

- DOMENICANO, A., VACIAGO, A. & COULSON, C. A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 221–234.
- GRONOWSKA, J., ALEKSANDRZAK, K. & HELDT, J. (1981). *Pol. J. Chem.* **55**, 57–65.
- GRONOWSKA, J. & HELDT, J. (1977). *Rocz. Chem.* **51**, 681–689.
- HARLOW, R. L., LOGHRY, R. A., WILLIAMS, H. J. & SIMONSEN, S. H. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1344–1350.
- HELDT, J. R. (1983). *Z. Naturforsch. Teil A*, **38**, 1197–1205.
- HELDT, J., HELDT, J. & GRONOWSKA, J. (1975). *Z. Naturforsch. Teil A*, **30**, 612–618.
- HUMMEL, W., ROSZAK, A. & BÜRGI, H.-B. (1986). In preparation.
- JASKÓLSKI, M. (1982). Fourth Symp. on Organic Crystal Chemistry, Poznań, September, edited by Z. KALUSKI, pp. 70–71.
- LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 580–584.
- MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. of York, England, and Louvain, Belgium.
- MOTHERWELL, W. D. S. & CLEGG, W. (1978). *PLUTO*. Program for plotting molecular and crystal structures. Univ. of Cambridge, England.
- ROSZAK, A. (1986). PhD Thesis. A. Mickiewicz Univ., Poznań, Poland.
- ROSZAK, A. & BOROWIAK, T. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 343–347.
- ROSZAK, A. & DUAX, W. L. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 251–254.
- ROSZAK, A. & SKRZAT, Z. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 1483–1486.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 501–503

## Hydroxy-1 Tricyclo[7.6.0.0<sup>2,7</sup>]pentadécatriène-2,4,6 One-15 Ethylène-acétal\*

PAR A. COURTOIS

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

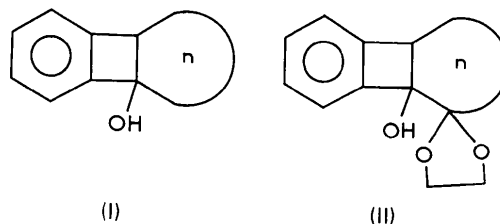
ET M. C. CARRÉ, P. CAUBÈRE ET B. GRÉGOIRE

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

(Reçu le 28 janvier 1986, accepté le 26 septembre 1986)

**Abstract.** C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>,  $M_r = 274.3$ , tetragonal,  $P4_2/n$ ,  $a = 20.410$  (5),  $c = 7.176$  (3) Å,  $V = 2989$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_x = 1.22$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu = 0.77$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1184$ ,  $T = 295$  K,  $R = 0.071$ ,  $wR = 0.066$  for 1016 observed reflections. The title compound possesses *trans* geometry at the saturated ring–butenic ring junction. The characteristics of the benzocyclobutene part are identical to those of the other previously studied benzocyclobutenols with *cis* or *trans* geometry at the junction. Hydrogen bonds between the alcohol function and one oxygen of the ketal ring link two molecules to each other around centres of symmetry. Hydrogen CH...O bonds involving the second oxygen of the ketal ring connect these pairs of molecules in the crystal. This study and a previous one concerning the analogous benzocyclobutenol with a twelve-carbon saturated ring show that *trans* geometry exists for saturated rings of 9 to 12 carbons, contrary to the *cis* geometry found in previous works concerning benzocyclobutenols with smaller saturated rings.

**Introduction.** Les benzocyclobuténols (I) et des alcools analogues comportant un substituant sur le noyau aromatique sont des substrats intéressants tant du point de vue chimique (Caubère, 1978) que pharmacologique (Trochle, Catau, Barberi, Jacque, Carré & Caubère, 1981; Carré, Youlassani, Caubère, Saint-Aubin-Floch, Blanc & Advenier, 1984). Par condensation aryrique d'énolates de cétones cycliques ces alcools n'ont été obtenus qu'avec un cycle saturé à  $n = 5, 6$  ou  $7$  chaînons et présentent tous une stéréochimie *cis* au niveau de la jonction du cycle buténique et du cycle saturé (Courtois, Protas, Guillaumet & Caubère, 1973*a,b*; Courtois, Protas, Mourad & Caubère, 1975, 1977).



\* IUPAC: hydroxy-1 tricyclo[7.6.0.0<sup>10,15</sup>]pentadécatriène-10,12,14 one-2 éthylène-acétal.

réaction et préparer les benzocyclobuténols (II) avec  $n = 6$  à 12 en n'obtenant dans chaque cas qu'un seul isomère. En ce qui concerne leur stéréochimie, dans le cas d'un cycle saturé petit ( $n = 6$  ou 7), une jonction *cis*, analogue aux composés (I), semble évidente pour des raisons mécanistiques et stériques. A l'autre pôle de la série, au contraire, la détermination structurale par diffraction des rayons X a révélé l'existence d'une jonction *trans* pour le composé avec  $n = 12$  (Courtois, Bénabicha, Grégoire & Carré, 1986).

Les alcools (II) avec  $n = 6$  et  $n = 12$ , de stéréochimies différentes, ont alors été étudiés de façon plus approfondie en RMN <sup>1</sup>H à 400 MHz (Grégoire, Carré & Caubère, 1986). Par irradiation il est possible de localiser les signaux de protons caractéristiques (H benzylique et H de l'acétal) dont les déplacements chimiques dépendent de la stéréochimie. Cette étude étendue à toute la série (II) permet d'envisager une géométrie de jonction *cis* pour les alcools  $n = 6$  à 8 et une géométrie *trans* pour ceux avec  $n = 9$  à 12. Afin de confirmer sans ambiguïté l'existence de la stéréochimie *trans* à partir de  $n = 9$ , nous avons entrepris la résolution de la structure cristalline de ce composé.

**Partie expérimentale.** Cristal obtenu par évaporation lente d'une solution de méthanol, transparent et incolore, de symétrie tétragonale, de dimensions 0,25 × 0,25 × 0,30 mm légèrement allongé suivant *c*. Diffractomètre automatique CAD-4F Nonius, monochromateur de graphite. Groupe spatial  $P4_2/n$  déterminé par chambre de Weissenberg ( $hk0$ ,  $h + k = 2n$ ) et chambre de précession ( $00l$ ,  $l = 2n$ ). Paramètres cristallins affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions ( $4 < \theta < 13^\circ$ ). 2774 réflexions mesurées (balayage  $\theta - 2\theta$ ; angle de take-off  $2,5^\circ$ ) dans le domaine  $1 < \theta < 25^\circ$  ( $\sin\theta/\lambda < 0,60 \text{ \AA}^{-1}$ ;  $0 \leq h \leq 24$ ,  $0 \leq k \leq 24$ ,  $0 \leq l \leq 8$ ). Trois réflexions standard (330,  $\bar{1}$ , 11, 1, 152) mesurées toutes les 180 minutes montrent une décroissance linéaire de 2,5% qui permet de corriger les intensités observées. Le calcul des moyennes entre intensités de réflexions équivalentes  $h0l$  et  $0hl$  (facteur d'agrément  $R = 1,4\%$ ) conduit à 2615 réflexions indépendantes dont 654 nulles. Intensités corrigées de Lorentz et polarisation; absorption négligée ( $0,980 < T < 0,986$ ). Structure cristalline résolue avec 1016 réflexions telles que  $I > 3\sigma(I)$  par application de la chaîne *MULTAN*11/82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982) et synthèses de Fourier différences (Frenz, 1982). Atomes d'hydrogène placés par calcul ( $d = 1,07 \text{ \AA}$ ) sauf H(O1) et H(C8) (Fourier différences). Affinement par moindres carrés  $\sum w(\Delta F)^2$  avec pondération  $w = 1/[\sigma^2(F) + 0,04F^2]$ , coefficients d'agitation thermique anisotrope pour C et O isotropes fixés à  $6 \text{ \AA}^2$  pour H (Frenz, 1982). Hydrogènes contraints à suivre les atomes porteurs. Un désordre sur les atome C(11) et C(12) se traduit par une agitation thermique élevée

(Tableau 1) et l'existence de résidus de densité électronique aux environs de ces atomes ( $\Delta\rho \approx 0,2 \text{ e \AA}^{-3}$ ).  $R = 0,071$ ;  $wR = 0,066$ ;  $S = 3,2$ ;  $\Delta/\sigma < 0,10$ . Facteurs de diffusion des atomes neutres extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). La qualité des cristaux explique la valeur du *R* obtenue.

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

La géométrie moléculaire du benzocyclobuténol étudié est illustrée par la vue stéréoscopique (Johnson, 1971) de la Fig. 1: stéréochimie *trans* à la jonction des cycles buténique et saturé, motif benzocyclobuténique plan [écart maximum au plan moyen: C(1) à 0,019 (7) Å], cycle aromatique présentant une symétrie  $D_{2h}$  (Tableau 2) et cycle buténique trapézoïdal avec liaison C—C très longue du côté du cycle saturé [1,615 (9) Å].

L'examen des distances interatomiques intermoléculaires montre l'existence de deux contacts courts: d'une part entre l'hydrogène H(O1) de l'hydroxyle et l'oxygène O(3) de la fonction acétal cyclique [H(O1)···O(3) = 1,92 (1) Å; O(1)—H(O1)—O(3) = 164 (1)°] et d'autre part entre l'hydrogène H(C4) et l'oxygène O(2) appartenant également au cycle de l'acétal [H(C4)···O(2) = 2,35 (1) Å; C(4)—H(C4)—O(2) = 147 (1)°]. Dans le premier cas il s'agit d'une liaison hydrogène classique qui associe les molécules par paires autour d'une des deux familles de centres de symétrie du groupe spatial (Fig. 2). Le second cas se situe exactement dans le cadre de l'étude des liaisons hydrogène C—H···O de Taylor & Kennard (1982); la différence entre la somme des rayons de van der Waals et la distance H···O est  $d = 0,35 \text{ \AA}$  ( $d > 0,30 \text{ \AA}$ ), l'angle C—H···O = 147° se situe parfaitement dans la distribution observée statistiquement pour des contacts intermoléculaires (moyenne 152,7°) et l'hydrogène H(C4) se place à proximité du plan contenant les paires libres de l'oxygène (O···H à 10° du plan donc < 30°). Ce deuxième type de contacts courts relie les paires de molécules précédentes entre elles (Fig. 2). Toutes les autres distances intermoléculaires sont supérieures à la somme des rayons de van der Waals des atomes.

La présente étude montre que le benzocyclobuténol avec  $n = 9$  présente une géométrie *trans* à la jonction

\* La liste des facteurs de structure, les coefficients d'agitation thermique anisotrope, les coordonnées des atomes d'hydrogène et les résultats concernant le plan moyen ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43447: 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.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique équivalents ( $\times 10^2$ )
$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
O(1)	0,5874 (2)	-0,0281 (2)	-0,1306 (7)	4,8 (1)
O(2)	0,6507 (2)	0,0417 (2)	0,3010 (7)	4,4 (1)
O(3)	0,5441 (2)	0,0178 (2)	0,2320 (7)	4,8 (1)
C(1)	0,6220 (3)	0,0166 (3)	-0,0159 (9)	3,3 (1)
C(2)	0,6129 (3)	0,0877 (3)	-0,0684 (9)	3,9 (2)
C(3)	0,5672 (4)	0,1372 (3)	-0,080 (1)	5,0 (2)
C(4)	0,5893 (5)	0,1956 (4)	-0,149 (1)	7,2 (2)
C(5)	0,6531 (5)	0,2044 (4)	-0,205 (1)	7,7 (3)
C(6)	0,7002 (4)	0,1545 (4)	-0,193 (1)	6,7 (2)
C(7)	0,6769 (4)	0,0952 (3)	-0,124 (1)	4,3 (2)
C(8)	0,6978 (3)	0,0260 (3)	-0,075 (1)	4,0 (2)
C(9)	0,7273 (4)	-0,0157 (4)	-0,230 (1)	6,3 (2)
C(10)	0,7622 (4)	-0,0767 (4)	-0,163 (2)	8,6 (3)
C(11)	0,7192 (6)	-0,1321 (5)	-0,100 (2)	12,5 (4)
C(12)	0,7013 (6)	-0,1447 (5)	0,073 (2)	11,0 (4)
C(13)	0,6918 (4)	-0,0964 (4)	0,231 (1)	6,2 (2)
C(14)	0,6217 (4)	-0,0706 (4)	0,247 (1)	6,1 (2)
C(15)	0,6109 (3)	0,0001 (3)	0,190 (1)	3,9 (2)
C(16)	0,6116 (4)	0,0865 (5)	0,397 (1)	7,4 (2)
C(17)	0,5447 (4)	0,0660 (4)	0,378 (1)	6,3 (2)

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

O(1)	C(1)	1,417 (8)	C(5)	C(6)	1,403 (12)		
O(2)	C(15)	1,420 (8)	C(6)	C(7)	1,392 (11)		
O(2)	C(16)	1,396 (10)	C(7)	C(8)	1,518 (9)		
O(3)	C(15)	1,442 (7)	C(8)	C(9)	1,528 (11)		
O(3)	C(17)	1,437 (10)	C(9)	C(10)	1,514 (12)		
C(1)	C(2)	1,510 (9)	C(10)	C(11)	1,501 (14)		
C(1)	C(8)	1,615 (9)	C(11)	C(12)	1,32 (2)		
C(1)	C(15)	1,530 (10)	C(12)	C(13)	1,515 (14)		
C(2)	C(3)	1,378 (10)	C(13)	C(14)	1,529 (11)		
C(2)	C(7)	1,374 (10)	C(14)	C(15)	1,516 (10)		
C(3)	C(4)	1,368 (11)	C(16)	C(17)	1,436 (11)		
C(4)	C(5)	1,375 (14)					
C(15)	O(2)	C(16)	110,0 (5)	C(1)	C(8)	C(7)	84,4 (5)
C(15)	O(3)	C(17)	108,5 (5)	C(1)	C(8)	C(9)	120,2 (6)
O(1)	C(1)	C(2)	114,3 (5)	C(7)	C(8)	C(9)	117,3 (6)
O(1)	C(1)	C(8)	113,8 (5)	C(8)	C(9)	C(10)	114,1 (8)
O(1)	C(1)	C(15)	110,2 (5)	C(9)	C(10)	C(11)	116,1 (8)
C(2)	C(1)	C(8)	86,5 (5)	C(10)	C(11)	C(12)	126, (1)
C(2)	C(1)	C(15)	115,7 (5)	C(11)	C(12)	C(13)	127,8 (9)
C(8)	C(1)	C(15)	114,8 (5)	C(12)	C(13)	C(14)	113,6 (8)
C(1)	C(2)	C(3)	143,4 (6)	C(13)	C(14)	C(15)	116,3 (6)
C(1)	C(2)	C(7)	93,6 (5)	O(2)	C(15)	O(3)	105,8 (5)
C(3)	C(2)	C(7)	122,9 (6)	O(2)	C(15)	C(1)	109,1 (5)
C(2)	C(3)	C(4)	116,0 (7)	O(2)	C(15)	C(14)	109,5 (6)
C(3)	C(4)	C(5)	122,2 (8)	O(3)	C(15)	C(1)	106,7 (5)
C(4)	C(5)	C(6)	122,4 (8)	O(3)	C(15)	C(14)	108,6 (5)
C(5)	C(6)	C(7)	114,8 (8)	C(1)	C(15)	C(14)	116,6 (6)
C(2)	C(7)	C(6)	121,7 (7)	O(2)	C(16)	C(17)	107,8 (7)
C(2)	C(7)	C(8)	95,5 (6)	O(3)	C(17)	C(16)	106,1 (7)
C(6)	C(7)	C(8)	142,8 (7)				

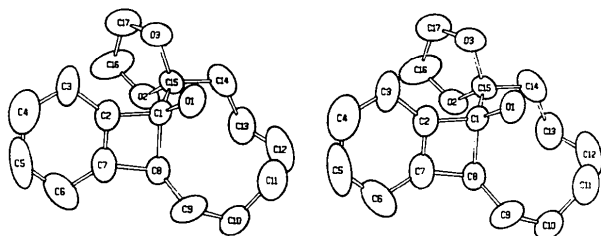


Fig. 1. Vue stéréoscopique d'une molécule.

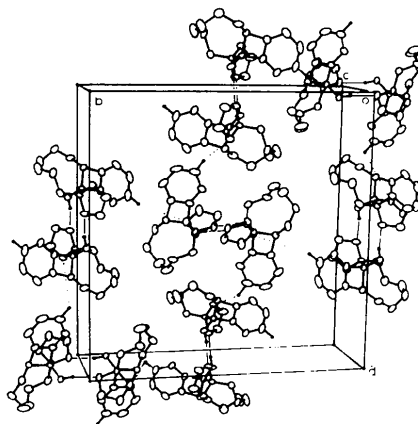


Fig. 2. Empilement des molécules dans la maille (liaisons hydrogène O—H...O en trait plein et C—H...O en pointillés).

des cycles buténique et saturé analogue à celle du composé  $n = 12$ . Ces travaux conjugués à l'étude RMN <sup>1</sup>H à 400 MHz sur toute la série  $n = 6$  à 12 permettent, en sachant qu'il n'existe qu'un seul isomère, de conclure que les benzocyclobuténols considérés possèdent une géométrie de jonction *cis* pour  $n = 6$  à 8 et une géométrie *trans* pour  $n = 9$  à 12. Ils démontrent en outre la validité de la méthode d'analyse RMN utilisée.

## 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., BÉNABICHA, F., GRÉGOIRE, B., & CARRÉ, M. C., (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 868–870.
- 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.
- FRENZ, B. A. (1982). *Enraf-Nonius Structure Determination Package*. College Station, Texas 77840, E.-U. et Enraf-Nonius, Delft, Hollande.
- 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. (1982). *MULTAN11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- TAYLOR, R. & KENNARD, O. (1982). *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5063–5070.
- TROCKLE, G., CATAU, G., BARBERI, C., JACQUE, M., CARRÉ, M. C. & CAUBÈRE, P. (1981). *Life Sci.* **28**, 23–29.