

Ester Méthylique de l'Acide Chloro-6 Ethyl-6a Tétrahydro-3,3a,6,6a Méthyl-5 Oxo-3 Phényl-4 2H-Cyclopenta[b]furanne Carboxylique-3

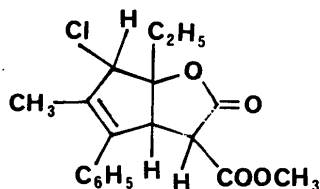
PAR BERNARD BACHET ET CLAUDE BRASSY

*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, associé au CNRS, Université P. et M. Curie, Tour 16,
4 Place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France*

(Reçu le 2 septembre 1987, accepté le 5 avril 1988)

Abstract. C₁₈H₁₉ClO₄, $M_r = 334.8$, monoclinic, $P2_1$, $a = 7.998$ (3), $b = 10.942$ (4), $c = 9.632$ (3) Å, $\beta = 99.15$ (5)°, $V = 832$ (1) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.335$ (2) Mg m⁻³, $\mu = 2.19$ mm⁻¹, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $F(000) = 352$, $T = 293$ K, $R = 0.051$ for 1745 unweighted reflections. The molecule is made of three rings: two pentagonal rings are slight askew and share the C(1)–C(5) bond; the third is a phenyl ring. The Cl atom, and the ethyl and methoxy groups stand in the same area of the molecule, outside the acute angle made by the pentagonal rings. C(6)–C(7) is a double bond.

Introduction. Des réactions nouvelles successives ont été obtenues à partir de l'acide chloro-7 méthoxy-carbonyl-2 diméthyl-4,6 phényl-7 heptatriène-2E,4E,6E oïque (Valla, Giraud, Brassy & Bachet, 1983). Elles ont permis d'isoler plusieurs lactones dont trois synthétisées successivement ont pu être cristallisées. L'étude radio-cristallographique de ces trois composés a permis d'établir avec certitude leur stéréochimie et de proposer des mécanismes réactionnels qui seront publiés ailleurs (Valla & Giraud, 1987). L'ester méthylique de l'acide chloro-6 éthyl-6a tétrahydro-3,3a,6,6a méthyl-5 oxo-3 phényl-4 2H-cyclopenta[b]furanne carboxylique-3 est le premier de ces trois produits. Il a été préparé par activation thermique de l'acide cité en premier. La formule du composé est donnée en dessous.



Partie expérimentale. Cristaux incolores, 0,3 × 0,3 × 0,4 mm. Paramètres cristallins obtenus sur diffractomètre automatique Philips PW 1100 avec 25 réflexions $18 < \theta < 25^\circ$. Mesure des intensités par 'flying step scan', angle de balayage de 1,60°, vitesse de balayage de 0,025 s par pas de 2/100 °θ, domaine d'exploration de $2\theta \leq 152^\circ$ ($h = -10 \rightarrow 9$, $k = 0 \rightarrow 13$, $l = 0 \rightarrow 12$). Réflexions de référence 204, 242, 411.

Variations respectives d'intensité 0,5, 0,3, 0,4%. 1851 réflexions mesurées, 1745 réflexions indépendantes après moyenne. $R_{\text{int}} = 0,04$. Corrections de Lorentz et de polarisation; absorption ignorée. Normalisation des E à l'aide du sous-programme *NORTO* (Moron, Delettre & Lepicard, 1979). Structure résolue par méthode de multirésolution (*MULTAN77*; Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). Affinement des F par moindres carrés et en matrice complète à l'aide du programme *AFFINE*: version modifiée de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) sur facteur d'échelle, position et agitation isotrope puis anisotrope des atomes de chlore, de carbone et d'oxygène. Atomes d'hydrogène placés par série-différence, position et agitation thermique isotrope affinées. $R = 0,051$, $S = 9,68$ pour les 1745 réflexions indépendantes; $(\sin \theta) / \lambda \leq 0,6297$ Å⁻¹, $\Delta\rho = 0,2$ e Å⁻³, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,2$. Facteurs de diffusion atomique de *International Tables for*

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) pour les atomes de carbone et d'oxygène et facteurs de température

Le facteur de température est donné par

$$\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)].$$

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

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Cl(1)	5775 (2)	2057	5150 (2)	5,8 (1)
C(1)	7708 (5)	50 (4)	6117 (4)	3,1 (4)
O(2)	7408 (4)	-1190 (3)	6634 (3)	3,8 (3)
C(3)	8573 (6)	-1996 (5)	6346 (5)	3,1 (5)
C(4)	9851 (5)	-1361 (4)	5565 (5)	3,6 (4)
C(5)	8883 (5)	-197 (4)	5017 (4)	3,2 (4)
C(6)	7667 (6)	-429 (4)	3686 (5)	3,1 (4)
C(7)	6064 (6)	-74 (5)	3812 (5)	3,6 (5)
C(8)	6020 (5)	392 (4)	5257 (5)	4,0 (5)
C(9)	8405 (6)	810 (5)	7389 (5)	3,3 (5)
C(9')	7204 (7)	892 (6)	8470 (5)	4,8 (6)
O(3)	8526 (4)	-3057 (4)	6657 (4)	5,1 (4)
C(10)	11523 (5)	-1103 (6)	6516 (5)	4,5 (5)
O(1)	12381 (5)	-222 (4)	6390 (5)	5,9 (6)
O(4)	11936 (4)	-1957 (5)	7457 (4)	7,5 (5)
C(11)	13589 (7)	-1839 (9)	8342 (6)	8,3 (10)
C(12)	8200 (6)	-999 (5)	2448 (4)	3,3 (5)
C(13)	9637 (6)	-588 (5)	1939 (5)	4,3 (6)
C(14)	10133 (8)	-1124 (7)	769 (6)	6,8 (8)
C(15)	9256 (8)	-2108 (7)	110 (5)	6,6 (8)
C(16)	7844 (8)	-2539 (6)	620 (6)	3,7 (7)
C(17)	7332 (7)	-2007 (6)	1795 (6)	3,5 (7)
C(18)	4512 (7)	-96 (6)	2718 (6)	4,3 (6)

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) et principaux angles (°)

Cl(1)—C(8)	1,834 (8)	C(7)—C(8)	1,488 (11)
C(1)—O(2)	1,478 (9)	C(7)—C(18)	1,495 (12)
C(1)—C(5)	1,548 (10)	C(9)—C(9')	1,528 (12)
C(1)—C(8)	1,514 (10)	C(10)—O(1)	1,201 (11)
C(1)—C(9)	1,511 (11)	C(10)—O(4)	1,307 (11)
O(2)—C(3)	1,343 (9)	O(4)—C(11)	1,461 (14)
C(3)—C(4)	1,529 (11)	C(12)—C(13)	1,393 (12)
C(3)—O(3)	1,201 (10)	C(12)—C(17)	1,398 (12)
C(4)—C(5)	1,540 (10)	C(13)—C(14)	1,384 (14)
C(4)—C(10)	1,522 (11)	C(14)—C(15)	1,383 (15)
C(5)—C(6)	1,503 (10)	C(15)—C(16)	1,384 (15)
C(6)—C(7)	1,364 (11)	C(16)—C(17)	1,392 (14)
C(6)—C(12)	1,468 (11)		
O(2)—C(1)—C(5)	102,7 (10)	C(6)—C(7)—C(8)	110,1 (14)
O(2)—C(1)—C(8)	103,5 (10)	C(6)—C(7)—C(18)	128,3 (17)
O(2)—C(1)—C(9)	106,9 (11)	C(8)—C(7)—C(18)	121,6 (16)
C(5)—C(1)—C(8)	104,7 (11)	Cl(1)—C(8)—C(1)	110,7 (10)
C(5)—C(1)—C(9)	117,7 (13)	Cl(1)—C(8)—C(7)	107,8 (10)
C(8)—C(1)—C(9)	119,3 (14)	C(1)—C(8)—C(7)	106,0 (12)
C(1)—O(2)—C(3)	112,2 (11)	C(1)—C(9)—C(9')	113,2 (14)
O(2)—C(3)—C(4)	110,1 (12)	C(4)—C(10)—O(1)	123,4 (18)
O(2)—C(3)—O(3)	122,2 (16)	C(4)—C(10)—O(4)	112,7 (15)
C(4)—C(3)—O(3)	127,7 (17)	O(1)—C(10)—O(4)	123,9 (19)
C(3)—C(4)—C(5)	101,8 (11)	C(10)—O(4)—C(11)	116,6 (17)
C(3)—C(4)—C(10)	112,4 (13)	C(6)—C(12)—C(13)	120,7 (16)
C(5)—C(4)—C(10)	113,5 (13)	C(6)—C(12)—C(17)	120,8 (16)
C(1)—C(5)—C(4)	103,7 (11)	C(13)—C(12)—C(17)	118,4 (16)
C(1)—C(5)—C(6)	103,4 (11)	C(12)—C(13)—C(14)	120,6 (18)
C(4)—C(5)—C(6)	112,0 (12)	C(13)—C(14)—C(15)	120,9 (21)
C(5)—C(6)—C(7)	111,4 (13)	C(14)—C(15)—C(16)	119,0 (21)
C(5)—C(6)—C(12)	122,2 (14)	C(15)—C(16)—C(17)	120,6 (21)
C(7)—C(6)—C(12)	126,3 (16)	C(12)—C(17)—C(16)	120,4 (19)

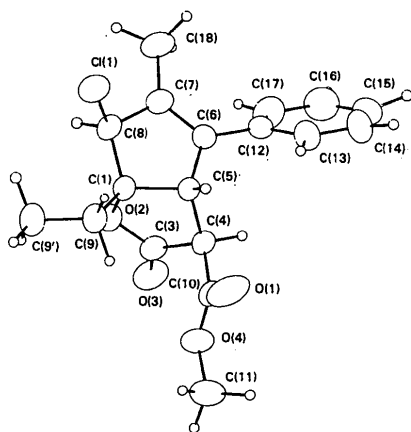


Fig. 1. Projection d'une molécule suivant le plan défini par les directions C(1)—C(5) et C(4)—C(6) et désignation des atomes.

X-ray Crystallography (1968). Calculs de contacts intermoléculaires et d'angles de torsion à l'aide du programme *CANDIDE* (Bally & Surcouf, 1976). Projection de la molécule et projection stéréoscopique à l'aide du programme *ORTEPII* (Johnson, 1976). Calculs effectués sur ordinateur du CIRCE NAS 90-80.

Discussion. Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1 et les principales distances inter-

atomiques et les principaux angles dans le Tableau 2.* La Fig. 1 montre la molécule et la numérotation atomique utilisée.

Le squelette de la molécule comporte trois cycles: deux cycles pentagonaux (cycles 1 et 2) accolés selon la liaison C(1)—C(5) et un phényle. Les deux premiers cycles sont légèrement gauches comme le montrent les distances des atomes par rapport à leur plan moyen et la vue stéréoscopique de la maille.

C(1)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)
-0,127 (10)	0,110 (10)	0,053 (10)	-0,030 (10)	0,100 (10) Å
C(1)	O(2)	C(3)	C(4)	C(5)
-0,157 (10)	0,059 (9)	0,064 (10)	-0,159 (10)	0,193 (10) Å

L'angle dièdre entre ces deux cycles vaut 74 (1)°, tandis que le phényle fait avec le cycle 1 un angle de 53 (1)°. Pour des raisons stériques l'atome de chlore et le groupement éthyle sont du même côté par rapport au cycle 1, de même les groupements éthyle et méthoxy sont du même côté par rapport au cycle 2, de telle façon que l'atome de chlore et les groupements soient à l'intérieur de l'angle aigu des deux plans moyens des cycles 1 et 2. La longueur de la liaison C(6)—C(7) [1,359 (13) Å] montre que cette liaison est double. La cohésion du cristal est assurée par des liaisons de van der Waals. On peut cependant noter un contact directionnel intermoléculaire court: H(8ⁱ)...O(1ⁱⁱ) 2,38 (6) Å, C(8ⁱ)—H(8ⁱ)...O(1ⁱⁱ) 167 (6), H(8ⁱ)...O(1ⁱⁱ)—C(10ⁱⁱ) 134 (6)° [code de symétrie: (i) *x*, *y*, *z*; (ii) *x*—1, *y*, *z*]. Cette distance est très inférieure à la somme des rayons de van der Waals (2,70 Å) des atomes d'oxygène et d'hydrogène et pourrait être attribuée à une liaison hydrogène faible (Taylor & Kennard, 1982).

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des angles de torsion et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44927: 19 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.

Références

- BALLY, R. & SURCOUF, E. (1976). Communication interne au laboratoire.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
International Tables for X-ray Crystallography (1968). Tome III. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
 MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCO, J.-P. (1977). *MULTAN77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
 MORNON, J. P., DELETTRE, J. & LEPICARD, G. (1979). Communication interne au laboratoire.

TAYLOR, R. & KENNARD, O. (1982). *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5064–5070.

VALLA, A. & GIRAUD, M. (1987). *J. Chem. Soc. Soumis*.

VALLA, A., GIRAUD, M., BRASSY, C. & BACHET, B. (1983). IX *International Congress of Heterocyclic Chemistry*, août 21–26, Tokyo, Japon.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 1445–1447

Ester Méthylique de l'Acide Tétrahydro-2a,2b,4a,4b Diméthyl-3,4a Oxo-2 Phényl-4b 2H-Oxa-1-cyclopropa[c,d]pentalène Carboxylique-2a

PAR BERNARD BACHET ET CLAUDE BRASSY

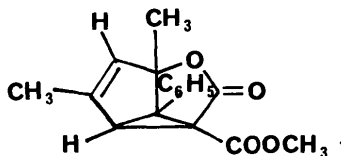
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, associé au CNRS, Université P. et M. Curie, Tour 16, 4 Place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 2 septembre 1987, accepté le 5 avril 1988)

Abstract. $C_{17}H_{16}O_4$, $M_r = 284.31$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 8.077$ (2), $b = 24.166$ (4), $c = 7.934$ (2) Å, $\beta = 111.04$ (5)°, $V = 1445$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.305$ (2) Mg m⁻³, $\mu = 0.77$ mm⁻¹, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $F(000) = 600$, $T = 298$ K, $R = 0.059$ for 2905 unweighted reflections. In the synthesis, a single bond occurs between C(4) and C(6) and the phenyl becomes bonded to the C(5) atom. Interatomic distances and bond angles of the two pentagonal rings are not significantly altered except for the C(1)–C(8)–C(7) angle. The dihedral angle between the mean planes of the two pentagonal rings whose value was 74 (1)° becomes 274 (1)°. Methyl, COOCH₃ and phenyl groups are on the same side of the pentagonal ring C(1) to C(5).

Introduction. Ce composé a été obtenu cristallisé lors de la réalisation de nouvelles réactions successives avec des lactones. Il a été préparé par traitement alcalin de l'ester méthylique de l'acide chloro-6 éthyl-6a tétrahydro-3,3a,6,6a méthyl-5 oxo-3 phényl-4 2H-cyclopenta[b]furanne carboxylique-3 dont la structure a été déterminée (Bachet & Brassy, 1988).

La lactone intermédiaire se réarrange quantitativement dans le méthanol à froid (Valla, Giraud, Brassy & Bachet, 1983). La formule du composé se trouve en dessous.



Partie expérimentale. Cristaux incolores, $0,3 \times 0,3 \times 0,5$ mm. Paramètres cristallins obtenus sur diffractomètre automatique Philips PW 1100 avec 25 réflexions $18 < \theta < 25^\circ$. Mesure des intensités par 'flying step scan' (Logiciel Philips), angle de balayage de

$1,40^\circ$, vitesse de balayage de 0,025 s par pas de $2/100^\circ \theta$, domaine d'exploration de $2\theta \leq 152^\circ$ ($h = -9 \rightarrow 9$, $k = 0 \rightarrow 30$, $l = 0 \rightarrow 9$). Réflexions de référence 530, 440, 422. Variations respectives d'intensité 0,2, 1,1, 1,4%. 3117 réflexions mesurées, 2905 réflexions indépendantes après moyenne. $R_{\text{int}} = 0,04$. Corrections de Lorentz et de polarisation; absorption ignorée. Normalisation des E à l'aide du sous-programme NORTO (Mornon, Delettre & Lepicard, 1979). Structure résolue par méthode de multirésolution (MULTAN77; Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). Affinement des F par moindres carrés et en matrice complète à l'aide du programme AFFINE: version modifiée de ORFLS (Busing, Martin & Levy,

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) pour les atomes de carbone et d'oxygène et facteurs de température

Le facteur de température est donné par:

$$\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)].$$

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

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
O(1)	6906 (4)	3656 (1)	-4461 (3)	5,4 (3)
O(2)	9500 (3)	4458 (1)	1246 (3)	4,4 (2)
O(3)	6900 (3)	4814 (1)	-532 (3)	7,6 (3)
O(4)	7450 (4)	4554 (1)	-3936 (3)	7,0 (3)
C(1)	10369 (4)	3909 (1)	1444 (4)	3,8 (3)
C(3)	8008 (4)	4461 (1)	-262 (4)	5,3 (3)
C(4)	8039 (4)	3982 (1)	-1442 (4)	4,0 (3)
C(5)	9762 (4)	3669 (1)	-502 (4)	3,5 (3)
C(6)	8078 (4)	3383 (1)	-689 (4)	4,0 (3)
C(7)	8007 (4)	3308 (1)	1158 (4)	5,4 (3)
C(8)	9390 (4)	3562 (1)	2360 (4)	5,2 (3)
C(9)	12334 (5)	3998 (2)	2439 (5)	4,2 (4)
C(10)	7367 (4)	4038 (1)	-3443 (4)	4,5 (3)
C(11)	6948 (7)	4663 (2)	-5864 (5)	9,9 (6)
C(12)	10992 (4)	3506 (1)	-1429 (4)	3,8 (3)
C(13)	12078 (4)	3907 (1)	-1797 (4)	4,9 (3)
C(14)	13222 (5)	3753 (2)	-2663 (5)	6,3 (4)
C(15)	13297 (5)	3215 (2)	-3179 (4)	7,0 (4)
C(16)	12236 (5)	2820 (2)	-2817 (5)	5,8 (4)
C(17)	11092 (5)	2965 (1)	-1943 (4)	4,5 (3)
C(18)	6576 (6)	2987 (2)	1471 (5)	6,9 (4)