

## Structure Cristalline et Moléculaire de la *cis*-Oxa-1 Triméthyl-7,7,10 Décaline Dione-2,5

PAR R. ROQUES ET N. CHEZEAU

Laboratoire de Physique Générale de l'Université d'Abidjan, Côte d'Ivoire

E. GUY

Laboratoire de Chimie Organique de l'Université d'Abidjan, Côte d'Ivoire

ET J. LAPASSET

Laboratoire de Physique Générale de l'Université d'Abidjan, Côte d'Ivoire

(Reçu le 13 octobre 1975, accepté le 1 décembre 1975)

The crystal structure of *cis*-1-oxa-7,7,10-trimethyldecaline-2,5-dione has been determined from three-dimensional data collected with Cu  $K\alpha$  radiation. The crystals are monoclinic, space group  $P2_1/c$ , with lattice constants:  $a = 13.20$ ,  $b = 9.23$ ,  $c = 11.05$  Å,  $\beta = 121.6^\circ$ . The structure was solved by the symbolic addition procedure for phase determination in a centrosymmetric space group. Refinement was carried out by the full-matrix least-squares method for 2191 observed reflexions. The final  $R$  value is 0.060. In the crystalline state, the molecule shows the conformation I (steroid), which is *a priori* the most stable conformation. However, the free molecule (in dilute solution) is encountered in the other possible conformation II (non-steroid), *a priori* the less stable form.

### Introduction

L'étude des spectres RMN de la *cis*-oxa-1 méthyl-10 décalinedione-2,5 (oxo-5 triméthyl-4a,7,7 octahydrocoumarine-*cis*)\* a permis de montrer (Guy & Winternitz, 1969) que cette lactone qui, bien que pouvant se présenter sous les deux formes I et II appelées respectivement 'stéroïde' et 'non stéroïde' (Fig. 1), existe essen-

tiellement sous la forme 'stéroïde' (méthyle axial par rapport au cycle *B*).

Afin d'étudier les modifications de conformation du squelette de la molécule en fonction des substituants, nous avons préparé (Guy, 1974) l'homologue *gem*-diméthylé en 7: la *cis*-oxa-1 triméthyl-7,7,10 décaline dione-2,5 (oxo-5 triméthyl-4a,7,7 octahydrocoumarine-*cis*)\*. Le remplacement de l'hydrogène axial en 7 par le méthyle doit introduire une forte interaction 1,3 diaxiale avec la liaison C-O en 9 susceptible de déplacer l'équilibre en faveur de la conformation 'non stéroïde' (Fig. 2).

Pour étudier cette conformation, nous avons entrepris deux études parallèles: détermination de la structure cristalline par rayons X et étude par spectroscopie RMN.

### Partie expérimentale

Les cristaux appartiennent au système monoclinique. Les paramètres de la maille ont été obtenus à partir de clichés de Weissenberg et de précession. Les mesures d'intensité diffractées ont été effectuées sur un diffractomètre Siemens en utilisant le rayonnement Cu  $K\alpha$ . La  $\frac{1}{2}$  sphère de réflexion ayant été explorée, nous avons pris la valeur moyenne des intensités lorsque plusieurs réflexions non indépendantes avaient été mesurées.

Les données cristallographiques figurent dans le Tableau I. Etant donné les faibles valeurs du coefficient d'absorption linéaire  $\mu = 32$  cm $^{-1}$ , et les dimensions du cristal, nous n'avons pas jugé utile d'effectuer une correction d'absorption.

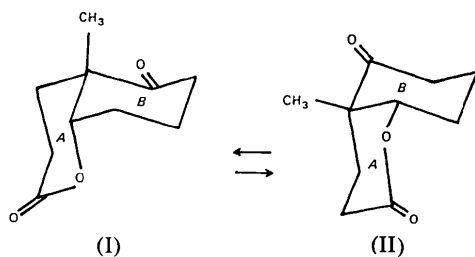


Fig. 1. Formes stéroïde (I) et non stéroïde (II) de la *cis*-oxa-1 méthyl-10 décaline dione-2,5.

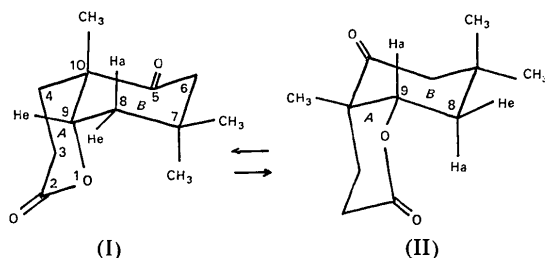


Fig. 2. Formes stéroïde (I) et non stéroïde (II) de la *cis*-oxa-1 triméthyl-7,7,10 décaline dione-2,5.

\* Nomenclature selon *Chem. Abs.*

Tableau 1. *Données cristallographiques*

Formule brute: C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	Masse moléculaire: 210
Groupe spatial P2 <sub>1</sub> /c d'après les extinctions systématiques	
a = 13,20 ± 0,05 Å	V = 1389 Å <sup>3</sup>
b = 9,23 ± 0,05	Z = 4
c = 11,05 ± 0,05	F <sub>000</sub> = 456
β = 121,6° ± 0,5°	

Coefficient d'absorption linéaire: μ = 32 cm<sup>-1</sup>

2191 réflexions indépendantes ont été mesurées au total.

### Détermination de la structure

Nous avons d'abord déterminé le facteur d'échelle et le facteur d'agitation thermique global B = 3,2 par la méthode de Wilson.

Nous avons appliqué ensuite le processus d'addition symbolique pour les groupes centrés (Karle & Karle, 1966) à l'aide du système de programmes LSAM dus à Germain, Main & Woolfson (1970). Les signes des réflexions de l'ensemble de départ sont indiqués dans le Tableau 2. Cet ensemble a permis, par le processus d'addition symbolique, d'obtenir les signes de 250 réflexions correspondant aux facteurs normalisés E les plus forts.

Tableau 2. *Phases de départ (exprimées en degrés)*

h	k	l	E	φ	
5	4	$\bar{3}$	3,07	0	} Phases fixant l'origine
2	3	$\bar{7}$	3,59	0	
11	2	$\bar{6}$	3,59	0	
4	7	$\bar{2}$	3,43	0	
11	1	$\bar{7}$	3,62	0	
4	8	$\bar{1}$	3,19	0	

La synthèse de Fourier, effectuée avec les valeurs E de ces 250 réflexions affectées de leur signe respectif, a révélé les positions des 15 atomes de la molécule de poids supérieur ou égal à celui du carbone.

Tableau 3. *Paramètres de positions et d'agitation thermique (multipliés par 10<sup>4</sup>) de la cis-oxa-1 triméthyl-7,7,10 décaline dione-2,5*

Les écarts types portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses. Le facteur d'agitation thermique T est égal à:  $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$  pour les atomes de carbone et d'oxygène.

	x	y	z	β <sub>11</sub>	β <sub>22</sub>	β <sub>33</sub>	β <sub>12</sub>	β <sub>13</sub>	β <sub>23</sub>
O(1)	8203 (1)	4240 (2)	3566 (1)	101 (1)	114 (2)	128 (2)	-13 (1)	83 (1)	-27 (2)
C(2)	8083 (2)	2808 (2)	3617 (2)	65 (2)	114 (3)	84 (2)	0 (2)	29 (2)	-27 (2)
C(3)	7216 (2)	2204 (2)	3975 (2)	73 (2)	90 (3)	132 (3)	-4 (2)	46 (2)	-10 (2)
C(4)	6732 (2)	3255 (2)	4618 (2)	69 (2)	90 (2)	127 (3)	-10 (2)	54 (2)	-6 (2)
C(5)	6238 (2)	5821 (2)	4798 (2)	69 (2)	92 (2)	119 (3)	7 (2)	54 (2)	11 (2)
C(6)	7193 (2)	6167 (2)	6306 (2)	80 (2)	105 (3)	106 (2)	3 (2)	60 (2)	-8 (2)
C(7)	8358 (2)	6682 (2)	6427 (2)	73 (2)	87 (2)	93 (2)	-4 (2)	46 (2)	-10 (2)
C(8)	8717 (2)	5549 (2)	5702 (2)	60 (2)	88 (2)	104 (2)	-7 (2)	46 (2)	-11 (2)
C(9)	7747 (2)	5268 (2)	4174 (2)	77 (2)	80 (2)	90 (2)	0 (2)	52 (2)	-2 (2)
C(10)	6556 (2)	4771 (2)	3967 (2)	57 (2)	94 (2)	88 (2)	5 (2)	31 (2)	-2 (2)
O(12)	8643 (1)	2033 (2)	3296 (2)	101 (2)	157 (3)	165 (3)	5 (2)	76 (2)	-56 (2)
O(15)	5253 (1)	6354 (2)	4552 (2)	74 (2)	170 (3)	164 (2)	39 (2)	58 (2)	12 (2)
C(17)	9349 (2)	6775 (3)	7994 (2)	95 (2)	144 (3)	102 (3)	-9 (2)	45 (2)	-31 (2)
C(27)	8173 (2)	8177 (2)	5742 (2)	118 (2)	85 (3)	142 (3)	-4 (2)	76 (2)	-6 (2)
C(20)	5582 (2)	4779 (3)	2389 (2)	83 (2)	164 (4)	108 (3)	19 (2)	21 (2)	-10 (3)

L'affinement des paramètres de position, et d'agitation thermique, a été effectué par la méthode des moindres carrés à matrice complète. L'expression minimisée était  $S = \sum(F_o - F_c)^2$ . Les facteurs de diffusion atomiques des atomes de carbone et d'oxygène sont ceux de Doyle & Turner (1968). Le programme utilisé est celui de Busing, Martin & Levy (1962).

Les atomes d'hydrogène ont été localisés par série différence. Pour les méthyles, seuls les hydrogènes H(172), H(201), H(202), H(271) et H(273) ont pu être placés avec suffisamment de précision; les quatre autres hydrogènes ont été placés par le calcul en fonction des positions des carbones auxquels ils sont liés et des hydrogènes déjà placés.

L'affinement a été effectué en prenant une agitation thermique anisotrope pour les atomes de carbone et d'oxygène. Les agitations thermiques des hydrogènes ont été prises isotropes et égales à l'agitation thermique moyenne des carbones auxquels ils sont liés. Les facteurs de diffusion de l'hydrogène sont ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965).\*

Nous avons obtenu un R final de 0,06 en tenant compte des extinctions fortuites et R = 0,059 en les excluant [ $R = (\sum|KF_o - F_c|) / \sum|KF_o|$ ].

### Résultats

Le Tableau 3 donne les valeurs des paramètres de position et d'agitation thermique des atomes de la molécule de base, ainsi que les écarts-type correspondants. Les distances interatomiques et les angles de valence sont indiqués sur les Figs. 3 et 4. Les valeurs maximum des

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31538: 14 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 3 (suite)

Atomes d'hydrogène. L'agitation thermique est prise isotrope:  
 $T = \exp(-BS^2)$ .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(31)	7646	1328	4702	3,94
H(32)	6498	1764	3040	3,94
H(41)	7357	3299	5740	3,60
H(42)	5915	2842	4431	3,60
H(61)	7383	5210	6940	3,56
H(62)	6880	7040	6662	3,56
H(81)	8871	4540	6245	3,17
H(82)	9433	5894	5691	3,17
H(91)	7565	6389	3587	3,11
H(171)	9076	7561	8478	4,60
H(172)	9488	5724	8469	4,60
H(173)	10070	7200	8048	4,60
H(201)	5822	4043	1828	5,19
H(202)	5561	5860	2024	5,19
H(203)	4850	4516	2308	5,19
H(271)	8938	8528	5828	4,48
H(272)	7866	8978	6247	4,48
H(273)	7558	8173	4700	4,48

écarts-type sur les distances interatomiques et les angles de valence sont respectivement de  $10^{-2}$  Å et de  $0,6^\circ$ . La Fig. 5 donne la projection orthogonale de la structure sur le plan *ab*. Les équations des plans moyens importants et les distances à ces plans sont portées dans le Tableau 4.

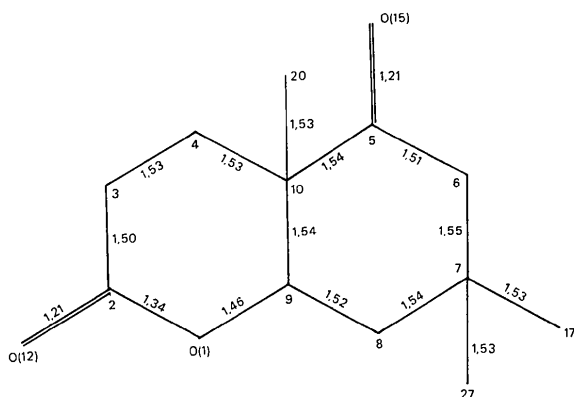


Fig. 3. Distances interatomiques (exprimées en Å).

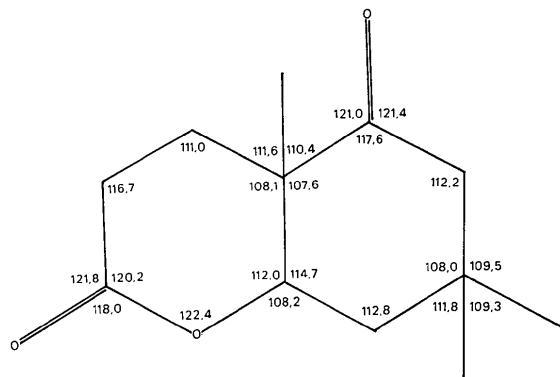


Fig. 4. Angles de valence (exprimés en degrés décimaux).

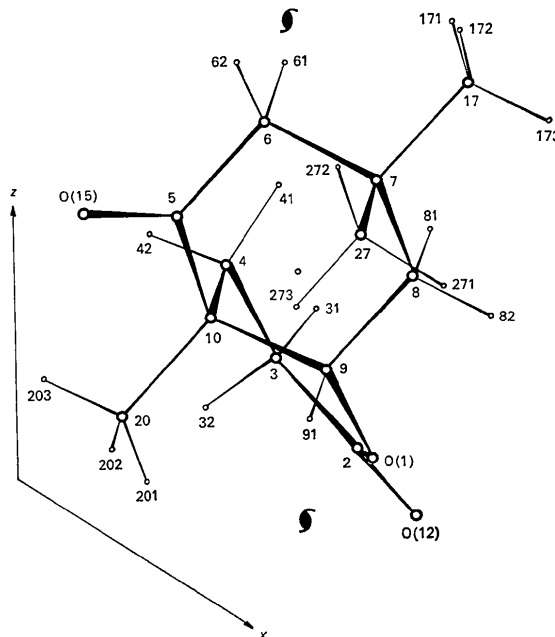
Fig. 5. Projection de la molécule de la *cis*-oxa-1 triméthyl-7,7,10 décaline dione-2,5 sur le plan *ac* parallèlement à *b*.

Tableau 4. Plans moyens importants et distances, exprimées en Å, des atomes à ces plans

L'espace est rapporté à trois axes orthonormés *Oz* dirigé suivant *c*, *Oy* suivant *b* et *Ox* suivant *a*\*

	Plan I	Plan II	Plan III	Plan IV
O(1)	-0,04†			
C(2)	0,07†			
C(3)	-0,06†			
C(4)	0,03†			
C(5)		-0,01†	0,00†	
C(6)		0,01†	0,00†	
C(7)		0,69		
C(8)		-0,01†		0,00†
C(9)	0,05	0,01†		0,00†
C(10)	-0,62	-0,61	0,00†	
C(11)				
O(12)	0,20			
O(15)		0,42	0,00	
C(17)				
C(20)				
C(27)				
H(81)				-0,02
H(91)				0,00†

† Atomes dont les coordonnées ont servi au calcul du plan moyen.

Equations des plans

$$\text{I } 0,7974X - 0,0978Y + 0,5955Z - 5,9758 = 0$$

$$\text{II } 0,0127X + 0,9579Y - 0,2868Z - 4,9687 = 0$$

$$\text{III } 0,2994X + 0,7707Y - 0,5625Z - 5,6855 = 0$$

$$\text{IV } 0,6934X - 0,2107Y - 0,6891Z - 5,5287 = 0$$

Angle entre plans (I, II)  $-75^\circ$

Les résultats précédents montrent que, dans le cristal, la molécule possède une conformation 'non stéroïde'.

### Etude par spectroscopie RMN

Cette conformation II, si elle est vraiment la plus stable, devrait être aussi celle de la molécule libre. Pour le vérifier, nous avons procédé à l'étude du signal RMN du proton angulaire en 9 H(91) de cette molécule en solution diluée.

Ce signal doit apparaître sous la forme d'un triplet étroit (largeur 7–10 Hz) dans la conformation 'stéroïde' [couplage du proton équatorial H(91) avec les protons axial et équatorial en 8: H(81) et H(82)], et sous la forme d'un large quartet (15–18 Hz) dans la conformation 'non stéroïde' [couplage du proton axial H(91) avec les protons H(81) et H(82)].

Dans le spectre de notre produit (solvant  $\text{CDCl}_3$ ), le signal du proton angulaire H(91) apparaît à 4,58 p.p.m. sous la forme d'un triplet parfaitement résolu (Fig. 6) (constante de couplage = 5 Hz); ce proton possède donc une orientation équatoriale par rapport au cycle B, ce qui entraînerait pour la molécule la conformation 'stéroïde'. Le signal du proton H(91) apparaît sous la même forme (constante de couplage 5 Hz) dans le spectre pris dans le  $\text{DMSd}_6 + \text{D}_2\text{O}$ ; la conformation de ce produit est donc indépendante de la polarité du solvant.

### Conclusion

Nous sommes donc en présence du résultat suivant: le produit étudié existerait sous deux conformations différentes suivant qu'il est à l'état cristallisé (non stéroïde) ou en solution (stéroïde). Paradoxalement, c'est donc la molécule 'libre' qui présente la conformation moléculaire, jugée *a priori* la moins stable.

Nous remercions M le Professeur Gay, Directeur du Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline de l'Université de Bordeaux I, les membres de son Laboratoire et en particulier M le Dr Hauw, pour les mesures d'intensité diffractées. Nous remercions le Service de la Spectroscopie RMN de l'Université des

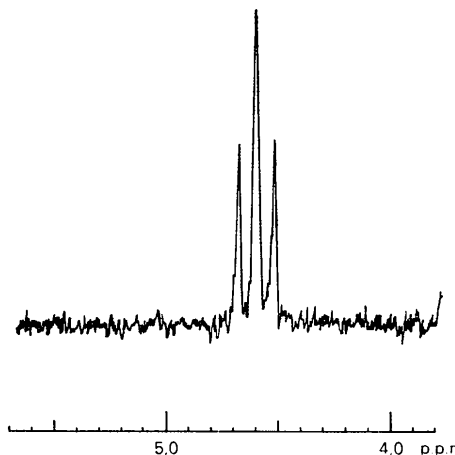


Fig. 6. Signal du proton H(91) en RMN solvant:  $\text{CDCl}_3$  (60MHz).

Sciences et Techniques du Languedoc pour les spectres RMN. Nous remercions la Direction de l'Office Central de Mécánographie (Abidjan) qui nous a permis d'effectuer les calculs sur ses ordinateurs IBM 370-145.

### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–280.
- GUY, E. (1974). Thèse d'Etat, enregistrement au CNRS n° T10001, 4–6.
- GUY, E. & WINTERNITZ, F. (1969). *Ann. Chim.* **4**, 57–65.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849–859.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.