

Refinement

Refinement on F^2 $R(F) = 0.054$ $wR(F^2) = 0.088$ $S = 1.533$

2560 reflections

276 parameters

All H atoms refined

 $w = 4F_o^2/[\sigma^2(F_o^2) + 0.0004F_o^4]$ $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.049$ $\Delta\rho_{\max} = 0.20 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{\min} = -0.11 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Extinction correction:

isotropic (Zachariassen, 1963)

Scattering coefficient:

 $2.3(1) \times 10^{-6}$ Scattering factors from *International Tables for X-ray Crystallography* (Vol. IV)Table 3. Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$) for (2).H₂O

O1—C2'	1.224 (2)	N1—C9	1.372 (2)
O2—C4'	1.208 (2)	N3'—C2'	1.386 (2)
N1'—C2'	1.336 (2)	N3'—C4'	1.368 (2)
N1'—C5'	1.458 (2)	C4'—C5'	1.525 (2)
N1—C8	1.374 (2)		
C2'—N1'—C5'	112.9 (1)	O2—C4'—C5'	126.8 (1)
C8—N1—C9	109.0 (1)	N3'—C4'—C5'	106.7 (1)
C2'—N3'—C4'	111.8 (1)	N1'—C5'—C4'	100.9 (1)
O2—C4'—N3'	126.4 (2)		

Table 4. Hydrogen-bonding geometry (\AA , $^\circ$) for (2).H₂O

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1—H1N...O1W ⁱ	0.88 (2)	2.17 (2)	3.056 (2)	174 (2)
N1'—H1N'...O1W ⁱⁱ	0.88 (2)	2.10 (2)	2.972 (2)	172 (2)
N3'—H3N'...O1 ⁱⁱⁱ	0.91 (2)	1.97 (2)	2.828 (2)	157 (2)
O1W—H2W...O1	0.90 (3)	2.04 (3)	2.856 (2)	151 (3)
O1W—H1W...O2 ⁱⁱ	0.80 (3)	2.76 (3)	3.187 (2)	115 (2)

Symmetry codes: (i) $x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$; (ii) $1 - x, y - \frac{1}{2}, \frac{3}{2} - z$; (iii) $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$.

For (1).H₂O, C—H distances are 0.94 (2)–1.07 (3), N—H 0.82 (2)–0.95 (2) and O—H 0.88 (2)–0.96 (2) \AA , while U_{iso} values for H atoms are in the range 0.054 (5)–0.119 (9) \AA^2 . For (2).H₂O, a series of ψ scans revealed no measurable change in intensity with rotation angle, thus, no absorption correction was carried out. C—H distances are 0.93 (2)–1.03 (2), N—H 0.88 (2)–0.91 (2) and O—H 0.80 (2)–0.90 (2) \AA , while U_{iso} values for H atoms are in the range 0.031 (4)–0.19 (1) \AA^2 .

For both compounds, data collection: *CAD-4 Operations Manual* (Enraf–Nonius, 1977); cell refinement: *CAD-4 Operations Manual*; data reduction: *PROCESS MolEN* (Fair, 1990). Program(s) used to solve structures: direct methods *SHELXS86* (Sheldrick, 1990) for (1).H₂O; direct methods *MULTAN80* (Main *et al.*, 1980) for (2).H₂O. For both compounds, program(s) used to refine structures: *LSFM MolEN*; molecular graphics: *ORTEPII* (Johnson, 1976); software used to prepare material for publication: *CIF IN MolEN*.

The purchase of the diffractometer was made possible by a National Science Foundation chemical instrumentation grant, which we gratefully acknowledge. We thank the National Institutes of Health for support for this research *via* grant #GM42101.

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: FG1332). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Cassady, R. E. & Hawkinson, S. W. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1646–1647.
- Chen, Y., Liu, B., Yu, H.-T. & Barkley, M. D. (1996). *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 9271–9278.
- Enraf–Nonius (1977). *CAD-4 Operations Manual*. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.
- Fair, C. K. (1990). *MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.
- Florencio, F., Smith-Verdier, P. & Garcia-Blanco, S. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1317–1321.
- Florencio, F., Smith-Verdier, P. & Garcia-Blanco, S. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2089–2091.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- 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*. Universities of York, England, and Louvain, Belgium.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Smith-Verdier, P., Florencio, F. & Garcia-Blanco, S. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3381–3385.
- Smith-Verdier, P., Florencio, F. & Garcia-Blanco, S. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 216–217.
- Tsang, J. W., Schmied, B., Nyfeler, R. & Goodman, M. (1984). *J. Med. Chem.* **27**, 1663–1668.
- Vilches, J., Florencio, F., Smith-Verdier, P. & Garcia-Blanco, S. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 201–204.
- Zachariassen, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139–1144.

Acta Cryst. (1997). **C53**, 1661–1665

Deux Composés Trisubstitués de la 4-Méthylèncyclooctanone

DARIA GINDEROW,^a LOUIS FENSTERBANK,^b CATHERINE JORAND-LEBRUN^b ET MAX MALACRIA^b

^aLaboratoire de Minéralogie et Cristallographie, URA 09 CNRS, Université Pierre et Marie Curie, T16, 4 place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France, et ^bLaboratoire de Chimie Organique de Synthèse, URA 408 CNRS, Université Pierre et Marie Curie, T44, 4 place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France. E-mail: ginderow@lmcp.jussieu.fr

(Reçu le 29 octobre 1996, accepté le 4 juin 1997)

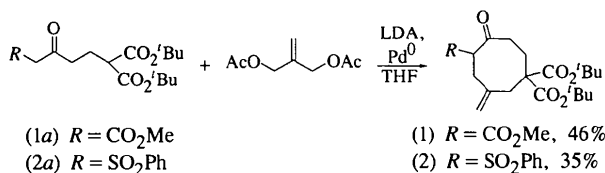
Abstract

The structures of two trisubstituted 4-methylenecyclooctanones are reported, namely, di-*tert*-butyl 2-methoxycarbonyl-4-methylene-1-oxocyclooctane-6,6-dicarboxylate (IUPAC numbering: di-*tert*-butyl 5-methoxycarbonyl-3-methylene-6-oxocyclooctane-1,1-dicarboxylate), C₂₁H₃₂O₇, (1), and di-*tert*-butyl 2-phenylsulfonyl-4-methylene-1-oxocyclooctane-6,6-dicarboxylate,

C₂₅H₃₄O₇S, (2). Compound (1) crystallizes with two independent molecules per asymmetric unit, adopting pseudo-centers of symmetry. The two independent molecules in the crystal have similar overall conformations. The two compounds differ in the torsion angles for the identical groups.

Commentaire

Les cycles à huit atomes sont présents dans de nombreux produits naturels importants et la maîtrise de leur synthèse ou de leur fonctionnalisation suscitent un intérêt toujours croissant (Petassis & Patane, 1992). Nous avons développé une réaction de double allylation du dinucléophile-1,5 (1a) catalysée par le palladium(0) qui a permis d'obtenir le cyclooctane (1) (Jorand-Lebrun, Fensterbank & Malacria, 1995). Le cyclooctane (2) a été synthétisé par la même réaction à partir du dinucléophile-1,5 (2a).



Les cyclooctanes (1) et (2) sont des précurseurs intéressants en synthèse, ils ont en commun une cyclooctanone substituée en position 6 par deux groupements ester tertiobutylique alors que la position 2 est substituée par un groupement ester méthylique pour (1) et par un groupement phénylsulphone pour (2). Les deux molécules indépendantes A et B du composé (1) ont une conformation très similaire et sont associées par un pseudo-centre de symétrie situé entre les atomes C9A,B dont les coordonnées moyennes sont pour x/a , y/b , z/c : 0,750 (9), 0,592 (2), 0,405 (3). L'écart maximum au pseudo-centre de symétrie est de 0,18 Å entre les atomes C14'A,B. Il n'y a pas d'angles ou de distances intramoléculaires inhabituels. Lorsque l'on compare les distances des deux molécules indépendantes entre elles, nous remarquons que trois liaisons atomiques de la molécule B [O3'B—C11'B 1,475 (4), C1B—C2B 1,537 (4) et C2B—C15B 1,514 (4) Å] présentent des écarts significatifs par rapport à celles de la molécule A qui sont respectivement de 0,013, 0,015 et 0,012 Å (Fig. 1). Les cycles octanones ont une conformation bateau-chaise (Fig. 2a). Les plans moyens PaA, PaB (C1, C2, C4, C5) et PbA, PbB (C1, C5, C6, C8) pour les deux molécules indépendantes du composé (1), ne sont pas loin de la planéité avec un écart maximum de -0,056 (4) Å. Par contre, pour le composé (2), seul Pa présente un écart maximum de -0,032 (3) Å, alors que Pb ne présente pas de déviation significative de la planéité au même titre que le cycle benzénique, Pc (C15—C20). Pour les trois molécules, l'angle dièdre entre les plans moyens du cyclooctane est égal à

119,1 (2)° et Pc fait un angle dièdre de 81,0 (1)° avec Pa. Pour le composé (1), les distances des deux atomes C3 et C7 à leur plan moyen respectif sont égales [0,676 (4) et 0,678 (4) Å] et pour le composé (2), la distance de C3 à Pa est égale à 0,691 (3) Å et celle de C7 à Pb de 0,661 (3) Å. Pour le composé (1), les angles de torsion des deux molécules indépendantes montrent des écarts plus importants pour: O1—C1—C2—C15 3,2 (4), C16—O5—C15—O4 3,3 (6), C1—C2—C15—O4 3,1 (4) et C3—C2—C15—O4 3,1 (6)°. Ils concernent le groupement substitué sur l'atome C2 du cyclooctane. Les angles de torsion des composés (1) et (2), diffèrent sensiblement entre eux avec un écart maximum de 17,6 (3)° pour C5—C6—C10—O2 (Fig. 2b).

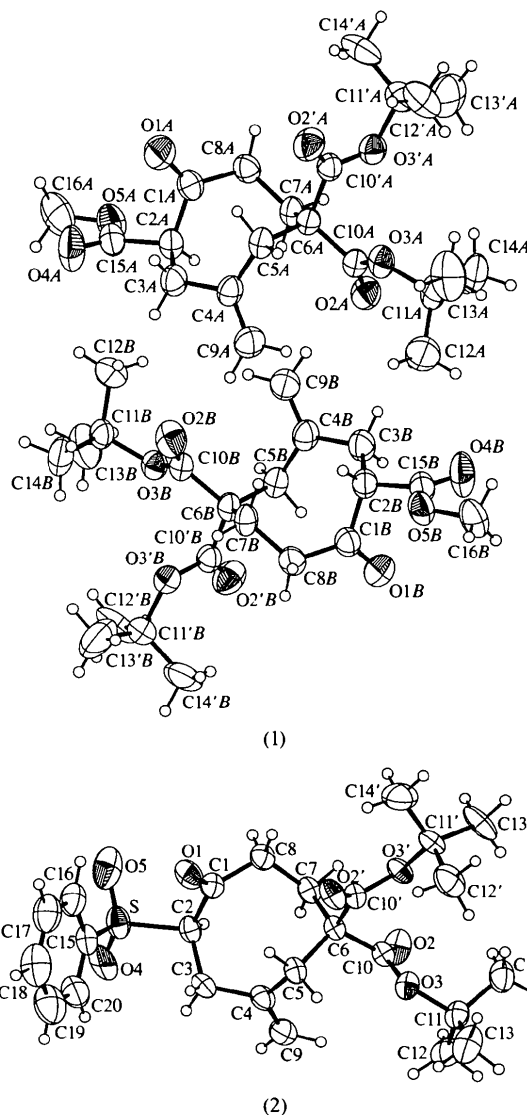


Fig. 1. Désignation des atomes pour les composés (1) et (2). Les ellipsoïdes correspondent à 50% de probabilité sauf pour les atomes d'hydrogène où les diamètres sont arbitraires.

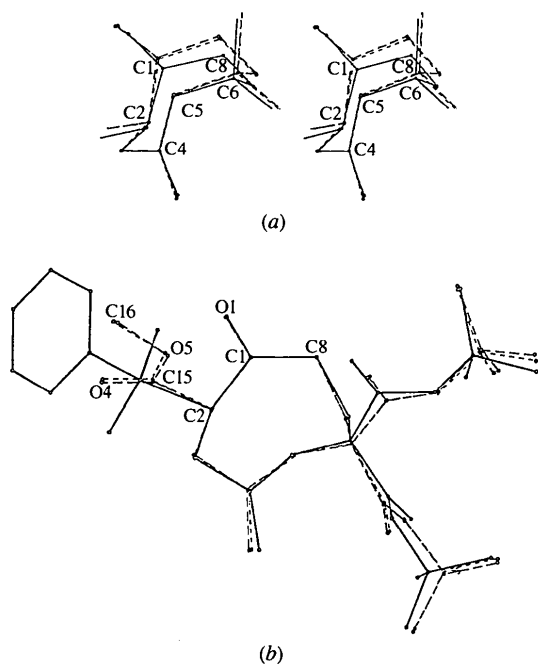


Fig. 2. (a) Superposition des trois groupements 4-méthylcyclooctanone suivant les atomes C3, C4, C5 avec représentation stéréoscopique. (b) Superposition des trois molécules suivant les atomes O1, C1 et C8. La molécule (1A) est représentée par des traits pointillés, la molécule (1B) par des traits hachurés et la molécule (2) par des traits pleins.

En ce qui concerne la cohésion cristalline, la distance entre les atomes C9A et C9B est de 3,367 (5) Å, ce qui correspond à un contact de van der Waals, de plus nous remarquons quatre contacts très courts pour: C13A—H13B···O2Aⁱ 2,342 (13) avec C13A···O2Aⁱ 3,232 (5) Å et un angle de 154 (2)°, C8A—H8A2···O2'Aⁱⁱ 2,59 (4) avec C8A···O2'Aⁱⁱ 3,436 (4) Å et un angle de 143 (3)°, C13B—H13H···O2Bⁱⁱ 2,395 (11) avec C13B···O2Bⁱⁱ 3,250 (5) Å et un angle de 148 (2)°, C8B—H8B1···O2'Bⁱ 2,49 (4) avec C8B···O2'Bⁱ 3,373 (4) Å et un angle de 149 (3)° [codes de symétrie: (i) $x-1, y, z$; (ii) $x+1, y, z$]. Pour le composé (2), nous avons les deux contacts très courts suivants: C2—H2···O2ⁱⁱⁱ 2,33 (3) avec C2···O2ⁱⁱⁱ 3,299 (3) Å et un angle de 171 (2)° ainsi que C12'—H12D···O4^{iv} 2,60 (4) avec C12'···O4^{iv} 3,515 (3) Å et un angle de 151 (4)° [codes de symétrie: (iii) $-x+2, -y+2, -z+1$; (iv) $x, y-1, z+1$].

Partie expérimentale

Source du cristaux de (1) et (2): cristallisé dans un mélange d'hexane et de dichlorométhane.

Composé (1)

Données cristallines

C₂₁H₃₂O₇

$M_r = 396,47$

Cu K α radiation

$\lambda = 1,54180 \text{ \AA}$

Monoclinique

$P2_1$

$a = 6,398 (2) \text{ \AA}$

$b = 23,9650 (10) \text{ \AA}$

$c = 14,687 (5) \text{ \AA}$

$\beta = 95,30 (3)^\circ$

$V = 2242,3 (10) \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

$D_x = 1,174 \text{ Mg m}^{-3}$

D_m non mesuré

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

$\theta = 23,75\text{--}26,74^\circ$

$\mu = 0,720 \text{ mm}^{-1}$

$T = 293 (2) \text{ K}$

Prismatique

$0,60 \times 0,30 \times 0,27 \text{ mm}$

Incolore

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius

CAD-4

Balayage $\omega/2\theta$

Pas de correction

d'absorption

3936 réflexions mesurées

3782 réflexions

indépendantes

3441 réflexions avec

$I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,017$

$\theta_{\text{max}} = 64,92^\circ$

$h = -7 \rightarrow 7$

$k = 0 \rightarrow 28$

$l = 0 \rightarrow 17$

3 réflexions de référence

toutes les 100

réflexions

fréquence: 60 min

variation d'intensité:

-1,82%

Affinement

Affinement à partir des F^2

$R(F) = 0,040$

$wR(F^2) = 0,113$

$S = 1,043$

3782 réflexions

607 paramètres

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0793P)^2$

$+ 0,2487P]$

où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,001$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,158 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,188 \text{ e \AA}^{-3}$

Pas de correction

d'extinction

Facteurs de diffusion des

International Tables for

Crystallography (Vol. C)

Configuration absolue:

Flack (1983)

paramètre Flack = 0,0 (2)

Tableau 1. Paramètres géométriques ($\text{\AA}, ^\circ$) pour (1)

O1A—C1A	1,211 (4)	O1B—C1B	1,204 (4)
O2A—C10A	1,203 (4)	O2B—C10B	1,198 (4)
O3A—C10A	1,323 (4)	O3B—C10B	1,325 (4)
O3A—C11A	1,485 (4)	O3B—C11B	1,490 (3)
O2'A—C10'A	1,201 (4)	O2'B—C10'B	1,200 (4)
O3'A—C10'A	1,330 (4)	O3'B—C10'B	1,333 (4)
O3'A—C11'A	1,488 (4)	O3'B—C11'B	1,475 (4)
O4A—C15A	1,195 (4)	O4B—C15B	1,188 (4)
O5A—C15A	1,324 (5)	O5B—C15B	1,331 (4)
O5A—C16A	1,452 (5)	O5B—C16B	1,449 (4)
C1A—C8A	1,506 (5)	C1B—C8B	1,499 (4)
C1A—C2A	1,522 (4)	C1B—C2B	1,537 (4)
C2A—C15A	1,526 (4)	C2B—C15B	1,514 (4)
C2A—C3A	1,545 (4)	C2B—C3B	1,538 (4)
C3A—C4A	1,513 (5)	C3B—C4B	1,512 (5)
C4A—C9A	1,329 (5)	C4B—C9B	1,328 (5)
C4A—C5A	1,512 (4)	C4B—C5B	1,509 (5)
C5A—C6A	1,555 (4)	C5B—C6B	1,558 (4)
C6A—C10'A	1,530 (4)	C6B—C10B	1,531 (4)
C6A—C10A	1,531 (4)	C6B—C10'B	1,535 (4)
C6A—C7A	1,536 (4)	C6B—C7B	1,537 (4)
C7A—C8A	1,525 (5)	C7B—C8B	1,528 (5)
C11A—C13A	1,491 (6)	C11B—C13B	1,504 (5)
C11A—C14A	1,510 (5)	C11B—C14B	1,502 (5)
C11A—C12A	1,515 (6)	C11B—C12B	1,513 (5)
C11'A—C12'A	1,495 (6)	C11'B—C12'B	1,495 (6)
C11'A—C14'A	1,502 (6)	C11'B—C14'B	1,511 (5)
C11'A—C13'A	1,530 (7)	C11'B—C13'B	1,525 (7)
C10A—O3A—C11A	121,4 (3)	C10B—O3B—C11B	121,3 (2)
C10'A—O3'A—C11'A	121,3 (3)	C10'B—O3'B—C11'B	121,5 (3)
C15A—O5A—C16A	116,2 (3)	C15B—O5B—C16B	116,4 (3)

O1A—C1A—C8A	121,9 (3)	O1B—C1B—C8B	122,1 (3)
O1A—C1A—C2A	119,4 (3)	O1B—C1B—C2B	119,3 (3)
C8A—C1A—C2A	118,7 (3)	C8B—C1B—C2B	118,6 (3)
C1A—C2A—C15A	107,2 (3)	C15B—C2B—C1B	106,6 (3)
C1A—C2A—C3A	111,6 (3)	C3B—C2B—C1B	111,3 (3)
C15A—C2A—C3A	110,2 (3)	C15B—C2B—C3B	111,3 (3)
C4A—C3A—C2A	116,0 (3)	C4B—C3B—C2B	115,7 (3)
C9A—C4A—C5A	122,0 (3)	C9B—C4B—C5B	121,4 (3)
C9A—C4A—C3A	119,6 (3)	C9B—C4B—C3B	120,1 (3)
C5A—C4A—C3A	118,3 (3)	C5B—C4B—C3B	118,4 (3)
C4A—C5A—C6A	115,3 (2)	C4B—C5B—C6B	115,4 (3)
C10'A—C6A—C10A	107,8 (2)	C10B—C6B—C10'B	108,0 (2)
C10'A—C6A—C7A	110,0 (2)	C10'B—C6B—C7B	110,0 (2)
C10A—C6A—C7A	107,9 (2)	C10B—C6B—C7B	107,9 (2)
C10'A—C6A—C5A	108,3 (2)	C10'B—C6B—C5B	108,0 (2)
C10A—C6A—C5A	109,4 (2)	C10B—C6B—C5B	109,5 (2)
C7A—C6A—C5A	113,4 (2)	C7B—C6B—C5B	113,3 (2)
C8A—C7A—C6A	114,9 (3)	C8B—C7B—C6B	115,3 (3)
C1A—C8A—C7A	116,9 (3)	C1B—C8B—C7B	116,2 (3)
O2A—C10A—O3A	125,4 (3)	O2B—C10B—O3B	125,1 (3)
O2A—C10A—C6A	123,9 (3)	O2B—C10B—C6B	123,3 (3)
O3A—C10A—C6A	110,6 (2)	O3B—C10B—C6B	111,5 (2)
O3A—C11A—C13A	102,3 (3)	O3B—C11B—C13B	101,9 (3)
O3A—C11A—C14A	109,4 (3)	O3B—C11B—C14B	109,0 (2)
C13A—C11A—C14A	111,6 (4)	C14B—C11B—C13B	111,4 (3)
O3A—C11A—C12A	109,8 (3)	O3B—C11B—C12B	110,4 (3)
C13A—C11A—C12A	111,7 (4)	C13B—C11B—C12B	111,3 (3)
C14A—C11A—C12A	111,7 (4)	C14B—C11B—C12B	112,3 (3)
O2'A—C10'A—O3'A	125,7 (3)	O2'B—C10'B—O3'B	125,3 (3)
O2'A—C10'A—C6A	124,2 (3)	O2'B—C10'B—C6B	124,5 (3)
O3'A—C10'A—C6A	110,1 (2)	O3'B—C10'B—C6B	110,2 (3)
O3'A—C11'A—C12'A	110,6 (3)	O3'B—C11'B—C12'B	110,2 (3)
O3'A—C11'A—C14'A	109,0 (3)	O3'B—C11'B—C14'B	110,3 (3)
C12'A—C11'A—C14'A	112,8 (4)	C12'B—C11'B—C14'B	112,4 (4)
O3'A—C11'A—C13'A	101,5 (3)	O3'B—C11'B—C13'B	101,7 (3)
C12'A—C11'A—C13'A	110,5 (4)	C12'B—C11'B—C13'B	111,9 (5)
C14'A—C11'A—C13'A	111,8 (4)	C14'B—C11'B—C13'B	110,0 (4)
O4A—C15A—O5A	124,0 (3)	O4B—C15B—O5B	124,6 (3)
O4A—C15A—C2A	125,8 (3)	O4B—C15B—C2B	125,3 (3)
O5A—C15A—C2A	110,1 (3)	O5B—C15B—C2B	110,1 (3)

Composé (2)*Données cristallines*C₂₅H₃₄O₇SM_r = 478,58

Triclinique

P $\bar{1}$

a = 9,678 (3) Å

b = 11,042 (9) Å

c = 13,668 (5) Å

α = 66,20 (5)°

β = 74,26 (3)°

γ = 77,26 (4)°

V = 1276,0 (12) Å³

Z = 2

D_x = 1,246 Mg m⁻³D_m non mesuré*Collection des données*

Diffractionnètre Enraf-Nonius

CAD-4

Balayage ω/2θ

Pas de correction

d'absorption

4489 réflexions mesurées

4298 réflexions

indépendantes

4053 réflexions avec

I > 2σ(I)

R_{int} = 0,030

Cu Kα radiation

λ = 1,54180 Å

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

θ = 24,11–26,68°

μ = 1,468 mm⁻¹

T = 293 (2) K

Prismatique

0,73 × 0,43 × 0,40 mm

Incolore

θ_{max} = 64,94°

h = -10 → 11

k = -11 → 12

l = 0 → 16

3 réflexions de référence

toutes les 100

réflexions

fréquence: 60 min

variation d'intensité:

-1,37%

*Affinement*Affinement à partir des F²

R(F) = 0,043

wR(F²) = 0,116

S = 1,059

4053 réflexions

434 paramètres

Tous les paramètres des

atomes d'hydrogène

affinés

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0626P)^2 + 0,5803P]$$

$$\text{où } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

$$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = -0,001$$

$$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,371 \text{ e } \text{Å}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,311 \text{ e } \text{Å}^{-3}$$

Pas de correction

d'extinction

Facteurs de diffusion des

*International Tables for**Crystallography* (Vol. C)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °) pour (2)

S—O5	1,428 (2)	C5—C6	1,549 (2)
S—O4	1,437 (2)	C6—C10	1,532 (2)
S—C15	1,774 (2)	C6—C7	1,540 (3)
S—C2	1,811 (2)	C6—C10'	1,540 (3)
O1—C1	1,208 (2)	C7—C8	1,525 (3)
O2—C10	1,204 (2)	C11—C14	1,509 (3)
O3—C10	1,330 (2)	C11—C13	1,516 (3)
O3—C11	1,484 (2)	C11—C12	1,514 (3)
O2'—C10'	1,198 (2)	C11'—C12'	1,511 (3)
O3'—C10'	1,330 (2)	C11'—C13'	1,511 (3)
O3'—C11'	1,483 (2)	C11'—C14'	1,511 (4)
C1—C8	1,504 (3)	C15—C20	1,375 (3)
C1—C2	1,529 (3)	C15—C16	1,388 (3)
C2—C3	1,536 (3)	C16—C17	1,383 (4)
C3—C4	1,505 (3)	C17—C18	1,364 (4)
C4—C9	1,316 (3)	C18—C19	1,365 (5)
C4—C5	1,512 (3)	C19—C20	1,390 (4)
O5—S—O4	119,27 (13)	O2—C10—O3	125,6 (2)
O5—S—C15	108,91 (11)	O2—C10—C6	124,2 (2)
O4—S—C15	106,78 (11)	O3—C10—C6	110,20 (14)
O5—S—C2	107,87 (11)	O3—C11—C14	109,6 (2)
O4—S—C2	105,27 (11)	O3—C11—C13	101,7 (2)
C15—S—C2	108,30 (10)	C14—C11—C13	111,1 (2)
C10—O3—C11	122,09 (14)	O3—C11—C12	110,1 (2)
C10'—O3'—C11'	121,31 (14)	C14—C11—C12	112,7 (2)
O1—C1—C8	121,6 (2)	C13—C11—C12	111,1 (2)
O1—C1—C2	119,6 (2)	O2'—C10'—O3'	125,7 (2)
C8—C1—C2	118,7 (2)	O2'—C10'—C6	124,3 (2)
C1—C2—C3	113,8 (2)	O3'—C10'—C6	110,00 (14)
C1—C2—S	110,63 (13)	O3'—C11'—C12'	108,9 (2)
C3—C2—S	110,30 (13)	O3'—C11'—C13'	102,6 (2)
C4—C3—C2	114,5 (2)	C12'—C11'—C13'	109,9 (2)
C9—C4—C3	120,5 (2)	O3'—C11'—C14'	110,1 (2)
C9—C4—C5	123,2 (2)	C12'—C11'—C14'	113,0 (2)
C3—C4—C5	116,2 (2)	C13'—C11'—C14'	111,8 (2)
C4—C5—C6	114,68 (15)	C20—C15—C16	120,9 (2)
C10—C6—C7	108,25 (14)	C20—C15—S	120,0 (2)
C10—C6—C10'	106,97 (14)	C16—C15—S	119,0 (2)
C7—C6—C10'	110,24 (15)	C17—C16—C15	118,7 (2)
C10—C6—C5	110,31 (15)	C18—C17—C16	120,5 (3)
C7—C6—C5	113,23 (15)	C17—C18—C19	120,8 (3)
C10'—C6—C5	107,66 (14)	C18—C19—C20	119,9 (3)
C8—C7—C6	116,0 (2)	C15—C20—C19	119,2 (3)
C1—C8—C7	117,8 (2)		

Collecte des données et affinement des paramètres de la maille: *CAD-4 Software* (Enraf-Nonius, 1989). Réduction des données: *MolEN* (Fair, 1990). Pour (1), les atomes H ont été affinés sauf ceux des groupements méthyles dont les positions sont calculées avec des facteurs d'agitation thermique isotrope égaux à 1,5U_{eq} des atomes porteurs. Pour les figures, utilisation d'une version modifiée du programme *ORTEPII* (Johnson, 1976). Ordinateur: grappe de station IBM RS6000 de IDRIS. Programme pour la solution des deux structures: *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). Programme pour l'affinement des deux structures: *SHELXL93* (Sheldrick,

1993). Diffraction des cristaux insuffisante pour obtenir plus de réflexions observées et correction d'absorption négligée.

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: PA1250). Les processus d'accès à ces archives est donné au dos de la couverture.

Références

- Enraf-Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Fair, C. K. (1990). *MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEP*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Jorand-Lebrun, C., Fensterbank, L. & Malacria, M. (1995). *Tetrahedron Lett.* **36**, 6447–6448.
- Petassis, N. A. & Patane, M. A. (1992). *Tetrahedron*, **48**, 5757–5821.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Programme pour la détermination des structures cristallines*. Université de Göttingen, Allemagne.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Programme pour l'affinement des structures cristallines*. Université de Göttingen, Allemagne.

Acta Cryst. (1997). **C53**, 1665–1667

2-*p*-Cyanophenyl-1,8a-dihydroazulene-1,1-dicarbonitrile and Methyl 1-Cyano-2-*p*-cyanophenyl-1,8a-dihydroazulene-1-carboxylate

MENAHEM KAFTORY,^a MARK BOTOSHANSKY,^a JÖRG DAUB,^b CHRISTIAN FISCHER^b AND ALEXANDER BROSS^b

^aDepartment of Chemistry, Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel 32000, and ^bInstitut für Organische Chemie, Universität Regensburg, Universitätsstraße, D-8400 Regensburg, Germany. E-mail: kaftory@tx.technion.ac.il

(Received 19 November 1996; accepted 27 June 1997)

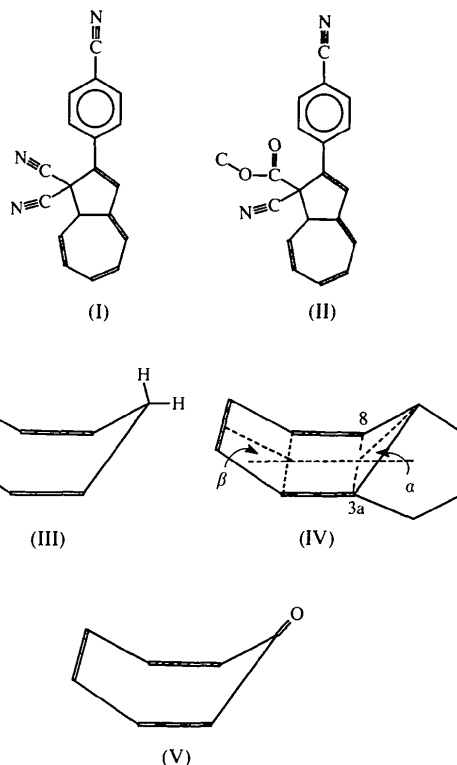
Abstract

The title compounds, C₁₉H₁₁N₃ and C₂₀H₁₄N₂O₂, show solid-state photochromic properties. In both compounds, the dihydroazulene moiety was found to adopt the boat conformation.

Comment

Our interest in 1,8a-dihydroazulenes stems from their use as chemical and physical switches caused by a photochemically induced rearrangement (see, for example, Daub *et al.*, 1989; Daub, Gierisch & Salbeck,

1990; Daub, Fischer, Salbeck & Ulrich, 1990; Achatz, Fischer, Salbeck & Daub, 1991). The crystal structures of few 1,8a-dihydroazulenes are known (see, for example, Brown, McPhail & Sim, 1966; Van de Grampel, Cuperus & Vos, 1971; Daub *et al.*, 1985, 1986).



Crystals of 2-*p*-cyanophenyl-1,8a-dihydroazulene-1,1-dicarbonitrile, (I), were poorly diffracting and there was a complete fall off of intensity above $\theta = 22.0^\circ$. There is a clear distinction between C_{sp²}—C_{sp²} double and single bonds in the cycloheptatriene moiety. The formal double-bond lengths (Table 1) are in the range 1.338 (5)–1.345 (3) Å and the formal C_{sp²}—C_{sp²} single-bond lengths are in the range 1.434 (3)–1.441 (5) Å. The five-membered rings are almost planar [deviations from the mean planes are smaller than 0.077 (2) Å]. Irradiation of the photochromic compounds (I) and (II) (methyl 1-cyano-2-*p*-cyanophenyl-1,8a-dihydroazulene-1-carboxylate) results in an opening of the fused cyclopentene moiety. The expected consequence of the ring opening is the conformational change of the cycloheptatriene moiety. It is therefore interesting to note the expected differences of the conformation in both cases by comparing the conformation of cycloheptatriene in three systems: cycloheptatriene, (III), as the reference system, dihydroazulene, (IV), and heptafulvene, (V). The cycloheptatriene in all three systems adopts the boat conformation. A comparison of the three important parameters that describe the conformation is given in Table 2. The notation is shown in (IV) [definition of the α and β angles were taken from Daub *et al.*