

Fig. 1. Darstellung der Kristallstruktur von $[\text{py}_2\text{CH}_2]\text{I}_2$ in Blickrichtung $[001]$.

deren vorläufige Interpretation danken wir den Herren Prof. J. K. Dohrmann und Dr R. Leuschner, Institut für Physikalische Chemie der Freien Universität Berlin.

Acta Cryst. (1986). C42, 868–870

Hydroxy-1 Tricyclo[10.6.0.0^{2,7}]octadécatriène-2,4,6 One-18 Ethylène-acétal

PAR A. COURTOIS ET F. BENABICHA

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, UA CNRS 809, Université de Nancy I, BP 239, 54506 Vandoeuvre CEDEX, France

ET B. GRÉGOIRE ET M. C. CARRÉ

Laboratoire de Chimie Organique I, UA CNRS 457, Université de Nancy I, BP 239, 54506 Vandoeuvre CEDEX, France

(Reçu le 10 octobre 1985, accepté le 27 janvier 1986)

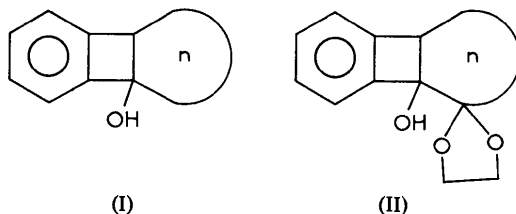
Abstract. $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3$, $M_r = 316.4$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 11.558$ (2), $b = 11.839$ (1), $c = 14.453$ (2) Å, $\alpha = 65.73$ (1), $\beta = 84.59$ (2), $\gamma = 83.08$ (1)°, $V = 1787.6$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.18$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 5.36$ cm⁻¹, $F(000) = 688$, $T = 295$ K, $R = 0.060$ for 2951 observed reflections. Unlike the benzocyclobutenols previously studied the structure of the title compound possesses *trans* geometry at the saturated ring–butenic ring junction. However, the geometry of the benzocyclobutene part is identical to that of the other benzocyclobutenols. Hydrogen bonds between the alcohol functions and O atoms of the ethylene acetal rings link the two independent molecules to each other.

Introduction. Les dérivés des benzocyclobutènes constituent une famille importante de matériaux de départ

pour l'obtention de nombreux composés polycycliques. Parmi eux, les benzocyclobuténols schématisés ci-dessous (I) étudiés initialement dans un but de synthèse et de transformation chimique ont vu leur intérêt s'accroître car certains présentent des propriétés anti-convulsivantes (Trockle, Catau, Barberi, Jacque, Carré & Caubère, 1981) et d'autres constituent des précurseurs de nouveaux agents β_2 -bloquants sélectifs (Carré, Youlassani, Caubère, Saint-Aubin-Floch, Blanc & Advenier, 1984). Jusqu'à présent, les benzocyclobuténols obtenus par condensation arnyrique d'énolates de cétones cycliques (Caubère, 1978) ne comportaient qu'un cycle saturé à $n = 5, 6$ ou 7 chaînons (I). Par l'emploi d'énolates de cétones α -acétal, Grégoire, Carré & Caubère (1986) ont pu préparer des benzocyclobuténols (II) à cycle saturé plus grand (jusqu'à $n = 12$ chaînons).

Literatur

- BRODY, O. V. & FUOSS, R. M. (1957). *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1530–1533.
 BURNHAM, C. W. (1966). *Am. Mineral.* **51**, 159–164.
 FREEMAN, G. R. & BUGG, CH. E. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 431–443.
 HARTL, H., BRÜDGAM, I. & MAHDJOUR-HASSAN-ABADI, F. (1985). *Z. Naturforsch. Teil B*, **40**, 1032–1039.
 HARTL, H. & MAHDJOUR-HASSAN-ABADI, F. (1985). In Vorbereitung.
International Tables for X-ray Crystallography (1968). Bd. III. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler D. Reidel, Dordrecht.)
 LALANCETTE, R. A., FUREY, W., CONSTANZO, P. R., HEMMES, P. R. & JORDAN, F. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2950–2953.
 MACFARLANE, A. J. & WILLIAMS, R. J. P. (1969). *J. Chem. Soc. A*, S. 1518–1520.
 OLIVER, J. E. & CRYSTAL, M. M. (1972). *J. Econ. Entomol.* **65**, 303–306.
 RUSSELL, J. H. & WALLWORK, S. C. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2473–2476.
 STEWART, M. J. (1976). *XRAY76*. Tech. Ber. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.



En outre les composés de cette nouvelle série comportent en α de l'hydroxyle angulaire une fonction facilement transformable qui facilitera les réactions de pharmacomodulation (travaux en cours).

Les benzocyclobuténols (I) ($n = 6, 7$) précédemment étudiés (Courtois, Protas, Guillaumet & Caubère, 1973a,b; Courtois, Protas, Mourad & Caubère, 1975, 1977) ont toujours présenté une géométrie *cis* au niveau de la jonction du cycle buténique et du cycle saturé. Les comparaisons des données spectroscopiques (infrarouge, UV, RMN du ^1H et du ^{13}C) entre les benzocyclobuténols obtenus à partir des deux séries de cétones et le fait de ne synthétiser qu'un seul isomère et non un mélange *cis-trans*, même dans le cas d'un cycle saturé à 12 chaînons, pouvaient nous laisser penser que la jonction des cycles était toujours *cis*. Toutefois l'existence de configuration *trans* pour les énolates de cétones à grand cycle (Cumper, Leton & Vogel, 1965) nous a incité à vérifier ce point important par la résolution d'une structure cristalline. La présente étude concerne le benzocyclobuténol à 12 chaînons, car une jonction *cis* trouvée pour le plus grand cycle aurait permis logiquement d'envisager une jonction de même nature pour les cycles plus petits.

Partie expérimentale. Cristal parallélépipédique, évaporation solution de méthanol, transparent, 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 ($9 < \theta < 28^\circ$). Réduction de maille par méthode de Delaunay (1933) confirmant l'hypothèse triclinique $P\bar{1}$ avec $Z = 4$. 4674 réflexions indépendantes mesurées (balayage $\theta - \frac{1}{3}\theta$; angle de 'take-off' $3,5^\circ$) dans le domaine $1 < \theta < 60^\circ$ ($\sin\theta/\lambda < 0,56 \text{ \AA}^{-1}$; $0 < h < 12$, $-13 < k < 13$, $-16 < l < 16$). Trois réflexions standard (013, 135, $\bar{2}3\bar{1}$) mesurées toutes les 180 minutes vérifient la stabilité au cours du temps. Intensités corrigées de Lorentz et polarisation; absorption négligée ($\mu d < 0,13$). Structure cristalline comprenant deux molécules cristallographiquement indépendantes déterminée avec 2951 réflexions telles que $I > 3\sigma(I)$ par application de la chaîne MULTAN80 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980) et synthèses 'différences'. Atomes d'hydrogène placés par calcul ($d = 1,07 \text{ \AA}$) sauf ceux des groupements hydroxyles H(O1) et H(O4) (Fourier différences).

Affinement par moindres carrés $\sum w(\Delta F)^2$ avec pondération $w = 1/[\sigma^2(F) + 0,0097F^2]$, coefficients d'agitation thermique anisotrope pour C et O isotrope commun ($u = 0,010 \text{ \AA}^2$) à tous les hydrogènes (Sheldrick, 1976). Hydrogènes contraints à suivre les atomes porteurs. $R = 0,060$; $wR = 0,077$ ($\Delta/\sigma < 0,10$). Facteurs de diffusion des atomes neutres extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). $(\Delta\rho)_{\text{max}} = 0,7 \text{ e \AA}^{-3}$. $S = 1,01$.

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

* Les listes des facteurs de structure, les facteurs d'agitation thermique anisotrope, les coordonnées des atomes d'hydrogène et les résultats concernant les plans moyens ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42802: 22 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 et coefficients d'agitation thermique équivalents ($\text{Å}^2 \times 10^2$)

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B_{eq}
C(1)	0,7264 (3)	0,2051 (3)	0,2923 (2)	3,6 (6)
C(2)	0,7849 (3)	0,0892 (3)	0,2808 (2)	3,4 (6)
C(3)	0,7698 (3)	-0,0046 (3)	0,2512 (3)	4,7 (8)
C(4)	0,8645 (4)	-0,0948 (3)	0,2647 (3)	5,5 (9)
C(5)	0,9658 (3)	-0,0892 (3)	0,3041 (3)	5,4 (9)
C(6)	0,9817 (3)	0,0060 (3)	0,3330 (3)	4,7 (8)
C(7)	0,8875 (3)	0,0951 (3)	0,3198 (2)	3,7 (7)
C(8)	0,8442 (3)	0,2093 (3)	0,3401 (2)	3,8 (7)
C(9)	0,8406 (4)	0,1879 (4)	0,4517 (3)	5,4 (8)
C(10)	0,7761 (4)	0,2920 (4)	0,4792 (3)	7 (1)
C(11)	0,8337 (5)	0,4125 (4)	0,4389 (3)	8 (1)
C(12)	0,7604 (6)	0,5197 (5)	0,4588 (4)	12 (2)
C(13)	0,6480 (5)	0,5650 (5)	0,4050 (5)	11 (2)
C(14)	0,6598 (4)	0,6351 (4)	0,2907 (4)	8 (1)
C(15)	0,5649 (4)	0,6156 (4)	0,2335 (4)	10 (2)
C(16)	0,5719 (4)	0,4765 (5)	0,2449 (5)	10 (2)
C(17)	0,6773 (4)	0,4461 (4)	0,1954 (4)	8 (1)
C(18)	0,6983 (3)	0,3186 (3)	0,1919 (2)	3,9 (7)
C(19)	0,7620 (4)	0,3025 (4)	0,0412 (3)	6,0 (9)
C(20)	0,6334 (3)	0,3200 (4)	0,0461 (3)	6,4 (9)
C(21)	1,2623 (3)	0,3045 (3)	0,2045 (2)	3,4 (6)
C(22)	1,2106 (3)	0,4166 (3)	0,2259 (2)	3,5 (6)
C(23)	1,2356 (3)	0,5045 (3)	0,2592 (3)	5,0 (8)
C(24)	1,1441 (4)	0,5964 (3)	0,2537 (3)	6 (1)
C(25)	1,0380 (3)	0,5972 (3)	0,2187 (3)	5,9 (9)
C(26)	1,0135 (3)	0,5104 (3)	0,1841 (3)	4,6 (7)
C(27)	1,1034 (3)	0,4185 (3)	0,1906 (2)	3,5 (6)
C(28)	1,1382 (3)	0,3088 (3)	0,1615 (2)	3,6 (6)
C(29)	1,1310 (3)	0,3383 (3)	0,0496 (2)	4,6 (7)
C(30)	1,1883 (3)	0,2389 (4)	0,0133 (3)	5,6 (8)
C(31)	1,1294 (4)	0,1186 (4)	0,0536 (3)	7 (1)
C(32)	1,1908 (5)	0,0200 (5)	0,0204 (4)	11 (2)
C(33)	1,3136 (5)	-0,0254 (5)	0,0572 (4)	10 (2)
C(34)	1,3216 (4)	-0,1066 (4)	0,1704 (4)	8 (1)
C(35)	1,4226 (4)	-0,0871 (4)	0,2210 (4)	9 (1)
C(36)	1,4154 (4)	0,0436 (4)	0,2224 (3)	7 (1)
C(37)	1,3105 (3)	0,0620 (3)	0,2869 (3)	5,2 (8)
C(38)	1,2931 (3)	0,1860 (3)	0,3000 (2)	3,6 (6)
C(39)	1,2344 (3)	0,1901 (4)	0,4556 (3)	5,6 (9)
C(40)	1,3636 (4)	0,1732 (5)	0,4483 (3)	7 (1)
O(1)	0,6307 (2)	0,1849 (2)	0,3632 (2)	5,2 (5)
O(2)	0,7948 (2)	0,3277 (2)	0,1211 (2)	4,7 (5)
O(3)	0,6027 (2)	0,2896 (2)	0,1511 (2)	4,0 (5)
O(4)	1,3543 (2)	0,3282 (2)	0,1289 (2)	4,0 (5)
O(5)	1,1989 (2)	0,1699 (2)	0,3745 (2)	4,4 (5)
O(6)	1,3909 (2)	0,2084 (2)	0,3415 (2)	4,2 (5)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles valentiels (°)

La deuxième colonne correspond à la deuxième molécule indépendante: C(21)–C(40), O(4)–O(6).

C(1) C(2)	1,521 (5)	1,524 (5)	C(2) C(1)	C(8)	86,5 (2)	86,2 (2)
C(1) C(8)	1,598 (5)	1,603 (5)	C(2) C(1)	C(18)	115,6 (3)	114,7 (3)
C(1) C(18)	1,549 (4)	1,544 (4)	C(2) C(1)	O(1)	115,0 (3)	115,2 (2)
C(1) O(1)	1,406 (4)	1,416 (4)	C(8) C(1)	C(18)	114,2 (3)	114,2 (3)
C(2) C(3)	1,378 (6)	1,382 (6)	C(8) C(1)	O(1)	112,1 (3)	112,9 (3)
C(2) C(7)	1,380 (5)	1,377 (5)	C(18) C(1)	O(1)	111,3 (2)	111,4 (2)
C(3) C(4)	1,402 (5)	1,406 (5)	C(1) C(2)	C(3)	144,6 (3)	144,0 (3)
C(4) C(5)	1,369 (6)	1,368 (6)	C(1) C(2)	C(7)	93,2 (3)	93,6 (3)
C(5) C(6)	1,388 (6)	1,380 (7)	C(3) C(2)	C(7)	122,2 (3)	122,3 (3)
C(6) C(7)	1,390 (4)	1,390 (5)	C(2) C(3)	C(4)	115,7 (4)	115,2 (4)
C(7) C(8)	1,517 (5)	1,522 (5)	C(3) C(4)	C(5)	122,0 (4)	122,0 (4)
C(8) C(9)	1,524 (5)	1,517 (5)	C(4) C(5)	C(6)	122,4 (3)	122,9 (4)
C(9) C(10)	1,535 (7)	1,533 (6)	C(5) C(6)	C(7)	115,5 (3)	115,2 (3)
C(10) C(11)	1,514 (7)	1,519 (6)	C(2) C(7)	C(6)	122,2 (4)	122,4 (4)
C(11) C(12)	1,551 (8)	1,515 (8)	C(2) C(7)	C(8)	95,0 (3)	94,9 (3)
C(12) C(13)	1,503 (8)	1,519 (8)	C(6) C(7)	C(8)	142,6 (4)	142,3 (3)
C(13) C(14)	1,514 (7)	1,525 (7)	C(1) C(8)	C(7)	85,2 (3)	85,3 (3)
C(14) C(15)	1,527 (8)	1,522 (8)	C(1) C(8)	C(9)	118,7 (3)	119,1 (3)
C(15) C(16)	1,579 (8)	1,547 (7)	C(7) C(8)	C(9)	114,3 (3)	114,8 (2)
C(16) C(17)	1,438 (7)	1,509 (6)				
C(17) C(18)	1,521 (6)	1,543 (6)				
C(18) O(2)	1,423 (4)	1,429 (4)				
C(18) O(3)	1,437 (4)	1,428 (4)				
C(19) C(20)	1,475 (6)	1,483 (6)				
C(19) O(2)	1,400 (6)	1,395 (5)				
C(20) O(3)	1,429 (4)	1,437 (4)				

La géométrie moléculaire du benzocyclobuténol étudié est illustrée à l'aide d'une vue stéréoscopique (Johnson, 1971) sur la Fig. 1. Contrairement aux résultats obtenus dans toutes les études précédentes concernant les benzocyclobuténols et à ce que nous attendions ici, la jonction entre les cycles buténique et saturé est *trans*; par contre le motif benzocyclobuténique est en tous points comparable à ceux des études antérieures: planéité du motif [écart maximum au plan de 0,03 Å pour C(7) et 0,04 Å pour C(27)], cycle aromatique présentant une symétrie D_{2h} et cycle buténique trapézoïdal avec liaison très longue du côté du cycle saturé [1,598 (5) Å et 1,603 (5) Å pour chaque molécule indépendante].

La cohésion du cristal est assurée par un réseau de liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires schématisées sur la Fig. 2 et par des forces de type van der Waals entre les associations de deux molécules.

Si le benzocyclobuténol α -éthylène-acétal possédant un cycle saturé à 12 chaînons avait présenté une jonction *cis* comme les benzocyclobuténols déjà connus, il semblait hautement improbable qu'il en soit différemment pour les composés à cycle saturé plus petit. Le résultat inattendu du présent travail nous contraint à l'étude précise des caractéristiques géométriques des benzocyclobuténols intermédiaires entre $n = 7$ et 12.

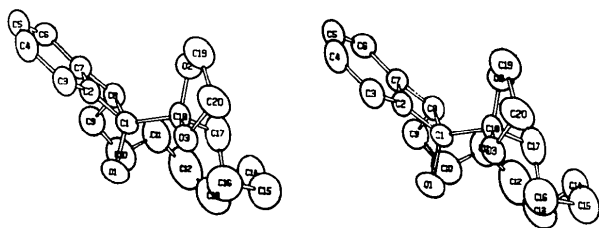


Fig. 1. Vue stéréoscopique d'une molécule (Johnson, 1971).

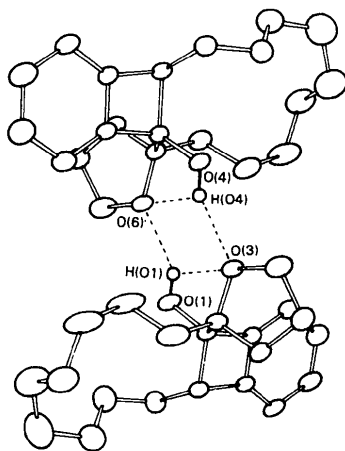


Fig. 2. Liaisons hydrogène entre les deux molécules indépendantes.

Références

- CARRÉ, M. C., YOULASSANI, A., CAUBÈRE, P., SAINT-AUBIN-FLOCH, A., BLANC, M. & ADVENIER, C. (1984). *J. Med. Chem.* **97**, 792–799.
- CAUBÈRE, P. (1978). *Top. Curr. Chem.* **73**, 50–124.
- COURTOIS, A., PROTAS, J., GUILLAUMET, G. & CAUBÈRE, P. (1973a). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **276**, 407–409.
- COURTOIS, A., PROTAS, J., GUILLAUMET, G. & CAUBÈRE, P. (1973b). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **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.
- CUMPER, C. W. N., LETON, G. B. & VOGEL, A. I. (1965). *J. Chem. Soc.* pp. 2067–2072.
- DELAUNAY, B. (1933). *Z. Kristallogr.* **84**, 126–133.
- GRÉGOIRE, B., CARRÉ, M. C. & CAUBÈRE, P. (1986). *J. Org. Chem.* Sous presse.
- 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 de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- TROCKLE, G., CATAU, G., BARBERI, C., JACQUE, M., CARRÉ, M. C. & CAUBÈRE, P. (1981). *Life Sci.* **28**, 23–29.