

and contains only one type of double-bond geometry. Moreover, the finding that this alkene configuration is (*Z*) allows confident spectroscopic assignments to be made in the monoaza series of heterocycles where both (*E*)- and (*Z*)-alkene isomers have been isolated (Shaw, Anderson & Gallagher, 1990). Specifically, the chemical shift of the alkenyl proton in the (*E*) series appears consistently at lower field than the corresponding (*Z*) series ($\Delta\delta_{\text{H}} = 0.5\text{--}0.1$ p.p.m.), while the chemical shifts for the iodo-substituted alkenyl C atoms also differ for the (*E*)

($\delta_{\text{C}} = 87.4\text{--}96.6$ p.p.m.) and (*Z*) compounds ($\delta_{\text{C}} = 99.8\text{--}104.6$ p.p.m.).

References

- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
 SHAW, R., ANDERSON, M. & GALLAGHER, T. (1990). *Synlett*, pp. 585–586.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Program for the solution of crystal structures. Univ. of Göttingen, Germany.
 WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.

Acta Cryst. (1992). **C48**, 885–887

Spiro[(2,3-époxy-cyclohexane)-1:4'-(2',3'-dihydro-8'-méthoxybenzo-4*H*-pyranne)]

PAR NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, 5 Rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

ET ZHANG YONG MIN ET JOELLE MAYRARGUE

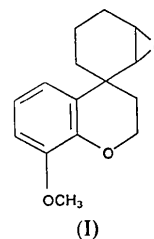
Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, 5 Rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

(Reçu le 21 juin 1991, accepté le 30 septembre 1991)

Abstract. 2,3-Dihydro-2',3'-epoxy-8-methoxyspiro-[4*H*-1-benzopyran-4,1'-cyclohexane], $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$, $M_r = 246.3$, orthorhombic, *Pbcn*, $a = 26.085$ (7), $b = 7.211$ (2), $c = 13.653$ (6) Å, $V = 2568$ (3) Å³, $Z = 8$, $D_x = 1.274$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 0.67$ mm⁻¹, $F(000) = 1056$, $T = 295$ K, $R = 0.048$ for 1273 unique reflections. Both six-membered rings which share the spiro C atom are approximately 1,2-diplanar (sofa conformation) while the aromatic ring is planar. Owing to steric hindrance, one C—C bond formed by the spiro C atom is slightly longer than usual [1.560 (5) Å], but one of its neighbours in the heterocycle measures only 1.452 (5) Å. The structure can be regarded as constituted of layers of molecules which spread out approximately along the planes $x = \pm\frac{1}{3}$ and $\pm\frac{2}{3}$.

Introduction. Le spiro[(2,3-époxy-cyclohexane)-1:4'-(2',3'-dihydro-8'-méthoxybenzo-4*H*-pyranne)] (I) a été obtenu par époxydation du composé éthylénique correspondant selon un mécanisme qui produit un seul des deux couples de diastéréoisomères prévisibles. Il possède la particularité d'être inerte vis à vis des réactifs azotés et de s'ouvrir de manière régio-sélective lorsqu'on le traite par LiAlH_4 . Son étude cristallographique a été entreprise dans le but de

préciser la géométrie de sa molécule et, par suite, d'expliquer sa formation et son comportement réactionnel.



Partie expérimentale. Cristal approximativement parallélépipédique: $0,11 \times 0,19 \times 0,30$ mm. Dimensions de la maille déterminées avec 25 réflexions pour lesquelles $14,86 \leq \theta \leq 26,85^\circ$. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. Balayage ω d'amplitude $s = (1,40 + 0,14\text{tg}\theta)^\circ$. $0,023 \leq (\sin\theta)/\lambda \leq 0,550$ Å⁻¹; $0 \leq h \leq 28$, $0 \leq k \leq 7$, $0 \leq l \leq 14$. Réflexions de contrôle de l'intensité: 516, 730 et 225. Diminution de *I* au cours des mesures: 3,8%. Correction de décroissance. 1782 réflexions indépendantes mesurées, 509 inobservées [$I < 3\sigma(I)$]. Programme MULTAN11/82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982). H liés à C(10): série de Fourier des ΔF ,

Tableau 1. Coordonnées relatives des atomes de carbone et d'oxygène, facteurs de température isotropes équivalents (\AA^2) et écarts-type

$$B_{\text{eq}} = (4/3)[a^2\beta_{11} + b^2\beta_{22} + c^2\beta_{33} + ab(\cos\gamma)\beta_{12} + ac(\cos\beta)\beta_{13} + bc(\cos\alpha)\beta_{23}]$$

	x	y	z	B_{eq}
O(1)	0,87206 (8)	0,4870 (3)	0,6778 (2)	4,78 (5)
C(2)	0,8970 (2)	0,6641 (6)	0,6802 (3)	6,6 (1)
C(3)	0,9288 (2)	0,6854 (6)	0,7667 (3)	5,89 (9)
C(4)	0,8981 (1)	0,6702 (4)	0,8646 (2)	3,85 (7)
C(4a)	0,8577 (1)	0,5202 (4)	0,8532 (2)	3,39 (6)
C(5)	0,8293 (1)	0,4574 (4)	0,9338 (2)	3,99 (7)
C(6)	0,7941 (1)	0,3162 (5)	0,9242 (2)	4,25 (7)
C(7)	0,7857 (1)	0,2293 (4)	0,8345 (2)	3,99 (7)
C(8)	0,8134 (1)	0,2899 (4)	0,7545 (2)	3,63 (7)
C(8a)	0,8484 (1)	0,4350 (4)	0,7633 (2)	3,45 (6)
O(9)	0,80897 (9)	0,2175 (3)	0,6619 (2)	4,85 (5)
C(10)	0,7771 (1)	0,0585 (5)	0,6507 (3)	5,37 (9)
C(12)	0,9366 (1)	0,6052 (4)	0,9419 (2)	4,01 (7)
C(13)	0,9521 (1)	0,7204 (5)	1,0250 (3)	4,73 (8)
C(14)	0,9301 (1)	0,9093 (5)	1,0396 (3)	5,86 (9)
C(15)	0,9097 (1)	0,9895 (5)	0,9436 (3)	6,4 (1)
C(16)	0,8731 (2)	0,8532 (5)	0,8943 (3)	6,0 (1)
O(17)	0,98564 (8)	0,7007 (3)	0,9418 (2)	4,96 (5)

Tableau 2. Longueurs (\AA), angles des liaisons ($^\circ$) et écarts-type

O(1)—C(2)	1,433 (5)	C(7)—C(8)	1,381 (4)
O(1)—C(8a)	1,373 (4)	C(8)—C(8a)	1,393 (4)
C(2)—C(3)	1,452 (5)	C(8)—O(9)	1,372 (4)
C(3)—C(4)	1,560 (5)	O(9)—C(10)	1,425 (4)
C(4)—C(4a)	1,518 (4)	C(12)—C(13)	1,463 (5)
C(4)—C(12)	1,530 (4)	C(12)—O(17)	1,454 (4)
C(4)—C(16)	1,527 (5)	C(13)—C(14)	1,491 (5)
C(4a)—C(5)	1,403 (4)	C(13)—O(17)	1,441 (4)
C(4a)—C(8a)	1,393 (4)	C(14)—C(15)	1,528 (6)
C(5)—C(6)	1,377 (5)	C(15)—C(16)	1,527 (5)
C(6)—C(7)	1,392 (4)		
C(2)—O(1)—C(8a)	115,4 (2)	C(7)—C(8)—O(9)	124,4 (3)
O(1)—C(2)—C(3)	111,8 (3)	C(8a)—C(8)—O(9)	114,9 (3)
C(2)—C(3)—C(4)	113,4 (3)	O(1)—C(8a)—C(4a)	123,3 (3)
C(3)—C(4)—C(4a)	108,5 (3)	O(1)—C(8a)—C(8)	115,2 (3)
C(3)—C(4)—C(12)	106,1 (3)	C(4a)—C(8a)—C(8)	121,5 (3)
C(3)—C(4)—C(16)	112,7 (3)	C(8)—O(9)—C(10)	117,1 (2)
C(4a)—C(4)—C(12)	107,9 (2)	C(4)—C(12)—C(13)	122,9 (3)
C(4a)—C(4)—C(16)	110,3 (3)	C(4)—C(12)—O(17)	115,6 (3)
C(12)—C(4)—C(16)	111,2 (3)	C(13)—C(12)—O(17)	59,2 (2)
C(4)—C(4a)—C(5)	121,1 (3)	C(12)—C(13)—C(14)	121,1 (3)
C(4)—C(4a)—C(8a)	121,7 (3)	C(12)—C(13)—O(17)	60,1 (2)
C(5)—C(4a)—C(8a)	117,1 (3)	C(14)—C(13)—O(17)	115,4 (3)
C(4a)—C(5)—C(6)	121,1 (3)	C(13)—C(14)—C(15)	111,4 (3)
C(5)—C(6)—C(7)	121,4 (3)	C(14)—C(15)—C(16)	110,6 (3)
C(6)—C(7)—C(8)	118,2 (3)	C(4)—C(16)—C(15)	114,0 (3)
C(7)—C(8)—C(8a)	120,7 (3)	C(12)—O(17)—C(13)	60,7 (2)

autres H: positions calculées. Affinement basé sur les *F*. Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV, pp. 99, 149). Paramètres affinés: coordonnées de tous les atomes à l'exception de celles de H(2) et β_{ij} de C et de O. $B(\text{H}) = B_{\text{eq}}$ de l'atome lié à H + 1 \AA^2 . $R = 0,048$, $wR = 0,042$, $w = 1$ pour toutes les réflexions, $S = 1,12$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,03$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,36 (4)$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,16 (4) \text{ e \AA}^{-3}$, g (coefficient d'extinction secondaire isotrope) = $9,4 (4) \times 10^{-7}$. Les pics résiduels les plus importants se situent au voisinage de C(2) et du plan médiateur de la liaison C(2)—C(3). Après affinement, la position trouvée pour H(2) était distante d'environ 1,32 \AA de C(2). Cette position peut correspondre à la superposition du pic dû à H(2) et

d'un pic résiduel placé dans son voisinage immédiat. C'est la raison pour laquelle les coordonnées de H(2) ont été recalculées et fixées lors des derniers affinements. Programmes de calcul du système *SDP* (B. A. Frenz & Associates, Inc., 1982). Fig. 1 et 2: *ORTEPII* (Johnson, 1976).

Les coordonnées relatives et les facteurs de température isotropes équivalents des atomes de carbone et d'oxygène sont rapportés dans le Tableau 1,* les longueurs et les angles des liaisons dans le Tableau 2. La Fig. 1 représente la molécule vue en perspective et indique les numéros attribués aux atomes et les lettres utilisées pour désigner les cycles. La Fig. 2 est un dessin de la structure vue selon [010].

* Les listes des facteurs de structure observés et calculés, des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène, des paramètres de position et d'agitation thermique des atomes d'hydrogène, des distances C—H, des distances interatomiques intermoléculaires, des angles de torsion, et des distances des atomes aux plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 54712: 15 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. [Référence de CIF PA0239]

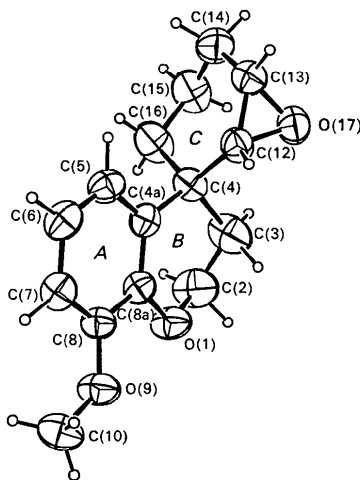


Fig. 1. Dessin de la molécule vue en perspective, numéros attribués à ses atomes et lettres utilisées pour désigner les cycles.

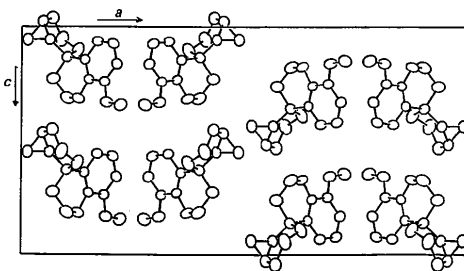


Fig. 2. Représentation de la structure vue selon [010].

Discussion. Le cycle benzénique *A* est plan. Les distances de ses atomes à son plan moyen *P(A)* ne dépassent pas 0,011 (3) Å. Dans l'hétérocycle *B*, les valeurs des angles de torsion endocycliques autour des liaisons voisines C(4)—C(4a) [−7,1 (4)°] et C(4a)—C(8a) [−4,4 (5)°] indiquent que O(1), C(3), C(4), C(4a) et C(8a) sont presque coplanaires. Ces atomes définissent un plan moyen *P(B)* dont C(2) est distant de 0,593 (4) Å. *B* possède donc approximativement la conformation sofa (1,2-diplanaire). Il en résulte que la symétrie dominante (Duax & Norton, 1975) est la symétrie par rapport à un plan passant par C(2) et par C(4a). L'écart à la symétrie idéale s'exprime par la relation $\Delta C_s^2 = 16,4^\circ$.

Le cycle *C* est aussi du type sofa. Les valeurs des angles de torsion autour de C(4)—C(12) et de C(12)—C(13) sont respectivement de −8,5 (4) et de 1,0 (5)°. Les distances de C(4), C(12), C(13), C(14) et C(16) au plan moyen *P(C)*, calculées avec les mêmes atomes, appartiennent à l'intervalle 0,027 (3)–0,066 (3) Å tandis que celle de C(15) à *P(C)* est de 0,659 (4) Å. D'autres conformations ont été observées avec des époxycyclohexanes substitués (Domiano & Macchia, 1980). La symétrie dominante est la symétrie par rapport à un plan passant par C(12) et par C(15). $\Delta C_s^{12} = 12,0^\circ$. L'angle dièdre *P(B)P(C)* est égal à 90,7 (1)° et celui formé par *P(C)* avec le plan C(12)C(13)O(17) du cycle époxyde à 73,5 (2)°. La position du cycle époxyde par rapport à celle du cycle *C* est indiquée par la valeur de l'angle de torsion C(16)—C(4)—C(12)—O(17) qui, dans la molécule représentée par la Fig. 1, est de −77,0 (3)°.

Les liaisons O(1)—C(8a) [1,373 (4) Å] et C(8)—O(9) [1,372 (4) Å] sont plus courtes que leurs homo-

logues O(1)—C(2) [1,433 (5) Å] et O(9)—C(10) [1,425 (4) Å] en raison de la conjugaison des électrons π du noyau benzénique avec les doublets non partagés de O(1) et de O(9). L'allongement de C(3)—C(4) [1,560 (5) Å] s'explique par l'encombrement stérique autour de C(4), tandis que le raccourcissement de C(2)—C(3) [1,452 (5) Å] paraît dû à la rigidité de l'ensemble C(3)—C(4)—C(4a)—C(8a)—O(1), imposée par le noyau benzénique et par le groupement spiranique, et à la présence de deux liaisons C—O nettement plus courtes que les autres liaisons du même cycle. Kissinger, Adman, Clark & Stenkamp (1985) ont observé un léger raccourcissement de la même liaison [1,484 (8) Å] dans le sorbinil, lequel associe le benzopyrane et l'hydantoïne.

La Fig. 2 montre que la structure peut être considérée comme formée de couches de molécules qui se développent le long des plans $x = \pm \frac{1}{8}$ et $x = \pm \frac{3}{8}$.

Références

- B. A. FRENZ & ASSOCIATES, INC. (1982). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas, EU.
 DOMIANO, P. & MACCHIA, F. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 3067–3072.
 DUAX, W. L. & NORTON, D. A. (1975). *Atlas of Steroid Structure*, Tome I. New York: IFI-Plenum.
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
 KISSINGER, C. R., ADMAN, E. T., CLARK, J. I. & STENKAMP, R. E. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 988–990.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCO, 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*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.

Acta Cryst. (1992). **C48**, 887–891

Structure of 1,1-Dichloro-2-(4-methoxyphenyl)-2,3-diphenylcyclopropane

BY LI DU, M. BILAYET HOSSAIN, XINHUA JI AND DICK VAN DER HELM

Department of Chemistry and Biochemistry, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma 73019, USA

AND ROBERT A. MAGARIAN AND BILLY W. DAY

Department of Medicinal Chemistry, College of Pharmacy, University of Oklahoma Health Sciences Center, Oklahoma City, Oklahoma 73190, USA

(Received 22 February 1991; accepted 23 September 1991)

Abstract. $C_{22}H_{18}Cl_2O$, $M_r = 369.3$, monoclinic, $P2_1/a$, $a = 16.585$ (1), $b = 17.328$ (1), $c = 13.192$ (3) Å, $\beta = 107.443$ (8)°, $V = 3616.8$ Å³, $Z = 8$, $D_x = 1.356$ g cm^{−3}, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu =$

3.2 cm^{−1}, $F(000) = 1536$, $T = 138$ K, $R = 0.039$ for 5450 observed reflections. The structural features of the two independent molecules are quite similar except in the orientation of the methoxy group. The