

***tert*-Butyl-6 Méthyl-2 Hexahydro-2,3,5,6,7,8 4*H*-Benzo[*b*]pyrannone-4-*cis*, C₁₄H₂₂O₂**

PAR RENÉ DOLMAZON ET SUZANNE GELIN

Laboratoire de Chimie Organique, Institut National des Sciences Appliquées, 20 avenue A. Einstein, 69621 Villeurbanne CEDEX, France

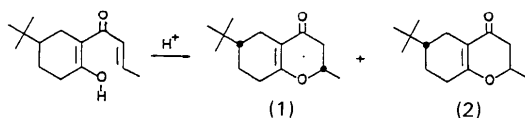
ET RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude Bernard–Lyon I, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne CEDEX, France

(Reçu le 12 décembre 1984, accepté le 6 juin 1985)

Abstract. $M_r = 222.3$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 11.120$ (2), $b = 6.087$ (2), $c = 22.670$ (5) Å, $\beta = 121.16$ (2)°, $V = 1313$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.13$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5424$ Å, $\mu = 0.58$ mm⁻¹, $F(000) = 488$, $T = 295$ K, $R = 0.063$ for 1734 unique observed reflections. The dihydropyronic ring shows a nearly sofa conformation. The normal half-chair form of the cyclohexenyl ring is flattened towards the sofa form.

Introduction. La cyclisation d'un tautomère énolique de la *tert*-butyl-4 crotonoyl-2 cyclohexanone, selon le mode opératoire utilisé pour la synthèse des hexahydro-2,3,5,6,7,8 4*H*-benzo[*b*]pyrannones-4 (Gelin, Gelin & Dolmazon, 1973; Dolmazon & Gelin, 1984), conduit à un mélange de *cis* et *trans* isomères (1) et (2).



Leurs spectres de RMN ¹H et ¹³C présentent des déplacements chimiques très voisins qui ne permettent pas de les distinguer. L'étude de la structure cristalline de l'isomère majoritaire (1) a été entreprise afin de déterminer sa configuration et sa conformation. En particulier, il nous a paru intéressant d'accéder à la géométrie du cycle dihydropyronique, puisqu'à notre connaissance, aucune étude par diffraction X n'a été publiée.

Partie expérimentale. Cristallisation dans l'hexane; parallélépipède taillé 0,25 × 0,50 × 0,60 mm; diffractomètre Nonius CAD-4; monochromateur de graphite; paramètres de maille affinés par moindres carrés utilisant 25 réflexions ($15,60 \leq 2\theta \leq 89,86^\circ$); absences systématiques $h0l$ pour $l = 2n+1$, $0k0$ pour $k = 2n+1$. Corrections de Lorentz et de polarisation, absorption ignorée. 2541 réflexions indépendantes examinées en balayage ω - θ pour $2 \leq 2\theta \leq 146^\circ$, $-13 \leq h \leq 11$,

$0 \leq k \leq 7$, $0 \leq l \leq 25$. Réflexion de contrôle $\bar{1}04$, variation maximale de 1,5% autour de la valeur moyenne. Réflexions observées si $I > 1,25\sigma(I)$ et $I > 1,3 I_{\text{fond}}$. Méthodes directes: programme MULTAN78 (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978). Affinements sur F . Hydrogènes à partir de synthèses ΔF , munis de B égal au B_{eq} de l'atome porteur. Itérations finales sur les x , y , z de tous les atomes et les β_{ij} des atomes de carbone et d'oxygène; $R = 0,063$, $wR = 0,096$ avec $w = (a+b|F_o|)^{-2}$; $S = 0,72$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,80$ (atomes non hydrogène); série-différence finale: $\Delta\rho \leq 0,12$ e Å⁻³. f pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Calculs effectués à l'aide de notre bibliothèque classique de programmes (Quagliari, Loiseleur & Thomas, 1972).

Discussion. Les coordonnées atomiques affinées sont dans le Tableau 1, et les longueurs et angles de liaison dans le Tableau 2.*

La molécule schématisée sur la Fig. 1 (ORTEP, Johnson, 1965) montre clairement que les deux atomes d'hydrogène H(1) et H(6) portés par les atomes de carbone C(2) et C(6) sont en *cis* et qu'il s'agit donc de l'isomère *cis* (1) (voir schéma 1).

La conformation des deux cycles est déterminée à l'aide des angles dièdres endocycliques pour lesquels nous avons adopté la convention de signe de Klyne & Prelog (1960). La comparaison des valeurs des angles dièdres de chaque cycle de la molécule (Fig. 2a), avec celles calculées (Bucourt & Hainaut, 1967) (Fig. 2b) pour les conformations idéales demi-chaise (monoplaire) et sofa (1,2-diplaire) du cyclohexène, permet de déduire leur conformation.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des paramètres des atomes d'hydrogène et des distances C–H ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42259: 16 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.

L'hétérocycle dihydropyronique est approximativement dans une conformation sofa comme dans les systèmes cyclohexène-2 one-1 diversement substitués (Carreira, Towns & Malloy, 1979; Schmalle, Klaska & Jarchow, 1977; Braun, Hornstra & Leenhouts, 1969; Gawronski, 1982). La valeur de l'angle dièdre O(9)–C(4)–C(4a)–C(8a) (Tableau 3) est proche de celles trouvées pour des dérivés de cyclohexène-2 one (Carreira *et al.*, 1979; Liljefors & Allinger, 1978). La valeur plus importante (153,8°) de l'angle dièdre C(2)–C(3)–C(4)–O(9) de l'hétérocycle par rapport à celle (144,4°) de l'angle dièdre correspondant de la cyclohexène-2 one (Carreira *et al.*, 1979), montre que l'atome de carbone C(2) est plus proche du plan moyen constitué par les autres atomes de l'hétérocycle que ne l'est l'atome de carbone équivalent dans la cyclohexène-2 one. Le cycle dihydropyronique est plus aplati que le cycle cyclohexène-2 one.

Tableau 1. *Coordonnées relatives affiniées et paramètres d'agitation thermique isotrope équivalente*

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

| | x | y | z | $B_{eq}(\text{Å}^2)$ |
|-------|-------------|-------------|------------|----------------------|
| O(1) | -0,0076 (2) | 0,8381 (3) | 0,0834 (1) | 5,2 (1) |
| O(9) | 0,1384 (2) | 0,3446 (3) | 0,2243 (1) | 6,6 (1) |
| C(2) | -0,0277 (3) | 0,8516 (5) | 0,1414 (1) | 5,5 (2) |
| C(3) | -0,0318 (4) | 0,6277 (5) | 0,1666 (2) | 6,0 (2) |
| C(4) | 0,0947 (3) | 0,4955 (4) | 0,1820 (1) | 5,1 (1) |
| C(4a) | 0,1559 (2) | 0,5459 (4) | 0,1411 (1) | 4,4 (1) |
| C(5) | 0,2817 (3) | 0,4161 (4) | 0,1520 (1) | 5,1 (1) |
| C(6) | 0,3568 (2) | 0,5283 (4) | 0,1195 (1) | 4,7 (1) |
| C(7) | 0,2470 (3) | 0,5852 (6) | 0,0453 (1) | 5,7 (2) |
| C(8) | 0,1406 (3) | 0,7503 (5) | 0,0412 (1) | 5,6 (2) |
| C(8a) | 0,0973 (2) | 0,7040 (4) | 0,0923 (1) | 4,6 (1) |
| C(10) | -0,1583 (4) | 0,9874 (6) | 0,1177 (2) | 6,6 (2) |
| C(11) | 0,4865 (3) | 0,4006 (5) | 0,1286 (1) | 5,4 (1) |
| C(12) | 0,5691 (5) | 0,5458 (9) | 0,1072 (3) | 8,7 (2) |
| C(13) | 0,5883 (4) | 0,3534 (10) | 0,2046 (2) | 9,4 (3) |
| C(14) | 0,4437 (5) | 0,1974 (7) | 0,0843 (3) | 10,0 (3) |

Tableau 2. *Principales longueurs (Å) et principaux angles (°) de liaison intramoléculaires*

| | | | |
|------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(2)–O(1) | 1,446 (3) | C(8a)–O(1) | 1,351 (3) |
| C(3)–C(2) | 1,487 (4) | C(8a)–C(4a) | 1,352 (3) |
| C(4)–O(9) | 1,233 (3) | C(8a)–C(8) | 1,492 (3) |
| C(4)–C(3) | 1,496 (4) | C(10)–C(2) | 1,508 (4) |
| C(4a)–C(4) | 1,438 (3) | C(11)–C(6) | 1,556 (3) |
| C(5)–C(4a) | 1,512 (3) | C(12)–C(11) | 1,523 (5) |
| C(6)–C(5) | 1,530 (3) | C(13)–C(11) | 1,522 (5) |
| C(7)–C(6) | 1,522 (4) | C(14)–C(11) | 1,507 (5) |
| C(8)–C(7) | 1,519 (4) | | |
| C(2)–O(1)–C(8a) | 115,3 (2) | C(5)–C(6)–C(11) | 114,4 (2) |
| O(1)–C(2)–C(3) | 110,3 (2) | C(7)–C(6)–C(11) | 114,7 (2) |
| O(1)–C(2)–C(10) | 106,3 (2) | C(6)–C(7)–C(8) | 111,8 (2) |
| C(3)–C(2)–C(10) | 115,2 (3) | C(7)–C(8)–C(8a) | 112,5 (2) |
| C(2)–C(3)–C(4) | 111,8 (2) | O(1)–C(8a)–C(4a) | 124,4 (2) |
| O(9)–C(4)–C(3) | 121,8 (2) | O(1)–C(8a)–C(8) | 111,7 (2) |
| O(9)–C(4)–C(4a) | 122,2 (2) | C(4a)–C(8a)–C(8) | 123,8 (2) |
| C(3)–C(4)–C(4a) | 115,9 (2) | C(6)–C(11)–C(12) | 109,8 (3) |
| C(4)–C(4a)–C(5) | 119,3 (2) | C(6)–C(11)–C(13) | 109,8 (2) |
| C(4)–C(4a)–C(8a) | 119,4 (2) | C(6)–C(11)–C(14) | 111,7 (3) |
| C(5)–C(4a)–C(8a) | 121,3 (2) | C(12)–C(11)–C(13) | 104,6 (3) |
| C(4a)–C(5)–C(6) | 112,1 (2) | C(12)–C(11)–C(14) | 107,4 (3) |
| C(5)–C(6)–C(7) | 108,0 (2) | C(13)–C(11)–C(14) | 113,2 (4) |

Dans le cas du cycle cyclohexène les valeurs nettement différentes (17,4 et 6,0°) des angles dièdres relatifs aux liaisons C(4a)–C(5) et C(8a)–C(8) montrent que les atomes de carbone C(6) et C(7) sont à des distances très inégales par rapport au plan constitué par les autres atomes du cycle. Ce dernier adopte donc une conformation demi-chaise fortement déformée vers la forme sofa pour laquelle il a été montré qu'elle est la conformation remarquable la moins défavorisée à l'égard de la forme demi-chaise la plus stable (Bucourt & Hainaut, 1965).

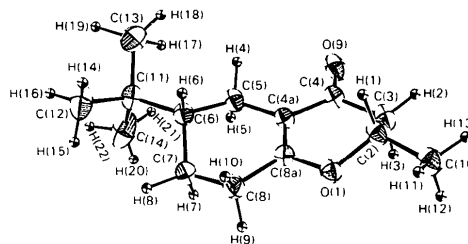


Fig. 1. Vue de la molécule avec une probabilité de 25% pour les ellipsoïdes. Les atomes d'hydrogène sont figurés avec un paramètre *B* arbitraire.

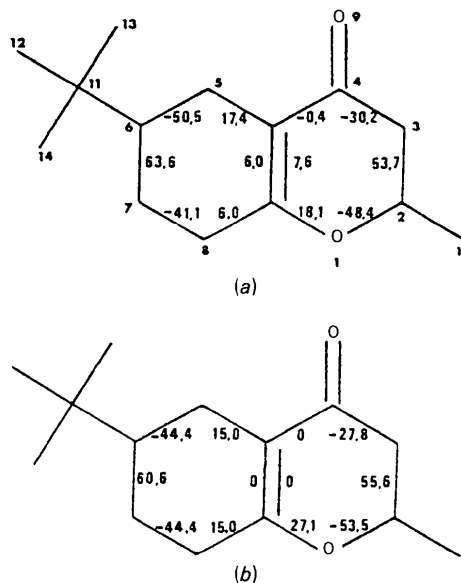


Fig. 2. Angles dièdres endocycliques (°). (a) Observés (déviations standard moyenne: 0,3°). (b) Déduts des conformations idéales du cyclohexène.

Tableau 3. Principaux angles de torsion exocycliques (°)

| | | | |
|-----------------------|------------|----------------------|------------|
| C(8a)–O(1)–C(2)–C(10) | –173,8 (2) | C(8)–C(7)–C(6)–C(11) | –167,5 (2) |
| C(4)–C(3)–C(2)–C(10) | 173,9 (3) | C(2)–O(1)–C(8a)–C(8) | –162,3 (2) |
| O(9)–C(4)–C(3)–C(2) | 153,8 (3) | O(1)–C(8a)–C(8)–C(7) | –173,7 (2) |
| O(9)–C(4)–C(4a)–C(8a) | 175,6 (3) | O(9)–C(4)–C(4a)–C(5) | –2,4 (4) |
| O(1)–C(8a)–C(4a)–C(5) | –174,4 (2) | C(3)–C(4)–C(4a)–C(5) | 178,4 (6) |
| C(8)–C(8a)–C(4a)–C(4) | 172,0 (3) | C(4)–C(4a)–C(5)–C(6) | –164,6 (2) |
| C(4a)–C(5)–C(6)–C(11) | –179,5 (3) | | |

Références

- BRAUN, P. B., HORNSTRA, J. & LEENHOUTS, J. I. (1969). *Philips Res. Rep.* **24**, 427–474.
 BUCOURT, R. & HAINAUT, D. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1366–1378.
 BUCOURT, R. & HAINAUT, D. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 4562–4567.
 CARREIRA, L. A., TOWNS, T. G. & MALLOY, T. B. (1979). *J. Chem. Phys.* **70**, 2273–2275.

- DOLMAZON, R. & GELIN, S. (1984). *J. Org. Chem.* **49**, 4003–4007.
 GAWRONSKI, J. K. (1982). *Tetrahedron*, **38**, 3–26.
 GELIN, R., GELIN, S. & DOLMAZON, R. (1973). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1409–1416.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, p. 99. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.
 LILJEFORS, T. & ALLINGER, N. L. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1068–1073.
 MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCO, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
 QUAGLIERI, P., LOISELEUR, H. & THOMAS, G. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2583–2590.
 SCHMALLE, V. H. W., KLASKA, K. H. & JARCHOW, O. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2218–2224.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 1369–1372

Structure of 1-Isopropyl-2,4-diphenyl-5-pivaloyl-4,5-dihydroimidazole, C₂₃H₂₈N₂O

BY PIERRE BROUANT AND JACQUES BARBE

GERCTOP Faculté de Pharmacie, 27 boulevard Jean Moulin, 13385 Marseille CEDEX 5, France

AND ALAIN MARSURA AND CUONG LUU-DUC

Groupe de Pharmacochimie, UER de Pharmacie de Grenoble, F-38700 La Tronche, France

(Received 2 January 1985; accepted 31 May 1985)

Abstract. $M_r = 348.2$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 10.931$ (3), $b = 13.989$ (4), $c = 13.849$ (4) Å, $\beta = 106.0$ (1)°, $V = 2036$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.10$ (2), $D_x = 1.141$ (1) Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 0.6$ mm⁻¹, $F(000) = 752$, $T = 293$ K, $R = 0.078$ for 1516 observed independent reflections. The dihydroimidazole ring adopts a non-planar conformation with some marked distortions. All substituents are found in a *trans* configuration with respect to each other. It is observed also that the distortions and the substituent orientations converge to give maximum relief of steric hindrance for the molecule. The conformational details show good agreement with semi-theoretical calculations (CNDO/2) and with physicochemical data (NMR, dipole moments).

Introduction. The structural determination of the title compound (I) is part of a study on a new set of functionalized 4,5-dihydroimidazole rings, and was undertaken in order to portray structure and conformation details of the latter in the solid state. Com-

pounds have been obtained by the reaction of 2-bromo-2-alkenoic ketones, esters or nitriles with benzamidine (Marsura, Luu-Duc & Gellon, 1985).

The chemical nature of the title compound was established by elemental analysis and spectroscopic data (Nardin, Marsura & Luu-Duc, 1985). X-ray analysis was carried out to supplement conformational information given by ¹H NMR, dipole-moment and CNDO/2 calculations.

Experimental. Single crystals (m.p. 414 K) were prepared by slow evaporation of a saturated chloroform solution. D_m measured by flotation method. Crystal $0.5 \times 0.7 \times 0.8$ mm. Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer, graphite monochromator. $2\theta \leq 60^\circ$ ($h < 16$, $k < 16$, $l < 32$). 25 reflections used to measure lattice parameters. Absorption correction not applied. Three standard reflections (074, 406, 361), 3% intensity variation. 3606 reflections measured, $R_{int} = 0.032$. 1516 independent reflections $I > 3\sigma(I)$. Structure solved by direct methods. H atoms in calculated positions with