

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 Méthyllique 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

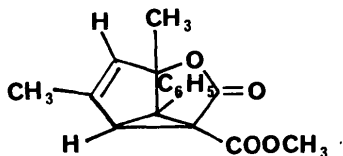
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, associé au CNRS, Université P. et M. Curie, Tour 16, 4 Place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France

(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 méthyllique 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 multiresolution (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)

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

O(1)—C(10)	1,194 (7)	C(4)—C(10)	1,489 (7)
O(2)—C(1)	1,481 (6)	C(5)—C(6)	1,485 (7)
O(2)—C(3)	1,360 (6)	C(5)—C(12)	1,486 (7)
O(3)—C(3)	1,198 (6)	C(6)—C(7)	1,498 (7)
O(4)—C(10)	1,317 (6)	C(7)—C(8)	1,330 (7)
O(4)—C(11)	1,459 (9)	C(7)—C(18)	1,485 (9)
C(1)—C(5)	1,555 (7)	C(12)—C(13)	1,405 (7)
C(1)—C(8)	1,507 (7)	C(12)—C(17)	1,380 (7)
C(1)—C(9)	1,513 (8)	C(13)—C(14)	1,386 (8)
C(3)—C(4)	1,496 (7)	C(14)—C(15)	1,371 (9)
C(4)—C(5)	1,523 (7)	C(15)—C(16)	1,380 (9)
C(4)—C(6)	1,561 (7)	C(16)—C(17)	1,386 (8)
C(1)—O(2)—C(3)	109,6 (8)	C(4)—C(5)—C(12)	123,0 (9)
C(10)—O(4)—C(11)	117,2 (10)	C(6)—C(5)—C(12)	125,4 (10)
O(2)—C(1)—C(5)	105,1 (7)	C(4)—C(6)—C(5)	59,9 (3)
O(2)—C(1)—C(8)	103,9 (7)	C(4)—C(6)—C(7)	119,0 (9)
O(2)—C(1)—C(9)	107,3 (8)	C(5)—C(6)—C(7)	108,3 (8)
C(5)—C(1)—C(8)	103,8 (8)	C(6)—C(7)—C(8)	109,1 (9)
C(5)—C(1)—C(9)	118,0 (9)	C(6)—C(7)—C(18)	122,2 (11)
C(8)—C(1)—C(9)	117,4 (10)	C(8)—C(7)—C(18)	128,7 (12)
O(2)—C(3)—O(3)	122,1 (11)	C(1)—C(8)—C(7)	111,3 (10)
O(2)—C(3)—C(4)	109,7 (8)	O(1)—C(10)—O(4)	124,6 (11)
O(3)—C(3)—C(4)	128,2 (11)	O(1)—C(10)—C(4)	123,8 (11)
C(3)—C(4)—C(5)	107,2 (8)	O(4)—C(10)—C(4)	111,4 (9)
C(3)—C(4)—C(6)	118,8 (9)	C(5)—C(12)—C(13)	119,9 (10)
C(3)—C(4)—C(10)	121,0 (9)	C(5)—C(12)—C(17)	121,1 (10)
C(5)—C(4)—C(6)	57,6 (3)	C(13)—C(12)—C(17)	119,0 (10)
C(5)—C(4)—C(10)	119,1 (9)	C(12)—C(13)—C(14)	119,7 (11)
C(6)—C(4)—C(10)	116,2 (9)	C(13)—C(14)—C(15)	120,7 (12)
C(1)—C(5)—C(4)	102,0 (7)	C(14)—C(15)—C(16)	119,8 (12)
C(1)—C(5)—C(6)	102,9 (7)	C(15)—C(16)—C(17)	120,3 (12)
C(1)—C(5)—C(12)	124,2 (9)	C(12)—C(17)—C(16)	120,6 (11)
C(4)—C(5)—C(6)	62,5 (4)		

Le squelette de la maille comporte quatre cycles: deux cycles pentagonaux (cycles 1 et 2) accolés selon la liaison C(1)—C(5), un cyclopropane (cycle 3) et un phényle (cycle 4). Les deux premiers cycles sont légèrement gauches comme le montrent les distances des atomes par rapport à leur plan moyen, la vue stéréoscopique de la maille et les angles de torsion de la molécule:

C(1)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)
0,125 (8)	-0,121 (8)	0,076 (9)	0,008 (8)	-0,088 (9) Å
C(1)	O(2)	C(3)	C(4)	C(5)
-0,152 (8)	0,125 (8)	-0,038 (9)	-0,060 (8)	0,125 (9) Å

Les valeurs des angles dièdres entre les plans moyens des différents cycles sont donnés dans le tableau suivant:

(I), (II)	86 (1)°	(I), (IV)	84 (1)°
(I), (III)	70 (1)	(II), (IV)	57 (1)
(II), (III)	72 (1)	(III), (IV)	54 (1)

Selon le schéma de la Fig. 2, les réactions chimiques conduisant au produit étudié ont éliminé l'atome de chlore. Il s'est formé une liaison simple entre les atomes C(4) et C(6). Le phényle qui était fixé sur C(6) est placé maintenant sur C(5), l'éthyle qui était fixé sur C(1) est devenu un méthyle. La double liaison C(6)—C(7) 1,364 (11) Å s'est déplacée en C(7)—C(8) 1,330 (7) Å.

Les autres distances interatomiques des deux cycles pentagonaux ainsi que les angles des liaisons de chacun

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. $R = 0,059$ pour 2253 réflexions telles que $F_o > 3\sigma(F_o)$, $(\sin\theta)/\lambda \leq 0,6301 \text{ \AA}^{-1}$, $|F_o| > 4$, $S = 6,13$, $\Delta\rho = 0,3 \text{ e \AA}^{-3}$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,2$.

Facteurs de diffusion atomique de *International Tables for 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 NAS 90-80 du CIRCE.

Discussion. Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1 et les principales distances interatomiques et les principaux angles dans le Tableau 2.* La Fig. 1 montre la molécule et la numérotation atomique utilisée.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope 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 44928: 17 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.

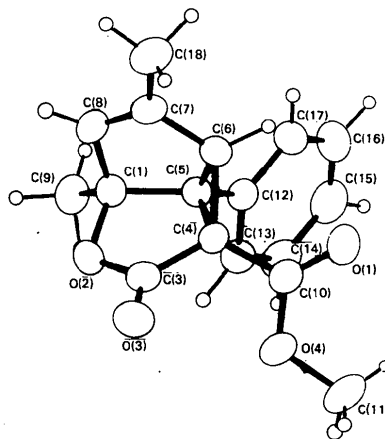


Fig. 1. Projection d'une molécule suivant le plan défini par les directions C(1)—C(5) et C(4)—C(6) et désignation des atomes.

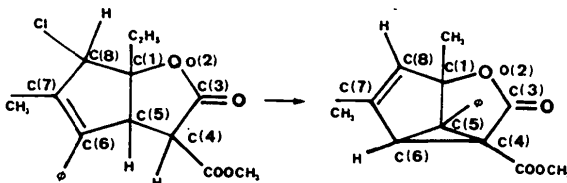


Fig. 2. Schéma de la réaction chimique.

de ces deux cycles n'ont guère varié excepté l'angle C(1)–C(8)–C(7) qui est passé de 106 (1) à 111 (1)°.

Par la création de la liaison C(4)–C(6), les deux cycles pentagonaux ont tourné autour de la liaison C(1)–C(5). En conservant le même orientation, l'angle dièdre des deux plans moyens de ces cycles est passé de 74 (1) à 274 (1)°. De même l'angle C(4)–C(5)–C(6) qui valait 248 (1)° est devenu égal à 62,5 (4)°. Les groupements –COOCH₃, méthyle C(9) et phényle sont d'une même côté par rapport au cycle pentagonal II. La cohésion du cristal est assurée par des liaisons de van der Waals. On peut cependant noter un contact directionnel intermoléculaire court: H(9Cⁱ)...O(3ⁱⁱ) 2,36 (6) Å, C(9ⁱ)–H(9Cⁱ)...O(3ⁱⁱ) 162 (7), C(3ⁱⁱ)–O(3ⁱⁱ)...H(9Cⁱ) 122 (6)° [code de symétrie: (i) *x*, *y*, *z*; (ii) $-x+2$, $-y+1$, $-z$]. Cette distance H...O 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).

Références

- BACHET, B. & BRASSY, C. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1443–1445.
 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. & DECLERCQ, 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., BRASSY, C. & BACHET, B. (1983). IX *International Congress of Heterocyclic Chemistry*, août 21–26, Tokyo, Japon.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 1447–1449

Ester Méthylique de l'Acide Méthoxy-8 Diméthyl-7,8 Oxo-3 Phényl-6 Oxa-2 Bicyclo[3.2.1]octène-6 Carboxylique-4

PAR BERNARD BACHET ET CLAUDE BRASSY

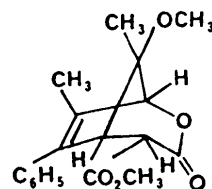
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, associé au CNRS, Université P. et M. Curie, Tour 16, 4 Place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France

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

Abstract. C₁₈H₂₀O₅, *M_r* = 316.35, monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 9.989 (2), *b* = 18.723 (5), *c* = 8.887 (2) Å, β = 103.57 (5)°, *V* = 1616 (1) Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.299 (2) Mg m⁻³, μ = 0.79 mm⁻¹, λ(Cu Kα) = 1.5418 Å, *F*(000) = 672, *T* = 293 K, *R* = 0.050 for 2847 unweighted reflections. The molecule has three rings: phenyl, pentagonal and hexagonal. These last two rings are folded along the C(5)–C(8) axis. C(4)–H(4), C(1)–O(5) are axial bonds and C(4)–C(10), C(1)–C(9) equatorial bonds. The C(5)–C(1)–C(8) angle, 97.4 (5)°, is smaller than the expected 108°. C(6)–C(7) is a double bond. Two short intermolecular contacts can be noticed.

Introduction. Le produit étudié est le dernier des trois composés stables cristallisés obtenus lors des réactions successives avec des lactones. La structure de deux précédents a fait l'objet de deux études (Bachet & Brassy, 1988). Il a été préparé à partir de l'ester méthylique de l'acide tétrahydro-2a,2b,4a,4b diméthyl-

3,4a oxo-2 phényl-4b oxa-1 2H-cyclopropa[*c,d*]pentalène carboxylique-2 dissout dans du méthanol à ébullition (Valla, Giraud, Brassy & Bachet, 1983). Sa formule est donnée en dessous.



Partie expérimentale. Cristaux incolores, 0,3 × 0,2 × 0,4 mm. Paramètres cristallins obtenus sur diffractomètre automatique Philips PW 1100 avec 25 réflexions 19 < θ < 32°. Mesure des intensités par 'flying step scan' (Logiciel Philips), angle de balayage de 1,40°, vitesse de balayage de 0,025 s par pas de 2/100 °θ, domaine d'exploration de 2θ ≤ 152° (*h* = –12→12, *k* = 0→24, *l* = 0→11). Réflexions de référence 080, 004,