

Structure d'un Epoxyde du Tricyclo[7.6.0.0^{2,8}]pentadécène-7 OI-1

PAR A. COURTOIS, J. REYMANN ET J. PROTAS

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, ERA au CNRS n° 162, Université de Nancy I, Case Officielle 140, 54037 Nancy CEDEX, France

ET B. LOUBINOX ET P. CAUBÈRE

Laboratoire de Chimie Organique I, ERA au CNRS n° 476, Université de Nancy I, Case Officielle 140, 54037 Nancy CEDEX, France

(Reçu le 27 février 1979, accepté le 6 juillet 1979)

Abstract. C₁₅H₂₄O₂, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 10.43$ (1), $b = 10.19$ (1), $c = 13.17$ (1) Å, $\beta = 104.9$ (1)°, $Z = 4$, $d_c = 1.16$ Mg m⁻³. The crystal structure has been determined by *MULTAN* 74. A least-squares refinement with anisotropic temperature factors yielded a final R value of 0.069 with 1805 reflexions. The hydroxy and epoxy groups are *cis*.

Introduction. L'action de l'acide *p*-nitroperbenzoïque sur les alcools éthyléniques (I) (Fig. 1) conduit à un mélange de deux époxydes isomères (II) et (III) (Fig. 1). La stéréochimie de ces époxydes joue un rôle déterminant sur leur réactivité chimique. Ainsi en présence d'éthérate de trifluorure de bore, l'un conduit au furanne (IV) (Fig. 1) tandis que le second conduit principalement à un triol (Chanot, 1974). Il est difficile d'établir avec certitude la stéréochimie des époxydes (II) et (III) à l'aide des méthodes spectroscopiques habituelles. Afin de résoudre ce problème sans ambiguïté, nous avons déterminé la structure cristalline de l'époxyde ($n = 4$) conduisant au triol.

Le cristal utilisé était un parallélépipède de $0,5 \times 0,5 \times 0,7$ mm. 1925 réflexions indépendantes ont été mesurées dans le domaine $3,5 < \theta < 57^\circ$ à l'aide d'un

diffractomètre automatique CAD-3 Nonius [longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre filtrée par du nickel, balayage $\theta/2\theta$ dans le domaine $(1 + 0,7 \operatorname{tg} \theta)^\circ$ pour chaque réflexion]. Les intensités ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et polarisation; l'absorption a été négligée ($\mu r \simeq 0,4$).

La structure cristalline a été résolue par application de la chaîne *MULTAN* 74 (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974) et synthèses de Fourier différences pour les atomes d'hydrogène. L'affinement (Busing, Martin & Levy, 1962), avec pondération $w = 1$ pour chacune des 1805 réflexions telles que $\sigma(I) < I$, conduit à la valeur finale $R = 0,069$.* Les Tableaux 1 et

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34592: 19 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires et agitation thermique équivalente des atomes d'oxygène et de carbone

Les écarts types figurent entre parenthèses.

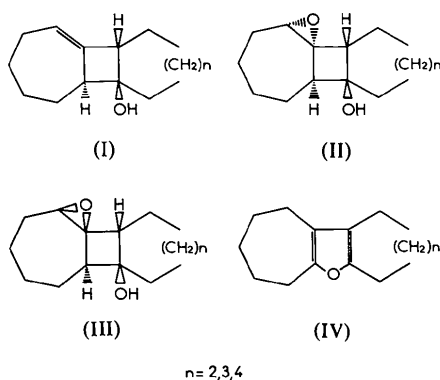


Fig. 1. Alcools éthyléniques (I), époxyalcools (II, III) et furannes (IV).

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
O(1)	1,0001 (2)	0,4748 (2)	1,1591 (2)	4,48
O(2)	0,8210 (2)	0,6242 (2)	0,9500 (2)	4,94
C(1)	1,0092 (3)	0,6127 (3)	1,1790 (2)	3,72
C(2)	0,8662 (3)	0,6693 (3)	1,1481 (2)	3,94
C(3)	0,7466 (3)	0,5892 (4)	1,1536 (3)	5,01
C(4)	0,6187 (4)	0,6675 (4)	1,1130 (3)	6,01
C(5)	0,5797 (4)	0,6995 (5)	0,9965 (3)	6,01
C(6)	0,6603 (3)	0,8050 (4)	0,9561 (3)	5,52
C(7)	0,7971 (3)	0,7662 (3)	0,9526 (2)	4,62
C(8)	0,8882 (3)	0,7011 (3)	1,0422 (2)	3,71
C(9)	1,0356 (3)	0,6890 (3)	1,0819 (2)	3,68
C(10)	1,1075 (3)	0,8225 (3)	1,1035 (2)	4,32
C(11)	1,2578 (3)	0,8182 (4)	1,1263 (3)	5,13
C(12)	1,3320 (4)	0,7617 (3)	1,2318 (3)	5,10
C(13)	1,3141 (3)	0,6144 (3)	1,2454 (3)	5,18
C(14)	1,2262 (4)	0,5800 (4)	1,3170 (3)	5,30
C(15)	1,0886 (3)	0,6403 (3)	1,2889 (2)	4,38

0567-7408/79/112774-02\$01.00

© 1979 International Union of Crystallography

Tableau 2. Atomes d'hydrogène: coordonnées fractionnaires affinées (écarts types entre parenthèses) et facteurs d'agitation thermique (B des atomes porteurs)

	x	y	z	B_i (Å ²)
H(O1)	1,058 (3)	0,448 (4)	1,133 (3)	4,02
H(C2)	0,866 (3)	0,757 (3)	1,197 (2)	3,61
H(C3)	0,747 (3)	0,514 (3)	1,102 (3)	4,17
H'(C3)	0,753 (3)	0,560 (3)	1,230 (3)	4,17
H(C4)	0,549 (4)	0,609 (4)	1,134 (3)	5,91
H'(C4)	0,630 (4)	0,758 (4)	1,158 (3)	5,91
H(C5)	0,582 (4)	0,619 (4)	0,962 (3)	5,51
H'(C5)	0,497 (4)	0,731 (4)	0,987 (3)	5,51
H(C6)	0,618 (4)	0,835 (3)	0,882 (3)	5,35
H'(C6)	0,668 (3)	0,883 (4)	1,013 (3)	5,35
H(C7)	0,830 (4)	0,816 (3)	0,895 (3)	4,61
H(C9)	1,074 (3)	0,630 (3)	1,031 (2)	3,61
H(C10)	1,079 (3)	0,877 (3)	1,044 (3)	3,99
H'(C10)	1,075 (3)	0,875 (3)	1,161 (2)	3,99
H(C11)	1,276 (3)	0,769 (4)	1,067 (3)	5,17
H'(C11)	1,277 (3)	0,919 (4)	1,121 (3)	5,17
H(C12)	1,432 (4)	0,783 (3)	1,242 (3)	4,76
H'(C12)	1,297 (3)	0,811 (3)	1,291 (3)	4,76
H(C13)	1,274 (4)	0,567 (4)	1,176 (3)	4,86
H'(C13)	1,413 (4)	0,564 (3)	1,272 (3)	4,86
H(C14)	1,219 (4)	0,480 (4)	1,313 (3)	5,23
H'(C14)	1,266 (4)	0,604 (4)	1,391 (3)	5,23
H(C15)	1,035 (3)	0,601 (3)	1,337 (2)	4,08
H'(C15)	1,091 (3)	0,747 (4)	1,301 (2)	4,08

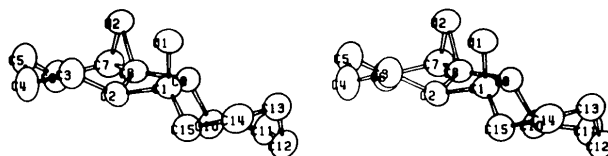


Fig. 3. Vue stéréoscopique de la molécule.

2 donnent les coordonnées fractionnaires et les coefficients d'agitation thermique des atomes de la molécule. La Fig. 2 résume les distances interatomiques et angles valentiels principaux.

Discussion. L'époxyde étudié présente l'oxygène de la fonction époxyde O(2) et celui de la fonction alcool O(1) en position relative *cis*. La Fig. 3 illustre la géométrie moléculaire à l'aide d'une vue stéréoscopique (Johnson, 1965). Le composé conduisant principalement au triol présente donc la géométrie (III) (Fig. 1). Le cycle à sept chaînons présente grossièrement une conformation chaise C(2)–C(3)–C(4)/C(2)–C(4)–C(5)–C(8)/C(5)–C(6)–C(7)–C(8), ce dernier plan n'étant qu'approché (0,2 Å). Le cycle à quatre chaînons est *gauche* [angle dièdre C(1)–C(2)–C(8)/C(1)–C(8)–C(9) = 156,0 (0,6)°]. Toutes les distances intermoléculaires sont supérieures aux sommes des rayons de van der Waals des atomes.

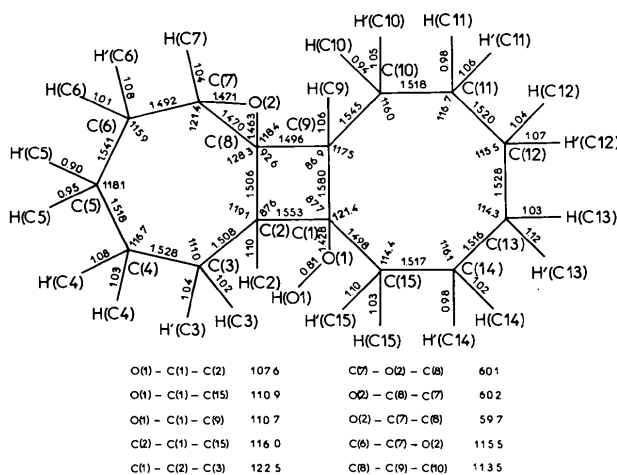


Fig. 2. Distances interatomiques (Å) et angles valentiels principaux (°). Les écarts types sont respectivement de 0,004 Å et 0,2° (0,04 Å pour les distances C–H).

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CHANOT, J. J. (1974). Thèse de spécialité, Nancy.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.