

Acta Cryst. (1993). **C49**, 844–846

Etude de la Regio et de la Stéréospécificité de l'Addition du Phénylnitriloxyde au 3-Méthyl-2-benzylidène Indan-1-one. Structure de l'Adduit Obtenu

L. TOUPET*

Groupe Matière Condensée et Matériaux, URA au CNRS n° 040804, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

R. CHEKTI ET M. SOUFIAOUI

Laboratoire des Cycloadditions, Université Mohammed V, Avenue Ibn Batouta, Rabat, Maroc

R. CARRIE

Groupe de Physicochimie Structurale, UA au CNRS n° 040704, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 18 mai 1992, accepté le 26 octobre 1992)

Abstract

The structure determination of the title compound, 3-methyl-3',4'-diphenylindan-2-spiro-5'-(4',5'-dihydroisoxazol)-1-one, was undertaken in order to

establish unambiguously the regioselectivity of the synthesis reaction. It was also necessary to obtain precise geometrical data of such a compound. The most important observation in this compound is intermolecular interactions through hydrogen bonding.

Commentaire

La réaction de cycloaddition dipolaire-1,3 entre les arylnitriloxydes et les arylidènes indanones portant un substituant alkyle ou aryle en position 3 du cycle indanonique conduit à un seul adduit de structure (I) ou (II) (Chekti, 1989; Chekti & Soufiaoui, 1991):

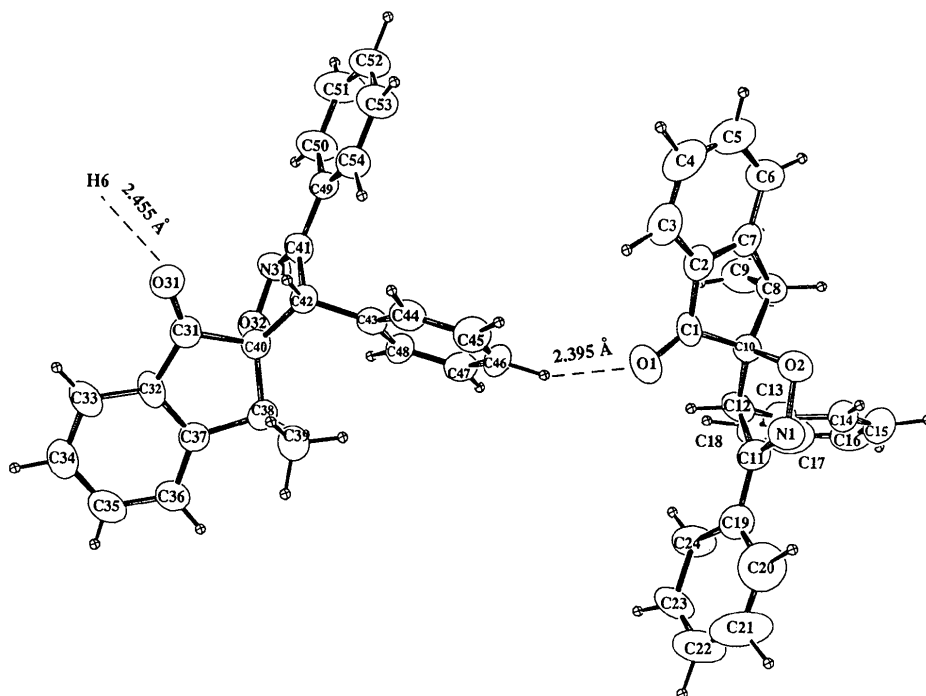
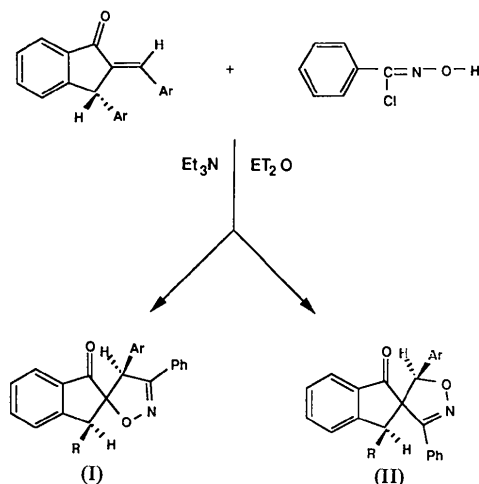


Fig. 1. Vue ORTEP du composé (I).

Pour déterminer la structure du nouveau cycloadduit obtenu, les méthodes chimiques et dans une certaine mesure les méthodes spectroscopiques, se sont montrées peu convaincantes. Afin de lever toute ambiguïté, nous avons soumis un monocristal de l'adduit avec $R = \text{CH}_3$ et $Ar = \text{Ph}$ à une étude en diffraction X.

Il ressort de cette étude que celle du cycloadduit est celle présentée par (I). L'addition du dipole-1,3 s'est faite d'une manière régiospécifique sur le dipolophile: l'oxygène du dipole-1,3 se fixe sur le carbone 2 du cycle indanonique. La réaction est aussi stéréospécifique, l'approche du dipole se fait d'une manière anti par rapport au groupement R porté par le carbone 3 du cycle indanonique.

La Fig. 1 montre une vue ORTEP (Johnson, 1965) numérotée des deux molécules constituant l'unité asymétrique. Les coordonnées des atomes non-H sont données dans la Tableau 1, la Tableau 2 les longueurs et les angles des liaisons pour les atomes non-H. Au vu de l'ensemble des résultats, on observe une bonne homogénéité dans la géométrie globale des deux molécules constituant le motif. Les géométries des deux molécules sont très voisines et ne diffèrent que par de faibles différences d'angles de torsion (environ 2°) pour les liaisons en libre rotation. Les différences les plus notables résident d'une part dans les contacts intermoléculaires $\text{O1}\cdots\text{H46}$ et $\text{O31}\cdots\text{H16}$ qui ne sont pas équivalents [respectivement 2.40 (2) et 2.46 (2) Å], d'autre part dans la configuration enveloppe des cycles $\text{N1}-\text{O2}-\text{C10}-\text{C12}-\text{C11}$ et $\text{N31}-\text{O32}-\text{C40}-\text{C42}-\text{C41}$, le premier étant plus ouvert de $2.1 (1)^\circ$.

Partie expérimentale

Données cristallines

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NO}_2$

$M_r = 353,4$

Triclinique

$P\bar{1}$

$a = 10,633 (4) \text{ \AA}$

$b = 11,648 (6) \text{ \AA}$

$c = 17,236 (7) \text{ \AA}$

$\alpha = 76,30 (3)^\circ$

$\beta = 83,16 (3)^\circ$

$\gamma = 64,95 (3)^\circ$

$V = 1878 (2) \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

$D_x = 1,25 \text{ Mg m}^{-3}$

Mo $K\alpha$ radiation

$\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

$\theta = 8-11^\circ$

$\mu = 0,74 \text{ mm}^{-1}$

$T = 294 \text{ K}$

$0,25 \times 0,22 \times 0,20 \text{ mm}$

Blanc

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius

CAD-4

Balayage $\omega/2\theta$

Correction d'absorption:

non

4727 réflexions mesurées

1980 réflexions

indépendantes

1980 réflexions observées

$[I > 3\sigma(I)]$

$R_{\text{int}} = 0,024$

$\theta_{\text{max}} = 25,0^\circ$

$h = 0 \rightarrow 17$

$k = -12 \rightarrow 12$

$l = -21 \rightarrow 21$

3 réflexions de référence

fréquence: 60 min

variation d'intensité: 0,4%

Affinement

Affinement basé sur les F

$R = 0,047$

$wR = 0,047$

$S = 1,3$

1980 réflexions

397 paramètres

Affinement des atomes

d'hydrogène sur x, y, z

seulement

$w = [\sigma^2(I) + (0,04F_o)^2]^{-1/2}$

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,3$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,80 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = 0,05 \text{ e \AA}^{-3}$

Facteurs de diffusion de

International Tables for

X-ray Crystallography

(1974, Tome IV)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents (Å^2)

$$B_{\text{eq}} = (4/3)[a^2 B(1,1) + b^2 B(2,2) + c^2 B(3,3) + ab(\cos\gamma)B(1,2) + ac(\cos\beta)B(1,3) + bc(\cos\alpha)B(2,3)].$$

	x	y	z	B_{eq}
O1	0,6047 (5)	0,9628 (4)	0,3386 (3)	4,7 (1)
O2	0,6890 (4)	1,0934 (4)	0,1737 (3)	4,0 (1)
O31	0,1759 (3)	0,5943 (3)	0,8389 (2)	5,1 (1)
O32	0,3707 (3)	0,4189 (3)	0,7270 (2)	3,8 (2)
N1	0,8142 (5)	1,0584 (5)	0,2144 (3)	4,0 (2)
N31	0,2551 (4)	0,4675 (3)	0,6770 (2)	3,7 (1)
C1	0,5624 (6)	1,0027 (5)	0,2711 (4)	3,1 (2)
C2	0,4213 (7)	1,0851 (6)	0,2428 (4)	3,8 (2)
C3	0,3057 (8)	1,1541 (7)	0,2853 (5)	5,2 (2)
C4	0,1842 (8)	1,2266 (7)	0,2439 (5)	6,1 (3)
C5	0,1762 (8)	1,2249 (7)	0,1647 (5)	5,8 (3)
C6	0,2917 (7)	1,1546 (7)	0,1218 (5)	4,8 (2)
C7	0,4176 (6)	1,0846 (5)	0,1637 (4)	3,3 (2)
C8	0,5553 (6)	0,9963 (6)	0,1312 (4)	3,4 (2)
C9	0,5480 (8)	0,8664 (7)	0,1267 (5)	5,3 (2)
C10	0,6550 (6)	0,9769 (5)	0,1957 (4)	3,0 (2)
C11	0,8706 (6)	0,9357 (6)	0,2372 (4)	3,7 (2)
C12	0,7961 (6)	0,8641 (5)	0,2123 (4)	3,4 (2)
C13	0,8744 (7)	0,8038 (6)	0,1430 (4)	3,7 (2)
C14	0,9023 (7)	0,8773 (6)	0,0726 (4)	4,0 (2)
C15	0,9747 (8)	0,8219 (7)	0,0094 (5)	5,4 (2)
C16	1,0194 (7)	0,6885 (8)	0,0159 (5)	5,6 (2)
C17	0,9916 (8)	0,6164 (7)	0,0850 (5)	5,9 (2)
C18	0,9187 (7)	0,6712 (7)	0,1478 (5)	4,9 (2)
C19	1,0016 (7)	0,8720 (6)	0,2815 (4)	4,0 (2)
C20	1,0752 (8)	0,9419 (7)	0,2901 (6)	6,9 (3)
C21	1,1907 (8)	0,8817 (8)	0,3369 (7)	8,5 (3)
C22	1,2375 (8)	0,7563 (8)	0,3727 (5)	6,9 (3)
C23	1,1675 (8)	0,6852 (7)	0,3657 (5)	5,5 (2)
C24	1,0487 (7)	0,7450 (6)	0,3189 (5)	4,7 (2)
C31	0,3005 (5)	0,5344 (4)	0,8315 (3)	3,6 (1)
C32	0,4043 (5)	0,4518 (4)	0,8911 (3)	3,3 (1)
C33	0,3836 (5)	0,4095 (4)	0,9712 (3)	4,1 (1)
C34	0,4975 (5)	0,3306 (4)	1,0187 (3)	4,2 (1)
C35	0,6305 (5)	0,2981 (4)	0,9831 (3)	4,8 (2)
C36	0,6508 (5)	0,3417 (4)	0,9022 (3)	4,1 (1)
C37	0,5354 (4)	0,4202 (4)	0,8573 (3)	3,1 (1)
C38	0,5305 (4)	0,4882 (4)	0,7699 (3)	3,3 (1)
C39	0,5748 (5)	0,6023 (4)	0,7610 (3)	4,7 (2)
C40	0,3780 (4)	0,5327 (4)	0,7495 (3)	3,2 (1)
C41	0,2106 (4)	0,5904 (4)	0,6553 (3)	3,1 (1)
C42	0,2999 (4)	0,6468 (4)	0,6834 (3)	2,9 (1)
C43	0,3850 (4)	0,6847 (4)	0,6143 (3)	3,1 (1)
C44	0,3666 (5)	0,8143 (4)	0,5889 (3)	4,2 (1)
C45	0,4444 (5)	0,8474 (5)	0,5231 (3)	5,5 (2)
C46	0,5408 (5)	0,7552 (5)	0,4856 (3)	5,1 (2)
C47	0,5608 (5)	0,6266 (4)	0,5118 (3)	4,4 (1)
C48	0,4850 (4)	0,5919 (4)	0,5755 (3)	3,5 (1)
C49	0,0925 (4)	0,6634 (4)	0,6024 (3)	3,4 (1)
C50	0,0211 (5)	0,5995 (5)	0,5800 (3)	4,9 (2)
C51	-0,0917 (5)	0,6690 (5)	0,5310 (3)	6,1 (2)
C52	-0,1389 (5)	0,8018 (5)	0,5051 (3)	5,3 (2)
C53	-0,0694 (5)	0,8638 (5)	0,5277 (3)	5,8 (2)
C54	0,0429 (5)	0,7961 (4)	0,5775 (3)	4,6 (2)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

O1—C1	1,210 (8)	C20—C21	1,374 (13)
O2—N1	1,434 (8)	C21—C22	1,340 (11)
O2—C10	1,502 (8)	C22—C23	1,359 (15)
O31—C31	1,215 (5)	C23—C24	1,401 (11)
O32—N31	1,416 (5)	C31—C32	1,450 (6)
O32—C40	1,500 (6)	C31—C40	1,549 (6)
N1—C11	1,273 (7)	C32—C33	1,376 (6)
N31—C41	1,275 (5)	C32—C37	1,376 (6)
C1—C2	1,464 (8)	C33—C34	1,385 (6)
C1—C10	1,542 (9)	C34—C35	1,404 (7)
C2—C3	1,386 (9)	C35—C36	1,392 (7)
C2—C7	1,370 (10)	C36—C37	1,372 (6)
C3—C4	1,378 (10)	C37—C38	1,522 (6)
C4—C5	1,383 (14)	C38—C39	1,558 (8)
C5—C6	1,395 (10)	C38—C40	1,535 (7)
C6—C7	1,416 (9)	C40—C42	1,527 (5)
C7—C8	1,522 (8)	C41—C42	1,535 (8)
C8—C9	1,569 (12)	C41—C49	1,460 (6)
C8—C10	1,539 (10)	C42—C43	1,504 (6)
C10—C12	1,522 (7)	C43—C44	1,403 (7)
C11—C12	1,523 (12)	C43—C48	1,395 (6)
C11—C19	1,478 (9)	C44—C45	1,401 (7)
C12—C13	1,509 (9)	C45—C46	1,364 (7)
C13—C14	1,389 (9)	C46—C47	1,388 (7)
C13—C18	1,395 (10)	C47—C48	1,369 (7)
C14—C15	1,382 (11)	C49—C50	1,402 (9)
C15—C16	1,399 (12)	C49—C54	1,379 (6)
C16—C17	1,365 (11)	C50—C51	1,379 (7)
C17—C18	1,374 (11)	C51—C52	1,383 (7)
C19—C20	1,387 (13)	C52—C53	1,368 (10)
C19—C24	1,361 (9)	C53—C54	1,382 (7)

N1—O2—C10	106,1 (4)	C36—C37—C38	127,6 (4)
O2—N1—C11	108,7 (6)	C37—C38—C39	109,8 (4)
O1—C1—C2	129,5 (6)	C37—C38—C40	102,6 (4)
O1—C1—C10	124,4 (5)	C39—C38—C40	113,4 (3)
C2—C1—C10	106,1 (5)	O32—C40—C31	101,6 (4)
C1—C2—C3	128,5 (7)	O32—C40—C38	105,3 (3)
C1—C2—C7	108,7 (5)	O32—C40—C42	103,8 (4)
C3—C2—C7	122,8 (6)	C31—C40—C38	104,4 (4)
C2—C3—C4	117,0 (8)	C31—C40—C42	113,9 (3)
C3—C4—C5	121,5 (7)	C38—C40—C42	125,1 (4)
C4—C5—C6	121,8 (7)	N31—C41—C42	113,8 (4)
C5—C6—C7	116,5 (8)	N31—C41—C49	120,5 (5)
C2—C7—C6	120,4 (6)	C42—C41—C49	125,5 (4)
C2—C7—C8	113,2 (5)	C40—C42—C41	99,0 (4)
C6—C7—C8	126,3 (7)	C40—C42—C43	117,1 (3)
C7—C8—C9	109,4 (6)	C41—C42—C43	109,9 (4)
C7—C8—C10	100,9 (6)	C42—C43—C44	120,2 (4)
C9—C8—C10	112,3 (5)	C42—C43—C48	120,9 (4)
O2—C10—C1	101,7 (5)	C14—C13—C18	118,0 (7)
O2—C10—C8	105,2 (5)	C13—C14—C15	121,8 (7)
O2—C10—C12	103,5 (5)	C14—C15—C16	119,1 (7)
C1—C10—C8	104,7 (5)	C15—C16—C17	119,1 (8)
C1—C10—C12	113,8 (5)	C16—C17—C18	122,0 (7)
C8—C10—C12	125,0 (6)	C13—C18—C17	120,0 (7)
N1—C11—C12	114,9 (6)	C11—C19—C20	120,8 (6)
N1—C11—C19	120,6 (7)	C11—C19—C24	120,8 (8)
C12—C11—C19	124,5 (5)	C20—C19—C24	118,3 (7)
C10—C12—C11	98,2 (5)	C19—C20—C21	119,1 (7)
C10—C12—C13	117,5 (6)	C20—C21—C22	122 (1)
C11—C12—C13	109,3 (6)	C21—C22—C23	120,0 (8)
C12—C13—C14	121,8 (6)	C22—C23—C24	118,6 (7)
C12—C13—C18	120,2 (6)	C19—C24—C23	121,6 (8)
N31—O32—C40	107,4 (3)	C44—C43—C48	118,9 (4)
O32—N31—C41	110,0 (4)	C43—C44—C45	119,0 (4)
O31—C31—C32	130,4 (4)	C44—C45—C46	121,1 (5)
O31—C31—C40	123,2 (4)	C45—C46—C47	119,9 (5)
C32—C31—C40	106,4 (3)	C46—C47—C48	120,2 (4)
C31—C32—C33	128,0 (4)	C43—C48—C47	120,9 (4)
C31—C32—C37	110,2 (4)	C41—C49—C50	119,8 (4)
C33—C32—C37	121,7 (4)	C41—C49—C54	121,7 (5)
C32—C33—C34	119,3 (4)	C50—C49—C54	118,4 (4)
C33—C34—C35	118,4 (4)	C49—C50—C51	119,7 (5)
C34—C35—C36	122,2 (4)	C50—C51—C52	121,4 (6)

C35—C36—C37	117,7 (4)	C51—C52—C53	118,6 (5)
C32—C37—C36	120,8 (4)	C52—C53—C54	120,9 (5)
C32—C37—C38	111,5 (3)	C49—C54—C53	121,0 (6)

L'ensemble des calculs ont été effectués à l'aide d'un ordinateur Digital PDP 11/60 et de l'ensemble de programmes SDP (Frenz, 1985).

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des distances et angles des atomes d'hydrogène, ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 55786: 11 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: PA1018]

Références

- Chekti, R. (1989). Thèse de Doctorat d'Etat es Sciences Physiques, Univ. Mohammed V, Rabat, Maroc.
- Chekti, R. & Soufiaoui, M. (1991). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 127–138.
- Frenz, B. A. (1985). *Enraf-Nonius Structure Determination Package; SDP Users Guide*. Version 1985. College Station, Texas 77840, EU, et Enraf-Nonius, Delft, Pays-Bas.
- Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.

Acta Cryst. (1993). **C49**, 846–848

Structure of Dimethyl 9-Chloro-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracene-11,12-dicarboxylate

JAMES TROTTER AND VIVIEN C. YEE

Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada V6T 1Z1

(Received 23 July 1992; accepted 11 November 1992)

Abstract

The two ester groups have different orientations, with C=C—C=O torsion angles of $-165.7(3)$ and $-89.4(4)^\circ$ respectively for the groups remote from and adjacent to the Cl substituent. The remote ester group is therefore fully conjugated with the C=C double bond [$\cos^2(\text{angle}) = 0.94$] and the adjacent group non-conjugated [$\cos^2(\text{angle}) = 0$], presumably as a result of steric effects.

Comment

The structure of the title compound was determined as part of a structural and photochemical study of dibenzo-