diéquatoriales présentes dans (II) (Aycard & Bodot, 1973; Gedoux, 1978).

* Voir note précédente.

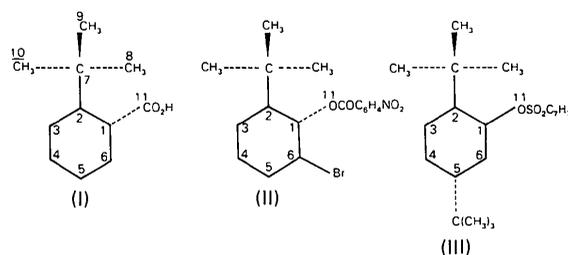


Fig. 1. Formule et numérotation des composés comparés. [$X(11) = C(11)$ ou $O(11)$.]

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

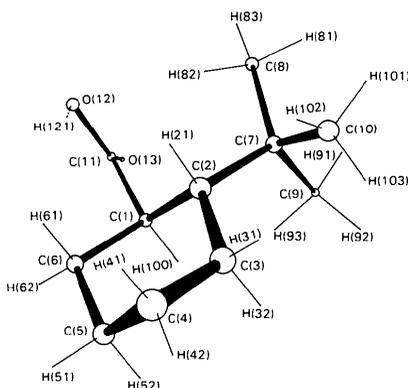
$$B_{eq} = \frac{4}{3}[a^2\beta_{11} + b^2\beta_{22} + c^2\beta_{33} + 2ab(\cos\gamma)\beta_{12} + 2ac(\cos\beta)\beta_{13} + 2bc(\cos\alpha)\beta_{23}]$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
C(1)	945 (2)	6844 (5)	3502 (3)	3,3 (1)
C(2)	1468 (2)	8072 (6)	4008 (3)	3,6 (1)
C(3)	1890 (3)	8529 (7)	3224 (4)	4,8 (2)
C(4)	2142 (2)	6986 (8)	2737 (4)	5,2 (2)
C(5)	1604 (3)	5859 (7)	2250 (4)	5,2 (2)
C(6)	1219 (3)	5302 (6)	3015 (4)	4,7 (2)
C(7)	1234 (3)	9697 (6)	4468 (4)	4,4 (2)
C(8)	953 (3)	9263 (8)	5422 (4)	7,0 (2)
C(9)	708 (3)	10619 (7)	3749 (5)	6,0 (2)
C(10)	1778 (3)	10943 (8)	4801 (4)	6,4 (2)
C(11)	528 (2)	6103 (6)	4176 (3)	3,8 (2)
O(12)	788 (2)	5220 (5)	4926 (3)	5,2 (1)
O(13)	-54 (2)	6311 (5)	3967 (2)	4,8 (1)

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

Pour les angles de valence, les écarts types sont tous inférieurs à 0,4°.

C(1)–C(2)	1,550 (5)	C(11)–O(12)	1,281 (5)
C(2)–C(3)	1,558 (6)	C(11)–O(13)	1,251 (5)
C(3)–C(4)	1,522 (7)	C(2)–C(7)	1,539 (6)
C(4)–C(5)	1,518 (7)	C(7)–C(8)	1,562 (7)
C(5)–C(6)	1,503 (7)	C(7)–C(9)	1,547 (7)
C(6)–C(1)	1,542 (6)	C(7)–C(10)	1,533 (7)
C(1)–C(11)	1,507 (5)		
C(6)–C(1)–C(2)	111,9	C(2)–C(7)–C(10)	111,0
C(1)–C(2)–C(3)	107,7	C(8)–C(7)–C(9)	106,3
C(2)–C(3)–C(4)	114,3	C(8)–C(7)–C(10)	106,1
C(3)–C(4)–C(5)	110,3	C(9)–C(7)–C(10)	109,5
C(4)–C(5)–C(6)	109,7	C(2)–C(1)–C(11)	115,6
C(5)–C(6)–C(1)	111,6	C(6)–C(1)–C(11)	105,9
C(1)–C(2)–C(7)	115,4	C(1)–C(11)–O(12)	117,8
C(3)–C(2)–C(7)	111,0	C(1)–C(11)–O(13)	119,5
C(2)–C(7)–C(8)	111,1	O(12)–C(11)–O(13)	122,6
C(2)–C(7)–C(9)	112,5		

Fig. 2. Représentation de la molécule selon **b** avec la numérotation.Conformation du groupement *tert*-butyle dans la série cyclohexanique; comparaison à la série cyclohexénique

Les angles dièdres exocycliques associés aux groupements *tert*-butyles des molécules (I), (II) et (III) mettent en évidence d'importantes rotations par rapport à la conformation décalée idéale; les déviations moyennes $\Delta\varphi$ (Tableau 3) sont du même ordre de grandeur que celles observées en série cyclohexénique, c'est-à-dire entre 6,4 et 16,9° (Viani *et al.*, 1979).

Le fait essentiel est que les rotations dans les composés (I) et (II) à substituants *trans* [angle dièdre C(1)–C(2)–C(7)–C(9) = $|\varphi| < 60^\circ$] sont de signes opposés à celle de (III) à substituants *cis* ($|\varphi| > 60^\circ$). En série cyclohexénique, c'est cette dernière tendance qui est toujours observée (Viani *et al.*, 1979).

L'opposition entre les deux séries se situe au niveau des isomères *trans*:

–En série cyclohexanique, le cycle subit des modifications plus faibles [angles dièdres C(11)–C(1)–C(7)–C(8) = $\varphi = 9^\circ$] que dans l'autre série ($\varphi = 19$ à 26°). Cette différence est due au fait qu'en série cyclohexénique, à la rotation du *tert*-butyle s'ajoute l'aplatissement du cycle, minimisant ainsi beaucoup plus l'interaction entre X(11) et C(8) et conduisant également, à un juste équilibre entre les interactions de non liaison des groupements C(9) et C(10) avec le motif H–C= voisin (Viani *et al.*, 1979).

–En série cyclohexanique, c'est la rotation du *tert*-butyle qui assure pour l'essentiel une diminution de la contrainte entre les groupements en C(8) et X(11); le sens de rotation observé est effectivement celui qui augmente la distance entre ces deux groupements. La minimisation des interactions stériques est également réalisée par des modifications d'angles de liaisons endocycliques et exocycliques (Tableau 3). Les composés (I) et (II) qui présentent les distances entre atomes non liés les plus courtes apparaissent nettement plus contraints que (III) (Tableau 4)* ce qui est en accord avec la plus grande stabilité des isomères *cis* dans cette série.

L'étude de l'empilement moléculaire montre que les groupements carboxyles sont associés deux à deux selon le schéma du pseudocycle (Beagley, 1973, 1975; Viani *et al.*, 1985) et adoptent une des deux conformations possibles prévues par Allinger & Chang (1977).

Nous remercions le Dr Monnier qui nous a fourni les cristaux nécessaires à cette étude (Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université de Provence, Marseille) et l'Office Central de Mécanographie d'Abidjan où ont pu être effectués les calculs.

* Voir note précédente.

Références

- ALLINGER, N. L. & CHANG, S. H. M. (1977). *Tetrahedron*, **33**, 1561–1567.
- AYCARD, J. P. & BODOT, H. (1973). *Can. J. Chem.* **51**, 741–747.
- BEAGLEY, B. (1973). *Mol. Struct. Diffr. Methods*, **1**, 93–95.
- BEAGLEY, B. (1975). *Mol. Struct. Diffr. Methods*, **3**, 66–67.
- BRISSE, F., BEAUCHAMP, A., RICHER, J. C., BELLUCCI, G. & INGROSSO, G. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2128–2132.
- 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.
- COSSU, M., VIANI, R. & LAPASSET, J. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 481–483.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- FABER, D. H. & ALTONA, C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 446–458.
- GEDOUX, B. (1978). Thèse de Spécialité (Chimie Organique). Univ. de Provence, Marseille, France.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1737–1752.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J.-P. (1974). *MULTAN74. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- MONNIER, M. (1977). Thèse de Spécialité (Chimie Organique). Univ. de Provence, Marseille, France.
- 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. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 791–793.
- VIANI, R., LAPASSET, J., AYCARD, J. P. & BODOT, H. (1979). *J. Org. Chem.* **44**, 899–902.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 1270–1271

Structure of 3,3'-Dimethoxyisodiospyrin,* C₂₄H₁₈O₈

BY Y. WANG,† M. C. CHENG, H. C. CHEN AND F. C. CHEN

Department of Chemistry, National Taiwan University, Taipei, Taiwan

(Received 2 February 1985; accepted 27 March 1985)

Abstract. $M_r = 434$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 9.1422$ (5), $b = 10.370$ (3), $c = 21.494$ (3) Å, $V = 2037.7$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.34$, $D_x = 1.42$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7093$ Å, $\mu = 1.0$ cm⁻¹, $F(000) = 904$, $T = 298$ K, final $R = 0.057$ for 1587 observed reflections. The molecule could be considered as two juglone molecules connected through a C–C single bond. The dihedral angle between the two planes is 79.7 (5)°. There is an intramolecular hydrogen bond in each juglone moiety forming a pseudo-six-membered ring. No intermolecular hydrogen bonding was found.

Introduction. The isolation and identification of four compounds: lupeol, bisisodiospyrin, isodiospyrin and betulinic acid, from the root of the Morris persimmon, *Diospyros morrisiana* (Ebenaceae), were reported (Yoshihira, Tezuka & Natori, 1971). A very strong antibacterial activity was found in the acetone extract of the heart wood of this plant (Wu, Yang, Hsu & Chen, 1972). In order to understand the constituents of the heart wood, the isolation and identification of the extracts were carried out. Four compounds were

isolated; two of them are the same as those (last two above) found in the root, the other two are new compounds: 3'-methoxyisodiospyrin and 3,3'-dimethoxyisodiospyrin. These were characterized by mass spectrometry, IR and NMR spectroscopy. The golden-yellow crystal of the title compound was studied by X-ray diffraction.

Experimental. Crystal 0.3 × 0.5 × 0.5 mm. CAD-4 diffractometer. Unit cell: six reflections, 2θ range 17.68 to 22.78°. D_m by flotation (*n*-hexane/CCl₄). $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$. Ranges of h, k, l : 0 to 12, 0 to 14, 0 to 30, respectively. Three standard reflections 225, 013, 105 monitored every half hour: variation $< \pm 3\%$. 3374 unique reflections, 1587 observed with $I \geq 2\sigma(I)$. $R = 0.0568$, $wR = 0.0275$, $S = 1.84$. Weighting scheme from counting statistics. Structure solved by direct methods using *MULTAN* with 228 highest E 's, 50 smallest E 's and 2119 \sum_2 relationships. H atoms found in difference Fourier map after isotropic refinement and then refined. Least-squares refinement based on F . $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.75$. Peak in final map ± 0.23 e Å⁻³. Atomic scattering factors from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Computing programs: NRC PDP-11 *SDP* (Gabe & Lee, 1981), *MULTAN* and *ORTEP* from Enraf–Nonius (1979) *SDP*.

* 1',4'-Dihydroxy-6,7'-dimethoxy-2,3'-dimethyl-[1,2'-binaphthalene]-5,5',8,8'-tetrone.

† To whom correspondence should be addressed.