

Table 5. Selected interatomic distances (Å) and angles (°) for compounds (I)–(IV)

	(I)	(II)	(III)	(IV)
Carboxyl group				
C(9)=O(90)	1.220 (4)	-	-	-
C(9)—O(91)	1.292 (4)	-	-	-
C(8)—C(9)	1.491 (5)	-	-	-
O(90)=C(9)—O(91)	124.5 (3)	-	-	-
C(8)—C(9)=O(90)	123.3 (3)	-	-	-
C(8)—C(9)—O(91)	112.2 (3)	-	-	-
C(10)=O(100)	-	1.222 (3)	-	-
C(10)—O(101)	-	1.288 (3)	-	-
C(9)—C(10)	-	1.497 (4)	-	-
O(100)=C(10)—O(101)	-	124.3 (2)	-	-
C(9)—C(10)=O(100)	-	120.2 (2)	-	-
C(9)—C(10)—O(101)	-	115.5 (2)	-	-
C(12)=O(120)	-	-	1.254 (4)	-
C(12)—O(121)	-	-	1.272 (4)	-
C(11)—C(12)	-	-	1.503 (5)	-
O(120)=C(12)—O(121)	-	-	123.3 (3)	-
C(11)—C(12)=O(120)	-	-	119.0 (3)	-
C(11)—C(12)—O(121)	-	-	117.7 (3)	-
C(13)=O(130)	-	-	-	1.223 (3)
C(13)—O(131)	-	-	-	1.302 (3)
C(12)—C(13)	-	-	-	1.487 (4)
O(130)=C(13)—O(131)	-	-	-	122.6 (3)
C(12)—C(13)=O(130)	-	-	-	123.4 (3)
C(12)—C(13)—O(131)	-	-	-	114.0 (3)
Saccharin group				
C(7)=O(7)	1.194 (4)	1.201 (3)	1.195 (4)	1.201 (3)
S(1)=O(1)	1.417 (4)	1.415 (2)	1.425 (3)	1.427 (2)
S(1)=O(2)	1.410 (4)	1.428 (2)	1.418 (2)	1.418 (2)
C(7)—N(1)	1.386 (4)	1.392 (3)	1.388 (4)	1.382 (4)
S(1)—N(1)	1.671 (3)	1.647 (2)	1.655 (3)	1.665 (2)
O(7)—C(7)—N(1)	123.0 (3)	123.2 (2)	123.8 (3)	123.6 (3)
C(7)—N(1)—S(1)	115.1 (2)	115.4 (2)	115.3 (2)	114.9 (2)
N(1)—S(1)—O(1)	109.5 (2)	108.84 (13)	110.0 (2)	109.25 (13)
N(1)—S(1)—O(2)	109.6 (2)	110.07 (14)	110.71 (15)	110.53 (13)
O(1)—S(1)—O(2)	116.3 (2)	117.64 (15)	116.9 (2)	117.14 (14)
Selected torsion angles for the alkyl chains				
S(1)—N(1)—C(8)—C(9)	91.2 (4)	-100.8 (3)	96.0 (3)	-116.9 (3)
N(1)—C(8)—C(9)—C(10)	-	173.8 (2)	178.0 (3)	65.7 (4)
C(8)—C(9)—C(10)—C(11)	-	-	172.1 (3)	174.4 (3)
C(9)—C(10)—C(11)—C(12)	-	-	175.8 (3)	-79.0 (4)
C(10)—C(11)—C(12)—C(13)	-	-	-	176.7 (3)
N(1)—C(8)—C(9)=O(90)	9.1 (5)	-	-	-
C(8)—C(9)—C(10)=O(100)	-	-23.3 (4)	-	-
C(10)—C(11)—C(12)=O(120)	-	-	-116.6 (4)	-
C(11)—C(12)—C(13)=O(130)	-	-	-	-10.3 (5)
Short intermolecular distances				
(I)		(III)		
C(9)—O(90)···O(91 ⁱ)	2.632 (4)	C(12)—O(120)···O(121 ⁱⁱⁱ)	2.639 (4)	
C(9)—O(91)···O(90 ⁱ)	2.632 (4)	C(12)—O(121)···O(120 ⁱⁱⁱ)	2.639 (4)	
(II)		(IV)		
C(10)—O(100)···O(101 ⁱⁱ)	2.590 (3)	C(13)—O(130)···O(131 ^{iv})	2.630 (3)	
C(10)—O(101)···O(100 ⁱⁱ)	2.590 (3)	C(13)—O(131)···O(130 ^{iv})	2.630 (3)	
Symmetry codes: (i) 2 - x, -y, -z; (ii) 1 - x, 1 - y, 2 - z; (iii) 3 - x, -y, 2 - z; (iv) -x, 2 - y, 2 - z.				

For each structure, data collection, cell refinement and data reduction were performed with *CAD-4 Software* (Enraf-Nonius, 1989). Program(s) used to solve structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 1990). Program(s) used to refine structure: *SHELXL* (Sheldrick, 1994). Molecular graphics: *PLUTO* (Motherwell & Clegg, 1978). Software used to prepare material for publication: *SHELXL*.

We acknowledge support from the SERC (studentship for NF). We are grateful to Solvay Interlox Ltd (and in

particular Dr A. James) for the provision of samples and numerous discussions.

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters, H-atom coordinates and complete geometry have been deposited with the IUCr (Reference: HA1083). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

References

- Enraf-Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- Feeder, N. & Jones, W. (1992). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **211**, 111–124.
- Junii, T., Guilan, L., Zhongyuan, Z. & Liu, L. (1989). *Jiegou Huaxue*, **8**, 124–127.
- Kariuki, B. M. & Jones, W. (1990). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **186**, 45–52.
- Leiserowitz, L. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 775–802.
- Motherwell, W. D. S. & Clegg, W. (1978). *PLUTO. Program for Plotting Molecular and Crystal Structures*. Univ. of Cambridge, England.
- Okaya Y. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2257–2264.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1994). *J. Appl. Cryst.* In preparation.
- Winter, W., Graudums, I. & Frankus, E. (1983). *Liebigs Ann. Chem.* pp. 2021–2028.

Acta Cryst. (1994). **C50**, 1122–1124

[1R,2R,5(1'S,9R,2'R,4'R,5'S)]-2,10,10-Tri-méthyl-3-oxa-6-azatricyclo[7,1,1,0^{2,7}]undeca-5-spiro[1'(2',4',5'-triméthylcyclohexane)]-6-ène-4-one

ANGÈLE CHIARONI ET CLAUDE RICHE

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91198 Gif sur Yvette CEDEX, France

JEAN-PIERRE LAVERGNE, MEHDI SADOUNE,
PHILIPPE VIALLEFONT ET Y. VIDAL

URA CNRS 468, Université Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, 34095 Montpellier CEDEX 2, France

(Reçu le 2 novembre 1993, accepté le 13 décembre 1993)

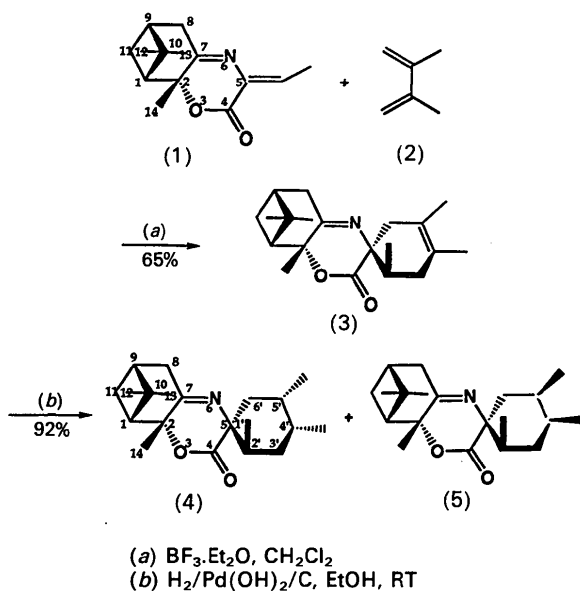
Abstract

In order to synthesize cyclic α -amino acids the dienophile 5-ethylidene-2,10,10-trimethyl-3-oxa-6-azatricyclo[7.1.1.0^{2,7}]undeca-6-ene-4-one, (1), which has a pinane nucleus which acts as a chiral inductor, was prepared. The Diels–Alder reaction of (1) with 2,3-dimethyl-1,3-butadiene gives one diastereoisomer, the hydrogenation of which leads to an equimolecular mixture of the

title compound, [1*R*,2*R*,5(1')*S*,9*R*,2'*R*,4'*R*,5'*S*]-2,10,10-trimethyl-3-oxa-6-azatricyclo[7.1.1.0^{2,7}]undeca-6-ene-5-spiro-1'-(2',4',5'-trimethylcyclohexane)-4-one (4), C₂₀H₃₀NO₂, and its enantiomer. The crystal structure determination of the title compound establishes the relative stereochemistry of the Diels–Alder product.

Commentaire

Dans le but de synthétiser des α -amino acides cycliques énantiomériquement purs, nous avons préparé la lactone (1) (Fig. 1), diéophile potentiel, dans laquelle le noyau pinane (1*R*,2*R*,9*R*) peut servir d'auxiliaire chiral (El Achqar, Boumzebra, Roumestant & Viallefont, 1988). Ainsi la réaction de Diels–Alder réalisée à partir de (1) et du 2,3-diméthylbuta-1,3-diène, (2), en présence d'acide de Lewis, conduit à un seul diastéréoisomère, (3). Ce composé a été hydrogéné sur Pd pour donner un mélange équimolaire des dérivés spiraniques (4) et (5) séparés par chromatographie.



La structure cristalline de (4) a été déterminée par la diffraction des rayons X. Elle permet de déduire la stéréochimie de (3) et d'attribuer la configuration *S* à l'atome spiranique C5 qui résulte d'une approche du diène par la face la moins encombrée du diéophile (du côté opposé au pont *gem*-diméthyle). Il faut noter que l'hydrolyse en milieu acide de (4) et (5) fournit quantitativement les α -amino acides cycliques attendus. La structure du composé (4) est représentée sur la Fig. 1. Le cycle est dans une conformation sofa dans laquelle les atomes C2, C7, N6 et C5 sont parfaitement coplanaires (écart inférieur à 0,006 Å), les atomes C4, O3 et O4 étant respectivement à 0,133 (4), -0,501 (4) et -0,082 (4) Å de ce plan moyen.

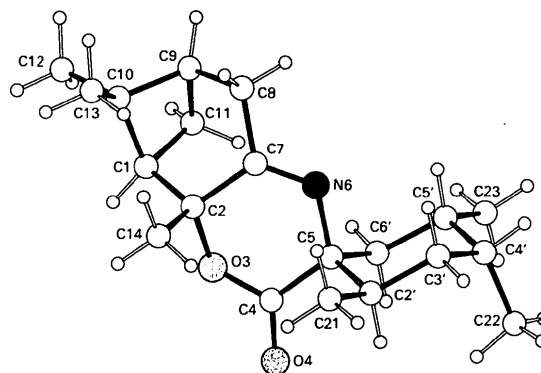


Fig. 1. Vue en perspective de (4) avec la numérotation utilisée.

Partie expérimentale

Données cristallines

C₂₀H₃₁NO₂
M_r = 317,47
Triclinique
P1
a = 6,241 (6) Å
b = 7,319 (7) Å
c = 10,505 (15) Å
α = 84,65 (3)°
β = 94,83 (2)°
γ = 100,80 (3)°
V = 468,2 (9) Å³
Z = 1

D_x = 1,13 Mg m⁻³
Cu Kα radiation
λ = 1,5418 Å
Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
θ = 15,0–25,1°
μ = 0,52 mm⁻¹
T = 293 K
Prisme
0,46 × 0,26 × 0,20 mm
Incolore

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius
CAD-4
Balayage θ/2θ
Pas de correction d'absorption
1728 réflexions mesurées
1642 réflexions indépendantes
1564 réflexions observées
[I > 3,0σ(I)]

R_{int} = 0,038
θ_{max} = 66,93°
h = -7 → 7
k = -8 → 8
l = 0 → 12
3 réflexions de référence
fréquence: 166 min
variation d'intensité: aucune

Affinement

Affinement basé sur les F
R = 0,043
wR = 0,049
S = 0,98
1564 réflexions
205 paramètres
Les paramètres des atomes d'hydrogène en position théorique; U(H) = 1,1 × U_{eq} de l'atome porteur
w = 1/[σ²(F) + 0,0000F²]

(Δ/σ)_{max} = 0,02
Δρ_{max} = 0,19 e Å⁻³
Δρ_{min} = -0,20 e Å⁻³
Correction d'extinction: aucune
Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Vol. IV Table 2,2B)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å²)
$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	U_{eq}
C1	0,1672 (6)	0,6526 (5)	0,8282 (4)	0,038 (3)
C2	0,1529 (6)	0,8124 (5)	0,7250 (4)	0,040 (3)
O3	0,3827 (5)	0,8874 (4)	0,6999 (3)	0,048 (2)
C4	0,4269 (6)	0,9801 (6)	0,5857 (4)	0,050 (3)
C5	0,2900 (6)	0,9123 (5)	0,4676 (4)	0,043 (3)
N6	0,0896	0,7776	0,4921	0,042 (3)
C7	0,0322 (5)	0,7332 (5)	0,6055 (4)	0,039 (3)
C8	-0,1450 (6)	0,5650 (6)	0,6306 (4)	0,045 (3)
C9	-0,0708 (6)	0,4426 (5)	0,7466 (4)	0,045 (3)
C10	-0,0597 (6)	0,5425 (6)	0,8714 (4)	0,045 (3)
C11	0,1830 (6)	0,4796 (5)	0,7585 (4)	0,047 (3)
C12	-0,0220 (7)	0,4126 (7)	0,9922 (5)	0,067 (4)
C13	-0,2477 (7)	0,6373 (7)	0,8971 (4)	0,068 (4)
C14	0,0639 (8)	0,9767 (6)	0,7674 (4)	0,064 (4)
O4	0,5899 (6)	1,0986 (5)	0,5807 (3)	0,075 (3)
C2'	0,2411 (7)	1,0774 (6)	0,3743 (4)	0,053 (4)
C3'	0,1430 (7)	1,0071 (7)	0,2461 (4)	0,061 (4)
C4'	0,2876 (7)	0,9017 (7)	0,1816 (4)	0,061 (4)
C5'	0,3407 (7)	0,7373 (6)	0,2737 (4)	0,054 (4)
C6'	0,4368 (6)	0,8034 (6)	0,4038 (4)	0,049 (3)
C21	0,0954 (9)	1,1921 (7)	0,4293 (5)	0,080 (5)
C22	0,4892 (9)	1,0304 (7)	0,1299 (5)	0,083 (5)
C23	0,4898 (8)	0,6240 (7)	0,2216 (5)	0,078 (5)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

C1—C2	1,529 (5)	C7—C8	1,512 (5)
C1—C10	1,573 (5)	C8—C9	1,536 (6)
C1—C11	1,542 (5)	C9—C10	1,550 (6)
C2—O3	1,473 (5)	C9—C11	1,552 (6)
C2—C7	1,515 (5)	C10—C12	1,542 (6)
C2—C14	1,531 (6)	C10—C13	1,524 (6)
O3—C4	1,345 (5)	C2'—C3'	1,525 (6)
C4—C5	1,514 (6)	C2'—C21	1,527 (7)
C4—O4	1,208 (6)	C3'—C4'	1,526 (6)
C5—N6	1,465 (6)	C4'—C5'	1,541 (6)
C5—C2'	1,543 (6)	C4'—C22	1,530 (7)
C5—C6'	1,550 (6)	C5'—C6'	1,528 (6)
N6—C7	1,268 (6)	C5'—C23	1,521 (7)
C2—C1—C10	114,7 (3)	C7—C8—C9	109,5 (3)
C2—C1—C11	107,0 (3)	C8—C9—C10	110,6 (3)
C10—C1—C11	86,8 (3)	C8—C9—C11	108,0 (3)
C1—C2—O3	103,9 (3)	C10—C9—C11	87,2 (3)
C1—C2—C7	108,9 (3)	C1—C10—C9	85,3 (3)
C1—C2—C14	115,2 (3)	C1—C10—C12	109,2 (3)
O3—C2—C7	109,6 (3)	C1—C10—C13	123,4 (3)
O3—C2—C14	105,3 (3)	C9—C10—C12	112,2 (3)
C7—C2—C14	113,5 (3)	C9—C10—C13	119,5 (3)
C2—O3—C4	118,5 (3)	C12—C10—C13	106,2 (3)
O3—C4—C5	118,4 (3)	C1—C11—C9	86,3 (3)
O3—C4—O4	117,9 (4)	C5—C2'—C3'	110,0 (3)
C5—C4—O4	123,0 (4)	C5—C2'—C21	112,6 (4)
C4—C5—N6	115,5 (3)	C3'—C2'—C21	111,5 (4)
C4—C5—C2'	111,2 (3)	C2'—C3'—C4'	114,2 (4)
C4—C5—C6'	104,1 (3)	C3'—C4'—C5'	109,2 (4)
N6—C5—C2'	111,1 (4)	C3'—C4'—C22	112,5 (4)
N6—C5—C6'	105,3 (4)	C5'—C4'—C22	114,0 (4)
C2'—C5—C6'	109,1 (3)	C4'—C5'—C6'	111,1 (3)
C5—N6—C7	120,7 (4)	C4'—C5'—C23	114,3 (4)
C2—C7—N6	125,3 (3)	C6'—C5'—C23	109,9 (4)
C2—C7—C8	114,5 (3)	C5—C6'—C5'	113,6 (3)
N6—C7—C8	119,2 (3)		
C1—C2—C7—C8	33,4 (3)	C2—C7—N6—C5	1,5 (3)
C2—C7—C8—C9	-37,0 (3)	C7—N6—C5—C4	4,5 (3)
C7—C8—C9—C10	68,7 (4)	N6—C5—C4—O3	13,4 (3)
C8—C9—C10—C11	-80,3 (4)	C5—C4—O3—C2	-36,9 (4)
C9—C10—C1—C2	79,0 (4)	C4—O3—C2—C7	39,7 (3)
C10—C1—C2—C7	-61,8 (3)	C6'—C5—C2'—C3'	54,6 (4)
C7—C8—C9—C11	-25,2 (3)	C5—C2'—C3'—C4'	-58,1 (4)

C8—C9—C11—C1	82,3 (4)	C2'—C3'—C4'—C5'	56,5 (4)
C9—C11—C1—C2	-86,8 (4)	C3'—C4'—C5'—C6'	-53,3 (4)
C11—C1—C2—C7	32,5 (3)	C4'—C5'—C6'—C5	55,3 (4)
O3—C2—C7—N6	-22,3 (3)	C5'—C6'—C5—C2'	-55,4 (4)

Collection des données: *CAD-4 Software* (Enraf-Nonius, 1989). Réduction des données: *NONIUS* (Riche, 1989). Programme(s) pour la solution de la structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). Programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Les dessins ont été obtenus à l'aide de *R3M* (Riche, 1983); *ORTEP* (Johnson, 1965). Programme(s) pour la préparation du manuscrit: *ACTACIF* (Riche, 1992).

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des coordonnées des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: PA1094). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Références

- El Achqar, A., Boumzebra, M., Roumestant, M.-L. & Viallefont, Ph. (1988). *Tetrahedron*, **17**, 5319–5332.
- Enraf-Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Riche, C. (1983). *R3M. Représentation et Manipulation de Modèles Moléculaires*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, Gif sur Yvette, France.
- Riche, C. (1989). *NONIUS. Réduction des Données pour un Diffractomètre Nonius CAD-4*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, Gif sur Yvette, France.
- Riche, C. (1992). *ACTACIF. Logiciel de Préparation des Fichiers CIF*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, Gif sur Yvette, France.
- Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Logiciel Général de Détermination des Structures Cristallines*. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Logiciel pour Résolution des Structures Cristallines*. Univ. de Göttingen, Allemagne.

Acta Cryst. (1994). **C50**, 1124–1126

1-(2,4-Dimethoxy-1,3,5-triazin-6-yloxy)-pyrrolidine-2,5-dione, C₉H₁₀N₄O₅

MAREK L. GŁÓWKA AND ANNA W. SOBAŃSKA

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź, Żwirki 36, 90-924 Łódź, Poland

(Received 10 February 1993; accepted 2 December 1993)

Abstract

The title structure displays the characteristic features of the methoxy-*s*-triazines. The two rings are approximately perpendicular. Parallel triazine rings