

Fig. 2. Molecular packing in the crystal of (-)-*trans*-sobrerol.

cyclohexene rings are 4.32 Å. This situation accounts for the perfect cleavage normal to the longest edge of the unit cell observed for (-)-*trans*-sobrerol crystals.

This work was partially supported by a grant from CNR to GPB. The authors are grateful to Corvi Spa (Piacenza) for the supply of (-)-*trans*-sobrerol.

Acta Cryst. (1992). C48, 150–153

exo et endo 1,7-Diméthyl-3,5,10-trioxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]déc-8-én-4-one: Etude Structurale

PAR BERNARD BONNAUD, ABODOU JULES TENON ET N'DEDE EBBY

Département de physique, Université Nationale de Côte d'Ivoire, 22 BP 852, Abidjan 22, Côte d'Ivoire

CELESTIN N'GUESSAN ET JEAN-PIERRE AYCARD

Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires, URA CNRS 773, Université de Provence,
13397 Marseille CEDEX 13, France

ET JACQUES LAPASSET

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Université de Montpellier II, Place E. Bataillon,
34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 6 mai 1990, accepté le 3 juillet 1991)

Abstract. C₉H₁₀O₄, *M_r* = 182.2; *exo* diastereoisomer (1), orthorhombic, *P*2₁2₁, *a* = 5.567 (3), *b* = 11.808 (5), *c* = 13.585 (5) Å, *V* = 893 (1) Å³, *Z* = 4,

D_m = 1.33 (3), *D_x* = 1.35 Mg m⁻³, λ(Mo Kα) = 0.7107 Å, μ = 1.00 mm⁻¹, *F*(000) = 384, *T* = 298 K, final *R* = 0.047 for 1041 reflections; *endo* diastereo-

0108-2701/92/010150-04\$03.00

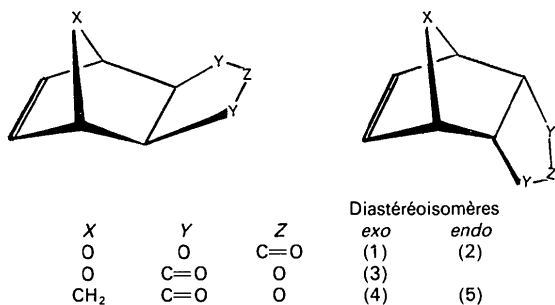
© 1992 International Union of Crystallography

References

- BERKOVITCH-YELLIN, Z. & LEISEROWITZ, L. (1984). *Acta Cryst.* B40, 159–165.
- BETTINETTI, G. P., GIORDANO, F., FRONZA, G., ITALIA, A., PELLEGATA, R., VILLA, M. & VENTURA, P. (1990). *J. Pharm. Sci.* 79, 470–475.
- BETTINETTI, G. P., GIORDANO, F., ITALIA, A., PELLEGATA, R. & VENTURA, P. (1989). *Proceedings of the Fifth International Congress on Pharmaceutical Technology*, APGI, Chatenay Malabry, France, Vol. 1, pp. 232–240.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- COCKER, W., CROWLEY, K. J. & SRINIVASAN, K. (1972). *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1, pp. 1971–1980.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* A26, 71–83.
- DELORD, T. J., MALCOLM, A. J., FRONCZEK, F. R., FISCHER, N. H. & WATKINS, S. F. (1988). *Acta Cryst.* C44, 765–767.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- LANDOLT, H. (1898). *Das optische Drehungsvermögen*, 2nd ed., p. 70. Braunschweig: F. Vieweg.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERQ, 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. of York, England, and Louvain, Belgium.
- NARDELLI, M. (1983a). *Comput. Chem.* 7, 95–98.
- NARDELLI, M. (1983b). *Acta Cryst.* C39, 1141–1142.
- NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 351–359.
- ROBERTS, P. & SHELDRIK, G. M. (1975). *XANADU*. Program for crystallographic calculations. Univ. of Cambridge, England.
- SCHROETER, S. H. & ELIEL, E. L. (1965). *J. Org. Chem.* 30, 1–7.
- SCOTT, W. E. & RICHARDS, G. F. (1971). *J. Org. Chem.* 36, 63–65.

isomer (2), orthorhombic, $Pbca$, $a = 14.339$ (3), $b = 10.499$ (5), $c = 11.637$ (3) Å, $V = 1751$ (1) Å³, $Z = 8$, $D_m = 1.36$ (4), $D_x = 1.38$ Mg m⁻³, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 1.00$ mm⁻¹, $F(000) = 768$, $T = 298$ K, final $R = 0.074$ for 1090 reflections. Within the scope of our studies on the stereochemical aspects of the Diels–Alder reaction, the two diastereoisomers of 1,7-dimethyl-3,5,10-trioxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-én-4-one, have been synthesized by reaction between 2,5-dimethylfuran and vinylene carbonate. The two structures are compared with those of bicyclo[2.2.1]-heptène-2,3-dicarboxylic anhydride homologs.

Introduction. Dans le cadre d'une étude de la réaction de Diels–Alder, nous avons été conduit à synthétiser les deux diastéréoisomères *exo* (1) et *endo* (2) du 1,7-diméthyl-3,5,10-trioxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]déc-8-én-4-one. Ils ont été obtenus (N'Guiessan, 1987) par réaction entre le 2,5-diméthylfuran et le carbonate de vinylène (2,5-dioxacyclopent-3-én-1-one) à 403 K et séparés par cristallisation fractionnée. Pour mieux comprendre le contrôle thermodynamique de cette réaction, l'identification de leurs structures et l'analyse des interactions déterminant la stéréosélectivité de la réaction s'avérait être un préalable indispensable.



Partie expérimentale. Lorsque deux valeurs ou deux séries de valeurs sont citées à la suite dans le texte, la première est relative au composé (1), la deuxième au composé (2).

Cristaux parallélépipédiques (0,40 × 0,20 × 0,12 et 0,35 × 0,27 × 0,18 mm). D_m mesurée par flottation. Diffractomètre Enraf–Nonius CAD-4, balayage θ – 2θ , paramètres de la maille obtenus à partir de 25 réflexions avec $11 < \theta < 19$ et $10 < \theta < 17^\circ$; pas de correction d'absorption. Valeur maximale de $\sin\theta/\lambda = 0,70$ et $0,66$ Å⁻¹. $0 \leq h \leq 7$, $0 \leq k \leq 16$, $0 \leq l \leq 19$, réflexion de contrôle de l'intensité $\bar{1}72$ mesurée toutes les 150 réflexions, pas de variations significatives, 1549 réflexions indépendantes mesurées, 1041 observées, 548 inobservées [$I < 2,5\sigma(I)$] et $0 \leq h \leq 18$, $0 \leq k \leq 13$, $0 \leq l \leq 15$, réflexion de contrôle de l'intensité $\bar{2}17$ mesurée toutes les 300 réflexions, pas de variations significatives, 1649 réflexions indépendantes mesurées, 1090 observées,

559 inobservées [$I < 2,5\sigma(I)$]. Structures déterminées par les méthodes directes (MULTAN80; Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980) et affinées par moindres carrés (SHELX76; Sheldrick, 1976); quantité minimisée $\sum(|F_o| - |F_c|)^2$ avec pondération $w = 1,000/[\sigma^2(F) + 0,015458F^2]$ et $w = 1,000/[\sigma^2(F) + 0,042618F^2]$. Facteurs de diffusion atomique de SHELX76. Atomes d'hydrogène de (1) déterminés par synthèse Fourier différence exceptions faites de H(133) et H(113) et de ceux de (2) placés en position théorique. Paramètres affinés: x , y , z et U_{ij} de C et O. Les réflexions (012 et 200) et (004, 020, 210 et 002) fortement perturbées par l'extinction secondaire ont été supprimées de l'affinement. Valeurs finales de $R = 0,047$ et $0,074$, $wR = 0,055$ et $0,076$. $(\Delta/\sigma)_{\max}$ du dernier affinement = $0,047$ et $0,062$. Pour le dernier calcul de Fourier différence $(\Delta\rho)_{\max} = 0,21$ et $0,38$, $(\Delta\rho)_{\min} = -0,24$ et $-0,46$ e Å⁻³.

Discussion. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents sont donnés dans le Tableau 1; * les distances entre atomes liés et les angles de valence dans le Tableau 2. Les molécules sont représentées sur la Fig. 1, les empilements moléculaires sur la Fig. 2.

Analyse des structures moléculaires. Ces deux diastéréoisomères sont comparés aux molécules des anhydrides oxa-7 bicyclo[2.2.1]heptène-5 dicarboxylique-2,3 *exo* (3) (Baggio, Barriola & De Parazzo, 1972) et bicyclo[2.2.1]heptène-5 dicarboxylique-2,3 *endo* (5) (Destro, Filippini, Grammacioli & Simonetta, 1969) et *exo* (4) (Filippini, Grammacioli, Rovere & Simonetta, 1972) (cf. schéma). Ces dérivés ont une structure de base de type bicyclo[2.2.1]-heptène constituée par deux cycles de conformation enveloppe [C(1)C(2)C(6)C(7)O(10) et C(1)C(9)C(8)C(7)O(10)] et par un cycle de conformation bateau [C(1)C(2)C(6)C(7)C(8)C(9)]. Les cinq atomes constituant le quatrième cycle de nos molécules [C(2)O(3)C(4)O(5)C(6)] sont presque coplanaires.

Pour les deux diastéréoisomères (1) et (2) les longueurs des liaisons C(1)–C(2) et C(7)–C(6) sont nettement plus grandes que celles des liaisons C(1)–C(9) et C(7)–C(8) ($3 \times 10^{-2} \leq |\Delta l| \leq 5 \times 10^{-2}$ et $2 \times 10^{-2} \leq |\Delta l| \leq 5 \times 10^{-2}$ Å, respectivement). Cet accroissement est vraisemblablement dû à la nécessité de minimiser les interactions de non liaison

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des angles de torsion, des liaisons C–H 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 54432: 27 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents des atomes lourds
$$B_{eq} = (8\pi^2/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Diastéréoisomère (1)				
C(1)	-563 (5)	-172 (3)	4491 (2)	2,9 (1)
C(2)	-3297 (5)	-86 (2)	4247 (2)	2,9 (1)
O(3)	-4178 (4)	-1135 (2)	3855 (2)	3,4 (1)
C(4)	-4615 (6)	-1031 (3)	2880 (3)	3,6 (2)
O(5)	-4200 (4)	28 (2)	2560 (1)	3,4 (1)
C(6)	-3304 (5)	727 (2)	3354 (2)	2,9 (1)
C(7)	-595 (6)	980 (2)	3219 (2)	3,2 (1)
C(8)	51 (8)	1697 (3)	4117 (3)	4,6 (2)
C(9)	61 (8)	1009 (4)	4879 (3)	4,6 (2)
O(10)	426 (4)	-113 (2)	3501 (1)	3,0 (1)
C(11)	243 (7)	-1212 (4)	5035 (2)	4,2 (2)
O(12)	-5292 (7)	-1788 (2)	2363 (2)	5,7 (2)
C(13)	206 (7)	1342 (4)	2208 (3)	4,5 (2)
Diastéréoisomère (2)				
C(1)	2460 (2)	2260 (3)	6099 (3)	3,1 (2)
C(2)	2270 (2)	2247 (3)	4771 (3)	3,3 (2)
O(3)	2309 (2)	985 (2)	4287 (2)	3,9 (2)
C(4)	1439 (3)	590 (4)	4014 (3)	3,7 (2)
O(5)	801 (4)	1506 (2)	4188 (2)	3,8 (2)
C(6)	1231 (3)	2610 (4)	4706 (3)	3,2 (2)
C(7)	979 (2)	2797 (3)	6001 (3)	3,0 (2)
C(8)	1033 (2)	1509 (3)	6573 (3)	3,2 (2)
C(9)	1928 (2)	1196 (3)	6638 (3)	3,2 (2)
O(10)	1854 (2)	3369 (2)	6366 (2)	3,2 (2)
C(11)	3447 (3)	2537 (4)	6463 (4)	4,4 (3)
O(12)	1265 (2)	-444 (3)	3654 (3)	5,0 (2)
C(13)	151 (3)	3658 (4)	6252 (3)	4,2 (2)

entre le substituant que constitue le cycle C(2)O(3)C(4)O(5)C(6) et le reste de la molécule [O(10)···C(4) = 3,083 (6) Å dans (1)]. Les liaisons courtes C(4)—O(3) et C(4)—O(5) peuvent être expliquées par l'existence d'une orbitale délocalisée sur les atomes O(3)C(4)O(12)O(5). Dans cette orbitale, les électrons π de C(4)—O(12) sont conjugués avec les doublets libres de O(3) et de O(5).

Pour un même diastéréoisomère, les angles de valence endocycliques présentent une très grande similitude pour les différentes molécules étudiées (1), (2), (3), (4) et (5). Nous devons cependant noter une différence non négligeable entre les angles des deux diastéréoisomères *exo* (1) et *endo* (2). Dans les dérivés *exo*, les angles correspondants à O(10)—C(1)—C(2) et O(10)—C(7)—C(6) sont plus grands que ceux des diastéréoisomères *endo*, éloignant ainsi le pont et les substituants alors que les angles correspondants à C(1)—C(2)—O(3), C(7)—C(6)—O(5), C(9)—C(1)—C(2) et C(8)—C(7)—C(6) sont systématiquement plus grands de 3 ou 4° dans les dérivés *endo* que dans les dérivés *exo*.

Les angles de torsion endocycliques du système bicyclique ponté (bicyclo[2.2.1]heptène) montrent pour cette série de molécules une parfaite similitude des valeurs correspondantes ($|\Delta\varphi| = 4^\circ$) qui illustre sa rigidité. La valeur nulle [0,0 (5)°] des angles

Tableau 2. Longueurs des liaisons (Å) et angles de valence (°) avec les écarts type entre parenthèses

	(1)	(2)
C(1)—C(2)	1,561 (4)	1,569 (4)
C(1)—C(9)	1,530 (4)	1,522 (5)
C(1)—O(10)	1,454 (3)	1,456 (4)
C(1)—C(11)	1,502 (4)	1,498 (5)
C(2)—O(3)	1,435 (3)	1,441 (4)
C(2)—C(6)	1,547 (4)	1,541 (5)
C(4)—O(3)	1,352 (4)	1,354 (5)
C(4)—O(5)	1,344 (3)	1,343 (5)
C(4)—O(12)	1,198 (4)	1,189 (5)
C(6)—O(5)	1,447 (3)	1,445 (4)
C(6)—C(7)	1,549 (4)	1,562 (8)
C(7)—C(8)	1,528 (4)	1,509 (5)
C(7)—C(13)	1,506 (4)	1,522 (5)
C(7)—O(10)	1,462 (3)	1,455 (4)
C(8)—C(9)	1,316 (5)	1,326 (5)
O(10)—C(1)—C(2)	99,8 (2)	97,6 (2)
O(10)—C(1)—C(9)	100,9 (2)	101,5 (3)
O(10)—C(1)—C(11)	112,4 (2)	111,9 (3)
C(9)—C(1)—C(2)	103,6 (3)	107,1 (3)
C(11)—C(1)—C(9)	120,5 (2)	119,1 (3)
C(11)—C(1)—C(2)	116,6 (2)	116,6 (3)
C(1)—C(2)—O(3)	110,8 (2)	114,1 (3)
C(1)—C(2)—C(6)	102,1 (2)	102,0 (2)
O(3)—C(2)—C(6)	104,1 (2)	104,2 (3)
C(2)—O(3)—C(4)	110,3 (2)	109,8 (3)
O(3)—C(4)—O(12)	124,3 (3)	123,8 (3)
O(3)—C(4)—O(5)	111,7 (2)	111,9 (4)
O(12)—C(4)—O(5)	124,1 (3)	124,4 (4)
C(4)—O(5)—C(6)	110,4 (2)	110,3 (3)
O(5)—C(6)—C(2)	103,4 (2)	103,6 (3)
C(2)—C(6)—C(7)	102,1 (2)	102,0 (2)
C(7)—C(6)—O(5)	110,9 (2)	113,8 (3)
O(10)—C(7)—C(6)	100,2 (2)	97,7 (2)
O(10)—C(7)—C(8)	100,8 (2)	101,4 (2)
O(10)—C(7)—C(13)	112,0 (3)	111,8 (3)
C(6)—C(7)—C(8)	103,9 (3)	107,3 (3)
C(6)—C(7)—C(13)	116,8 (3)	116,1 (3)
C(8)—C(7)—C(13)	120,1 (3)	119,2 (3)
C(7)—C(8)—C(9)	106,7 (3)	107,3 (3)
C(8)—C(9)—C(1)	106,8 (3)	105,9 (3)
C(1)—O(10)—C(7)	97,9 (2)	97,7 (3)

C(1)—C(9)—C(8)—C(7) et C(1)—C(2)—C(6)—C(7) confirme la conformation bateau du cycle C(1)C(2)C(6)C(7)C(8)C(9) et la conformation enveloppe des cycles C(1)C(2)C(6)C(7)O(10) et C(1)C(9)C(8)C(7)O(10) caractérisée par la situation hors des plans C(1)C(2)C(6)C(7) et C(1)C(9)C(8)C(7) de l'atome d'oxygène O(10). Les angles de torsion endocycliques du cycle C(2)O(3)C(4)O(5)C(6) indiquent l'existence d'une structure quasi plane de la partie carbonate cyclique de ces molécules [C(2)—C(6)—O(5)—C(4) = -1,5 (5) et 2,8 (5)°, C(6)—C(2)—O(3)—C(4) = 1,4 (5) et -2,6 (5)° pour (1) et (2) respectivement]. Enfin, les valeurs des angles dièdres exocycliques autour des liaisons C(1)—C(2) et C(7)—C(6) confirment la structure *exo* et *endo* des diastéréoisomères (1) et (2).

Empilements cristallins. Bien que les deux composés étudiés soient de structures achirales, il est remarquable de constater que le diastéréoisomère *exo* (1) cristallise dans le groupe chiral $P2_12_1$. Ce phénomène, analogue à celui observé par Cossu

(1981) et Cossu *et al.* (1987) dans une série d'anhydrides achirales, pourrait être dû à l'existence d'interactions nucléophile-électrophile de type *push pull* dans l'empilement de (1). Celles-ci impliquent d'une part, l'atome d'oxygène du pont O(10) et l'atome de carbone électrophile C(4) du carbonyle [interaction intramoléculaire O(10)···C(4)], et d'autre part des interactions intermoléculaires entre l'oxygène O(12) de ce même carbonyle avec des atomes d'hydrogène acides ou des atomes de carbone électrophiles des molécules voisines. En particulier, nous devons noter pour (1) la courte distance intermoléculaire entre O(12) et l'atome de carbone C(6) [3,189 (7) Å ($1-x, y-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$)]. Pour (2), nous pouvons relever également une courte distance intermoléculaire égale à 3,324 (7) Å entre l'atome de carbone C(2) et l'atome C(4) ($x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$).

Ce travail a en partie été supporté financièrement par un contrat du ministère de la coopération en soutien à la convention interuniversitaire entre les universités d'Abidjan et d'Aix-Marseille I. Tous les calculs ont été effectués sur les ordinateurs IBM

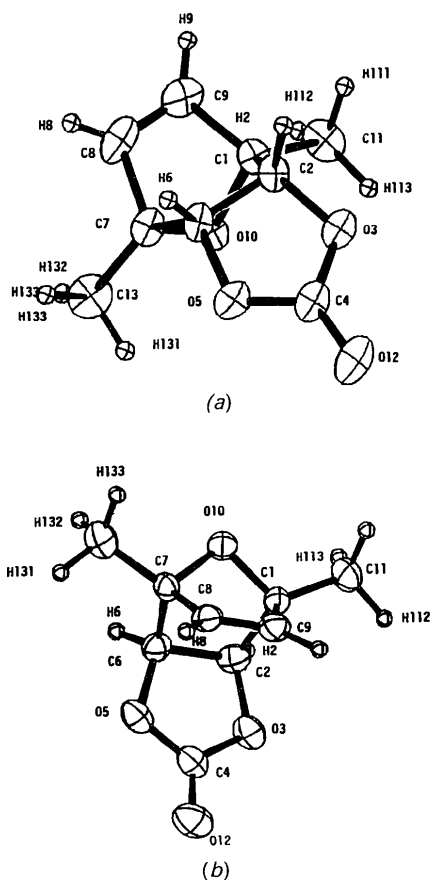


Fig. 1. Vue des molécules (a) (1) et (b) (2) avec la numérotation.

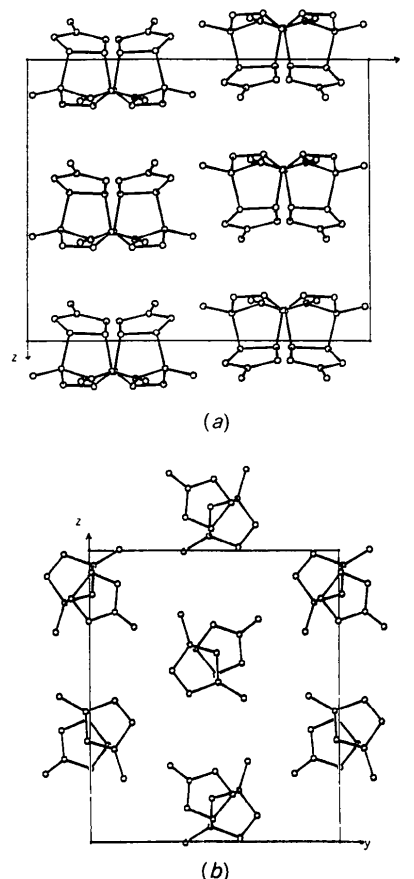


Fig. 2. Empilement moléculaire de (a) (2) vu selon x et empilement moléculaire de (b) (1) vu selon y.

4341 de l'Office Central de Mécanographie d'Abidjan. Nous remercions les rapporteurs pour leurs remarques constructives.

Références

- BAGGIO, S., BARRIOLA, A. & DE PARAZZO, P. K. (1972). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 934-938.
- COSSU, M. (1981). Thèse de doctorat ès sciences, Univ. de Provence, Marseille, France.
- COSSU, M., BACHMANN, C., N'GUESSAN, Y., VIANI, R., LAPASSET, J., AYCARD, J. P. & BODOT, H. (1987). *J. Org. Chem.* **52**, 5313-5319.
- DESTRO, R., FILIPPINI, G., GRAMMACCIOLI, C. M. & SIMONETTA, M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2465-2472.
- FILIPPINI, G., GRAMMACCIOLI, C. M., ROVERE, C. & SIMONETTA, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2869-2874.
- 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*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
- N'GUESSAN, C. (1987). DEA Spectrométrie et Physico-chimie, Univ. d'Aix-Marseille I, France.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.