

72. Structures cristallines et moléculaires des muscs macrocycliques¹). II. La *trans*-civetone et sa 2,4-dinitrophénylhydrazone

par **Gérald Bernardinelli** et **Raymond Gerdil**²)

Département de Chimie Organique et Laboratoire de Radiocristallographie
Université de Genève, 30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4

(22.I.82)

Crystal and Molecular Structure of Macroyclic Musks. II. *trans*-Civetone and its 2,4-Dinitrophenylhydrazone

Summary

The *trans* and *cis* isomers of civetone (C₁₇H₃₀O) crystallize in isomorphous systems and form plastic crystals (tetragonal, space group *I*4₁, *a* = 9.95 (4), *c* = 32.79 (1) Å, *Z* = 8). Mixed crystals were prepared with *cis*-civetone as second component. Accordingly the diffuse structural model obtained for the disordered phase of the *cis*-isomer [1] is also regarded as representative of that of *trans*-civetone.

The crystal structure of *trans*-civetone 2,4-dinitrophenylhydrazone (DNPHTC; C₂₃H₃₄N₄O₄, monoclinic, space group *P*2₁/*c*, *a* = 8.364 (2), *b* = 7.971 (1), *c* = 36.025 (8) Å, *β* = 91.44 (2)°) was solved by direct methods and refined to a final *R* of 0.09 (*R*_w = 0.021). The macrocycle adopts a sexangular conformation [23*434*44*], and its mean plane is approximatively perpendicular to that of the aromatic substituent. Empirical force field calculations have shown that the DNPH substituent has very little influence on the macrocycle conformation. The intermolecular interactions take place essentially between groups of the same type: macrocycle...macrocycle and DNPH...DNPH.

Introduction. – Dans le cadre de l'étude des muscs macrocycliques, la *trans*-civetone offre un intérêt particulier puisque cet isomère n'a pas été trouvé dans la nature (Stoll [2]). La connaissance structurale d'un tel composé peut donner lieu à de nouvelles études conformationnelles des macrocycles à nombre impair de chaînons. Mention a été faite dans un précédent article [1] des principaux travaux se rapportant à cette famille de composés.

Partie expérimentale. – La *trans*-civetone, obtenue pure par chromatographie préparative à partir d'un mélange d'isomères *cis/trans*, nous a été fournie par la maison *Firmenich S.A.* Des études préliminaires par diffraction des rayons X ont montré que les isomères *cis* et *trans* cristallisent dans des systèmes isomorphes (paramètres cristallins, groupe d'espace et *F.* identiques) caractérisés par des phénomènes de désordres propres à une phase plastique. Le modèle moléculaire diffus obtenu pour la phase désordonnée de la *cis*-civetone [1] peut donc être considéré comme représentatif de la structure cristalline associée à l'isomère *trans*.

1) Partie I: [1].

2) Auteur auquel la correspondance devra être adressée.

Tableau 1. Paramètres cristallins pour la 2,4-dinitrophénylhydrazone de la trans-civettone

Formule brute	$C_{23}H_{34}N_4O_4$	Système cristallin	monoclinique
Poids moléculaire	430,55	Groupe d'espace	$P2_1/c$
F. (°C)	103,5	Volume (\AA^3)	2401,01
Solvant de recristallisation	acétonitrile	Z	4
Température (°C)	20	F_{000}	928
a (\AA)	8,364 (2)	μ (cm^{-1})	0,890
b (\AA)	7,971 (1)	d_{obs}^{20} ($\text{gr} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,204
c (\AA)	36,025 (8)	d_{calc}^t ($\text{gr} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,191
β (°)	91,44 (2)		

Tableau 2. DNPHTC. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique ($\times 10^4$). $U_{\text{iso}} = 0,127 \text{\AA}^2$ pour les atomes d'hydrogène du macrocycle et $0,076 \text{\AA}^2$ pour ceux du groupe DNP

Atome	x	y	z	U_{eq} (\AA^2)
O(1)	0,8861 (6)	0,3530 (6)	-0,00137 (15)	1438
O(2)	0,8338 (6)	0,2320 (7)	-0,05309 (14)	1718
O(3)	0,3311 (9)	0,0114 (9)	-0,08792 (15)	2245
O(4)	0,1455 (7)	0,0024 (8)	-0,04745 (21)	1882
N(1)	0,5802 (6)	0,4619 (6)	0,07860 (13)	858
N(2)	0,6550 (6)	0,4028 (6)	0,04635 (17)	781
N(3)	0,7909 (11)	0,2832 (8)	-0,02301 (18)	1212
N(4)	0,2808 (11)	0,0464 (11)	-0,05776 (24)	1292
C(1)	0,6800 (9)	0,5292 (8)	0,10183 (18)	917
C(2)	0,5968 (9)	0,5934 (9)	0,13675 (22)	1245
C(3)	0,6241 (10)	0,4944 (12)	0,17051 (22)	1508
C(4)	0,5633 (9)	0,3212 (11)	0,16954 (23)	1425
C(5)	0,5950 (13)	0,2253 (12)	0,20430 (28)	1873
C(6)	0,6965 (10)	0,0816 (13)	0,20339 (23)	1435
C(7)	0,7222 (10)	-0,0093 (11)	0,23959 (24)	1422
C(8)	0,8279 (13)	-0,1541 (11)	0,23952 (22)	1690
C(9)	0,9926 (11)	-0,1261 (11)	0,22582 (22)	1227
C(10)	1,0682 (11)	-0,1772 (11)	0,19767 (24)	1308
C(11)	1,2241 (9)	-0,1468 (10)	0,18500 (25)	1231
C(12)	1,2376 (7)	-0,0681 (10)	0,14668 (21)	1036
C(13)	1,1473 (8)	0,0995 (11)	0,14387 (21)	1246
C(14)	1,1780 (8)	0,1876 (11)	0,10951 (21)	1223
C(15)	1,0964 (11)	0,3671 (13)	0,10600 (22)	1839
C(16)	0,9351 (10)	0,3640 (11)	0,10799 (21)	1282
C(17)	0,8544 (9)	0,5439 (9)	0,09915 (19)	1100
C(18)	0,5639 (10)	0,3190 (8)	0,02060 (22)	606
C(19)	0,6227 (9)	0,2578 (9)	-0,01342 (28)	727
C(20)	0,5328 (12)	0,1708 (9)	-0,03972 (20)	903
C(21)	0,3790 (13)	0,1447 (9)	-0,03060 (28)	1033
C(22)	0,3126 (9)	0,2033 (11)	0,00127 (29)	894
C(23)	0,4040 (11)	0,2882 (9)	0,02604 (18)	700
H1(C2)	0,6313	0,7282	0,1402	
H2(C2)	0,4733	0,6000	0,1299	
H1(C3)	0,7626	0,4694	0,1758	
H2(C3)	0,5848	0,5688	0,1948	
H1(C4)	0,4334	0,3491	0,1642	
H2(C4)	0,5996	0,2371	0,1464	
H1(C5)	0,6274	0,2900	0,2284	
H2(C5)	0,4675	0,1668	0,2086	

Tableau 2 (suite)

Atome	x	y	z
H1(C6)	0,6716	-0,0098	0,1813
H2(C6)	0,7872	0,1550	0,1936
H1(C7)	0,7558	0,0770	0,2594
H2(C7)	0,5939	-0,0585	0,2512
H1(C8)	0,8557	-0,2152	0,2679
H2(C8)	0,7759	-0,2364	0,2204
H(C9)	1,0456	-0,0213	0,2438
H(C10)	0,9855	-0,2600	0,1817
H1(C11)	1,2961	-0,0685	0,2047
H2(C11)	1,2800	-0,2529	0,1837
H1(C12)	1,3661	-0,0472	0,1415
H2(C12)	1,2040	-0,1540	0,1251
H1(C13)	1,0402	0,0607	0,1435
H2(C13)	1,1836	0,1895	0,1648
H1(C14)	1,3086	0,1932	0,1051
H2(C14)	1,1426	0,1178	0,0865
H1(C15)	1,1431	0,4363	0,1292
H2(C15)	1,1350	0,4237	0,0797
H1(C16)	0,8831	0,2687	0,0896
H2(C16)	0,9045	0,3290	0,1308
H1(C17)	0,9123	0,6204	0,1205
H2(C17)	0,8856	0,5970	0,0730
H(C20)	0,5995	0,1371	-0,0653
H(C22)	0,2082	0,1862	0,0068
H(C23)	0,3426	0,3394	0,0509
H(N2)	0,7676	0,4254	0,0411

Des cristaux uniques de la 2,4-dinitrophénylhydrazone³⁾ de la *trans*-civettone (DNPHTC) ont été obtenus par évaporation lente d'une solution dans l'acétonitrile. On a mesuré à température ambiante 2286 réflexions indépendantes sur un diffractomètre automatique *Philips PW1100* (monochromateur de graphite pour la radiation *MoK α*) avec un mode de balayage θ - 2θ . Les paramètres cristallographiques de la dinitrophénylhydrazone de la *trans*-civettone sont reportés dans le *Tableau 1*.

Résolution et affinement. – La structure cristalline de la DNPHTC a été résolue par les méthodes directes à l'aide des programmes SINGEN et TANGEN du système X-RAY 76 [3]. Les 31 atomes autres que l'hydrogène ont été localisés par synthèse de *Fourier E* calculée sur la base d'un ensemble de 247 réflexions avec $|E| \geq 1,6$. Après affinement anisotrope des atomes lourds, les positions des atomes d'H ont été calculées puis affinées avec un facteur de température isotrope constant de $0,127 \text{ \AA}^2$ pour les atomes d'H du macrocycle, et de $0,076 \text{ \AA}^2$ pour ceux du groupe DNPH. Les affinements, étendus à la matrice complète et comprenant 1443 réflexions observables ($|F_o| \geq 3\sigma(F_o)$), ont été effectués alternativement sur le macrocycle et le groupe DNPH. La convergence a été obtenue pour les valeurs finales $R=0,09$ et $R_w=0,021$ avec la fonction de poids $\omega = 1/\sigma^2(F_o)$. Les coordonnées finales et les facteurs de température sont reportés dans le *Tableau 2*. Le numérotage des atomes est celui indiqué dans la *Figure 1*.

³⁾ Le groupement 2,4-dinitrophénylhydrazinylidène sera abrégé DNPH dans la suite de cet exposé.

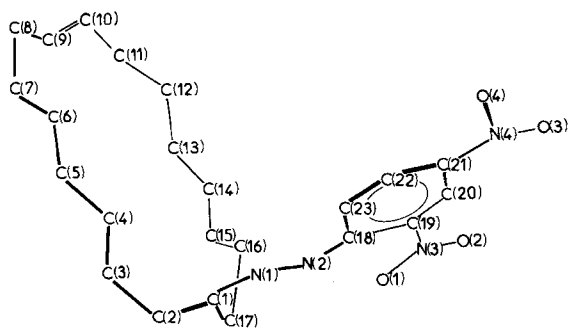


Fig. 1. Numérotage des atomes. Les atomes d'H sont numérotés selon le symbole de l'atome auquel ils sont liés

Discussion. – Il ressort de l'analyse des tenseurs de vibration que la plupart des atomes sont affectés d'une forte agitation thermique (Fig. 2) conduisant à une diminution des distances interatomiques observées (Tabl. 3). Des désordres statistiques localisés peuvent être associés à ce mouvement thermique apparent, plus particulièrement important dans certaines régions de la molécule. Par exemple, des liaisons courtes et longues adjacentes sont observées dans la fragment C(15)–C(16)–C(17), dont les longueurs valent respectivement 1,353 et 1,613 Å. Il faut noter que c'est dans cette région particulière du macrocycle que se manifestent les principales interactions stériques avec le substituant: H(N 2)...H1(C 16) = 2,34 Å; H(N 2)...H2(C 17) = 2,03 Å. D'autre part, nous verrons plus loin que C(16), par l'intermédiaire de ses deux atomes d'H, est impliqué dans une interaction transannulaire ainsi que dans un contact intermoléculaire. La somme de

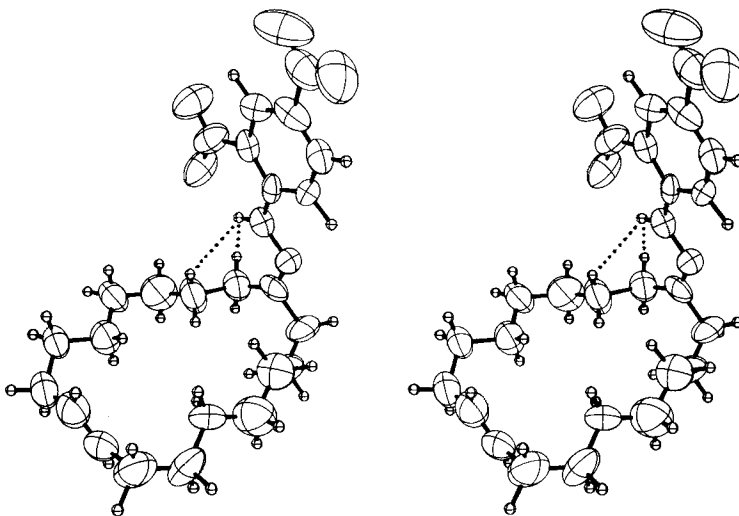


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la molécule. Les interactions déterminantes entre macrocycle et substituant sont représentées en traits pointillés.

Tableau 3. Géométrie moléculaire de la 2,4-dinitrophénylhydrazone de la trans-civetone. Le numérotage des atomes est conforme à la Figure 1

Distances interatomiques (Å) et écarts types			
O(1)–N(3)	1,233 (9)	C(7)–C(8)	1,454 (13)
O(2)–N(3)	1,221 (9)	C(8)–C(9)	1,492 (14)
O(3)–N(4)	1,208 (11)	C(9)–C(10)	1,275 (12)
O(4)–N(4)	1,250 (11)	C(10)–C(11)	1,414 (12)
N(1)–N(2)	1,414 (8)	C(11)–C(12)	1,523 (12)
N(1)–C(1)	1,285 (8)	C(12)–C(13)	1,536 (11)
N(2)–C(18)	1,361 (9)	C(13)–C(14)	1,452 (11)
N(3)–C(19)	1,471 (12)	C(14)–C(15)	1,589 (13)
N(4)–C(21)	1,485 (13)	C(15)–C(16)	1,353 (13)
C(1)–C(2)	1,540 (10)	C(16)–C(17)	1,613 (11)
C(1)–C(17)	1,469 (10)	C(18)–C(19)	1,419 (12)
C(2)–C(3)	1,463 (11)	C(18)–C(23)	1,379 (12)
C(3)–C(4)	1,471 (13)	C(19)–C(20)	1,382 (12)
C(4)–C(5)	1,485 (13)	C(20)–C(21)	1,351 (15)
C(5)–C(6)	1,426 (14)	C(21)–C(22)	1,370 (14)
C(6)–C(7)	1,503 (12)	C(22)–C(23)	1,343 (12)

Angles de valence (°) et écarts types

N(2)–N(1)–C(1)	112,4 (5)	C(10)–C(11)–C(12)	116,9 (7)
N(1)–N(2)–C(18)	118,1 (5)	C(11)–C(12)–C(13)	111,8 (6)
O(1)–N(3)–O(2)	120,9 (8)	C(12)–C(13)–C(14)	112,3 (6)
O(1)–N(3)–C(19)	121,3 (7)	C(13)–C(14)–C(15)	114,8 (7)
O(2)–N(3)–C(19)	117,8 (7)	C(14)–C(15)–C(16)	114,0 (8)
O(3)–N(4)–O(4)	122,7 (9)	C(15)–C(16)–C(17)	112,7 (7)
O(3)–N(4)–C(21)	121,1 (9)	C(1)–C(17)–C(16)	109,1 (6)
O(4)–N(4)–C(21)	116,2 (8)	N(2)–C(18)–C(19)	123,9 (7)
N(1)–C(1)–C(2)	111,8 (6)	N(2)–C(18)–C(23)	121,3 (7)
N(1)–C(1)–C(17)	128,4 (6)	C(19)–C(18)–C(23)	114,9 (7)
C(2)–C(1)–C(17)	119,8 (6)	N(3)–C(19)–C(18)	120,7 (7)
C(1)–C(2)–C(3)	115,8 (6)	N(3)–C(19)–C(20)	114,6 (8)
C(2)–C(3)–C(4)	116,1 (7)	C(18)–C(19)–C(20)	124,8 (7)
C(3)–C(4)–C(5)	114,1 (7)	C(19)–C(20)–C(21)	114,6 (8)
C(4)–C(5)–C(6)	119,2 (8)	N(4)–C(21)–C(20)	115,8 (8)
C(5)–C(6)–C(7)	116,1 (8)	N(4)–C(21)–C(22)	120,2 (9)
C(6)–C(7)–C(8)	117,1 (7)	C(20)–C(21)–C(22)	124,0 (9)
C(7)–C(8)–C(9)	116,7 (8)	C(21)–C(22)–C(23)	119,6 (8)
C(8)–C(9)–C(10)	134,1 (8)	C(18)–C(23)–C(22)	122,2 (7)
C(9)–C(10)–C(11)	133,0 (9)		

Table 4. Constitution et orientation des fragments moléculaires «plans» caractéristiques de la conformation du macrocycle

Atomes inclus dans un fragment «plan»	Angle (°) entre ce fragment et le plan moyen du macrocycle
N(1), C(1), C(2), C(17)	78
C(2) à C(5)	89
C(4) à C(8)	31
C(8) à C(11)	89
C(11) à C(15)	30
C(14) à C(1)	41

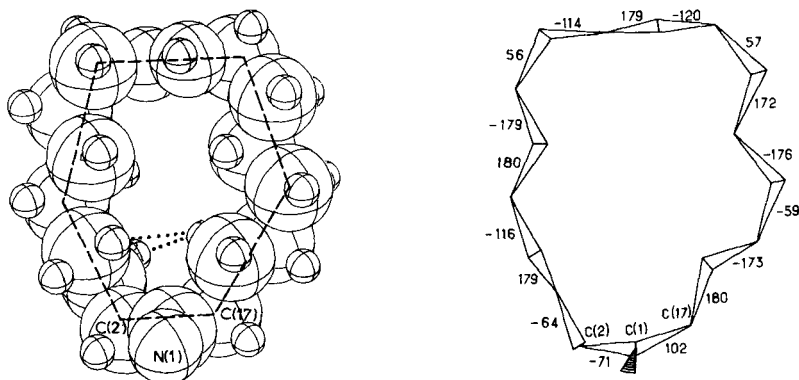


Fig. 3. *Vue perpendiculaire au plan du macrocycle illustrant sa forme hexagonale.* Le rayon des sphères est égal au rayon covalent des atomes correspondants. Les contacts transannulaires H...H les plus courts sont mis en évidence par des traits pointillés. Les angles de torsion endocycliques sont reportés sur le schéma de droite.

ces interactions stériques contribue certainement aux désordres partiels mentionnés ci-dessus.

Le macrocycle peut, comme dans le cas du dérivé *cis*, être décomposé en un ensemble de fragments moléculaires comprenant plusieurs atomes «coplanaires». Le *Tableau 4* rend compte de l'orientation de ces fragments plans par rapport au plan moyen du macrocycle. Selon le symbolisme présenté dans le précédent mémoire [1], la conformation du macrocycle de la DNPHTC sera notée en abrégé par [23*434*4*]. Comme le montre la *Figure 3*, nous nous trouvons en présence

Tableau 5. *Angles de torsion endocycliques de la trans-civettone et de sa dinitrophénylhydrazone*

Liaison	A [°]	B [°]	C [°]
C(1)–C(2)	– 71	– 72	– 73
C(2)–C(3)	– 64	– 63	– 65
C(3)–C(4)	179	178	179
C(4)–C(5)	– 116	– 100	– 96
C(5)–C(6)	180	177	179
C(6)–C(7)	– 179	167	168
C(7)–C(8)	56	61	61
C(8)–C(9)	– 114	– 128	– 127
C(9)–C(10)	179	– 176	– 177
C(10)–C(11)	– 120	– 118	– 120
C(11)–C(12)	57	59	58
C(12)–C(13)	172	175	175
C(13)–C(14)	– 176	– 172	– 174
C(14)–C(15)	– 59	– 59	– 64
C(15)–C(16)	– 173	– 174	– 176
C(16)–C(17)	180	170	– 179
C(17)–C(1)	102	110	109

A) Conformation observée par diffraction des rayons X.

B) Conformation optimisée en présence du substituant.

C) Conformation optimisée du macrocycle cétonique seul.

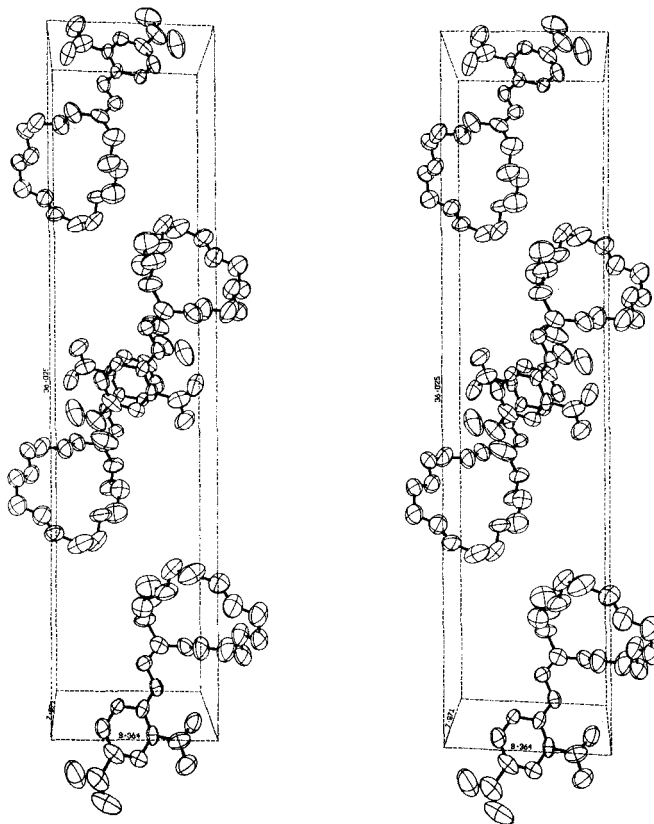


Fig. 4. Vue stéréoscopique du contenu de la maille élémentaire

d'un macrocycle «hexagonal» alors que le cycle de l'isomère *cis* est caractérisé par une forme pentagonale [1]. L'élargissement du macrocycle dû à sa forme hexagonale a pour conséquence une minimisation des contacts H...H transannulaires. Seules deux interactions répulsives, représentées par des lignes pointillées sur la *Figure 3*, sont à relever: H 2 (C 16)...H 1 (C 3)= 2,32 Å; H 2 (C 16)...H 2 (C 4)= 2,73 Å.

Une conformation d'énergie minimale a été calculée par les méthodes de la mécanique moléculaire pour le dérivé DNPHTC et la cétone correspondante. L'approche générale a été décrite dans [1]. La géométrie initiale de chaque molécule a été empruntée à la structure observée du dérivé. Les angles de torsion endocycliques relatifs aux structures observées et calculées sont reportés dans le *Tableau 5*. Il ressort de ces calculs que la présence du substituant n'intervient pas de manière déterminante sur la conformation générale du macrocycle. Les quelques différences notables entre la structure cristalline et celle optimisée en présence du substituant se manifestent essentiellement par le rétablissement des longueurs de liaison et des angles de valence à des valeurs uniformes lors de l'optimisation. La géométrie

du groupe DNPH est en tous points comparable à celle observée sur les deux formes du dérivé DNPHCC [1]. La liaison hydrogène intramoléculaire est ici caractérisée par la géométrie suivante: $N(2) \dots O(1) = 2,65$; $O(1) \dots H(N2) = 1,93 \text{ \AA}$; $O(1) \dots H(N2) \dots N(2) = 127,6^\circ$.

L'empilement moléculaire de la DNPHTC (représenté sur la Fig. 4) est comparable à celui observé pour les dérivés *cis*. Les molécules s'arrangent par paires en disposant leur groupement aromatique de part et d'autre d'un centre de symétrie. Le glissement de l'une vers l'autre est bloqué par un contact *van der Waals* $O(4) \dots H1(C16)$ de $2,65 \text{ \AA}$. L'écartement des groupes aromatiques appartenant aux deux molécules de la paire est de $3,48 \text{ \AA}$. Cette disposition particulière éloigne les groupements macrocycliques des centres de symétrie pour former, le long de l'axe z, une alternance de noyaux aromatiques et de macrocycles. Ce type d'empilement minimise donc les interactions entre groupes de nature différente.

Comparaison conformationnelle des isomères cis et trans de la civettone. Les molécules macrocycliques capables d'adopter une conformation dite de «libre contrainte» (*Baeyer, Pitzer*) doivent comporter, outre l'ensemble des liaisons *anti* («*all trans*»), un minimum de liaisons *décalées* ($\tau = \pm 60^\circ$) [4] [5]. Ce type de conformation n'est possible que pour les molécules cycliques paires, alors que celles à nombre impair de chaînons devront admettre un minimum de liaisons *syn-* et/ou *anticlinales*⁴). Dans le cas des dérivés de la civettone, la répartition des liaisons suivant leur conformation partielle est la suivante (en excluant la double liaison $C(9)=C(10)$):

Conformation partielle	Nombre de liaisons de même type		
	DNPHCC- α	DNPHCC- β	DNPHTC
Antipériplanaire	7	8	7
Synclinale	6	6	5
Anticlinale	3	2	4

Les fragments moléculaires rigides cétoniques et oléfiniques n'ont pas une extension spatiale suffisante pour avoir leurs extrémités reliées par deux chaînes *transoïdes* (configuration préférentielle) dans un cycle de forme globale quadrangulaire, ce qui impliquerait de fortes interactions répulsives transannulaires. La conformation de moindre énergie pour une chaîne de sept atomes sera donc composée d'au moins deux fragments non coplanaires. Dans le cas le plus favorable cette chaîne devra comprendre une liaison de type *synclinal*: disposition bien observée dans les trois cycles pour la chaîne $C(11) \dots C(17)$, alors que la conformation de la chaîne opposée diffère d'un isomère à l'autre. La chaîne *transoïde* $C(2) \dots C(7)$ caractéristique de l'un des «Côtés» du macrocycle des dérivés *cis* est formée, dans le cas de l'isomère *trans*, de deux fragments plans englobant également l'atome $C(8)$. Les atomes $C(2)$ et $C(8)$ occupent donc deux «sommets» non adjacents du polygone à six «côtés»⁵).

⁴) La dénomination des conformations partielles se réfère à la nomenclature de *Klyne & Prelog* [6].

⁵) Les termes «sommets» et «côtés» d'un macrocycle sont pris dans le sens proposé par *Dale* [7].

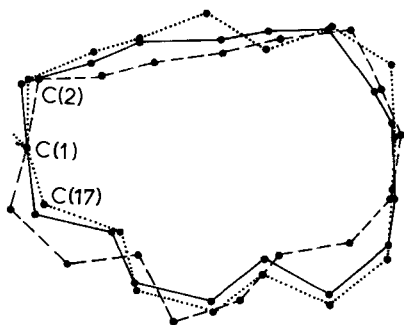


Fig. 5. Superposition des projections des trois stéréoisomères de la civettone sur le plan moyen de leur macrocycle (DNPCC- α en traits interrompus, DNPCC- β en traits continus et DNPHTC en traits pointillés). La superposition fait coïncider les droites passant par C(1) et le milieu de la liaison oléfinique.

La distance interatomique C(8)...C(11) observée dans les structures de l'isomère *cis* est de 3,07 Å alors que pour la forme *trans*, elle est de 3,87 Å. Cette différence joue un rôle essentiel dans la comparaison qualitative des deux types de conformations. Cette distance étant plus faible pour l'isomère *cis*, les contraintes transannulaires deviendraient prohibitives si C(8) occupait un des sommets du polygone. Cette position est alors occupée par C(7) qui se trouve suffisamment éloigné de C(11) (4,4 Å). D'autre part la torsion de la liaison C(7),C(8) (conformation *décalée*) impose à la liaison C(6),C(7) une orientation favorisant sa participation à une chaîne *transoïde* unique liant C(7) à C(2). Dans le cas de l'isomère *trans*, C(8) est suffisamment éloigné de C(11) pour que ces deux atomes occupent deux «sommets» adjacents de l'hexagone. Cependant, l'interaction répulsive du groupement oléfinique sur la liaison C(6),C(7), préservant une conformation *décalée* autour de C(7),C(8), impose au fragment C(6),C(7),C(8) une orientation défavorable à son incorporation dans une chaîne *transoïde* C(8)...C(2) unique. Une dislocation se manifeste donc dans la suite des atomes, par la présence d'une conformation anticlinale autour de la liaison C(4),C(5), l'atome C(5) occupant maintenant un des «sommets» du polygone.

Les différences spécifiques entre les deux isomères paraissent donc être essentiellement une conséquence de la configuration et de l'extension spatiale du fragment oléfinique. Les dimensions moléculaires du macrocycle des trois formes observées sont très proches les unes des autres comme le montre la Figure 5, ce qui explique la possibilité d'obtention de cristaux mixtes entre composés non substitués.

La liste des facteurs de structure et facteurs de température anisotropes est à disposition auprès des auteurs.

Nous exprimons notre reconnaissance à la maison *Firmenich S.A.* pour la fourniture des échantillons. Nous remercions également M. R. *Chappaz* des laboratoires *Firmenich* pour la purification de la *trans*-civettone et la synthèse de son dérivé.

RÉFÉRENCE

- [1] G. *Bernardinelli* & R. *Gerdil*, *Helv. Chim. Acta* 65, 558 (1982).
- [2] M. *Stoll*, *Helv. Chim. Acta* 30, 1401 (1947).
- [3] J. M. *Stewart*, X-Ray System, Version of 1976. Technical Report TR-446 of the Computer Science Center, Univ. of Maryland, U.S.A.
- [4] J. *Dale*, *J. Chem. Soc.* 1963, 93.
- [5] J. *Dale*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 5, 1000 (1966).
- [6] W. *Klyne* & V. *Prelog*, *Experientia* 16, 521 (1966).
- [7] J. *Dale*, *Acta Chem. Scand.* 27, 1115 (1973).