

ESTRUCTURA CRISTAL·LINA I MOLECULAR DE LA EXO-9-METANSULFONILOXI TRICICLO [3.3.2.0^{4,8}]DECA-2,7-DIONA

XAVIER SOLANS

Dep. Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona, Martí i Franqués s/n, 08028-Barcelona.

ELENA CARCELLER, M. LLUISA GARCÍA I FRANCESC SERRATOSA.

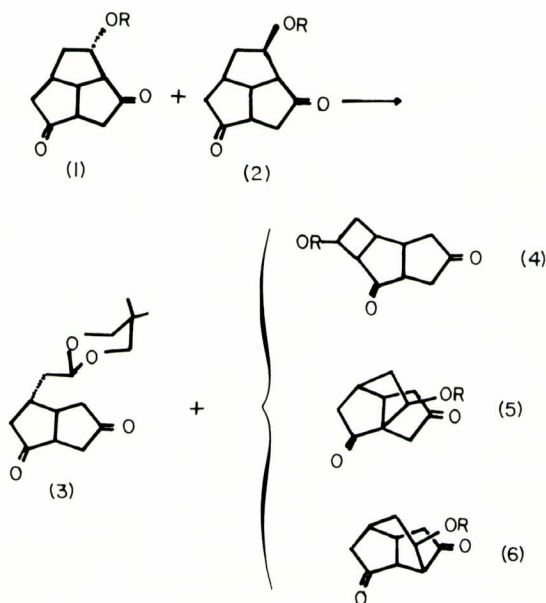
Dep. Química Orgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franqués s/n, 08028-Barcelona.

INTRODUCCIÓ

En una publicació prèvia (1) es va descriure la reacció d'una mescla de dos aldols [exo and endo 9-hidroxiltriciclo [5.2.1.0^{4,10}]decà-2,5-diona (1 i 2) durant deu dies com a resultat de la qual s'observa l'obtenció de la lactona (3) i la presència d'un tercer aldol (esquema 1), al qual es pot assignar qualsevol de les tres estructures (4,5 i 6). Per cromatografia sobre un gel de sílice del producte de la reacció abans descrit es va obtenir la metilació dels aldols, i l'aïllament de un tercer metànsulfonat. L'espectre de ¹³C NMR va conduir a considerar que aquest aldol tindria l'estructura (6). A fi de confirmar aquest resultat i per a determinar els valors que definèixen la geometria d'aquest compost s'ha resolt la seva estructura cristal·lina per difracció de raigs-X sobre un monocristall.

EXPERIMENTAL

Hom seleccionà un cristall de morfologia prismàtica (0.1x0.1x0.15mm) que va ésser montat en un difractor Philips PW-1100. Els paràmetres de la cel·la es van determinar amb 25 reflexos dins de l'interval (4 - 12°). Les intensitats es van mesurar amb radiació d'anticàtode de Mo monocromatitzat amb un cristall de grafit, es van mesurar amb la tècnica de ν -scan, amb una amplada per pic de 0.8° i una velocitat de 0.03° s⁻¹. Es van mesurar 1247 reflexos, dels quals 848 es van considerar com observats perquè complien la condició de $I \geq 2.5 \sigma(I)$. Tres reflexos es van mesurar cada dues hores per control de l'orientació i de la intensitat, i no foren observades variacions significatives. Es van realitzar les correccions de Lorentz i de polarització, però no la d'absorció.



Esquema 1.

L'estructura es va resoldre per mètodes directes, emprant el programa MULTAN84 (2) i es va afinar pel mètode de mínims quadrats (3), emprant la matriu completa. La funció minimitzada va ésser $w \| F_o | - | F_c ||^2$, on $w = (\sigma^2(F_o) + 0.0016 |F_o|^2)^{-1}$. Els factors de difusió atòmica i els de difracció anòmala es van pendre de les Taules de Cristal·lografia de raigs-X (4) i la posició dels àtoms d'hidrogen es va calcular, essent refinats amb un factor global de temperatura, emprant un model «riding». El valor final de R va ésser 0.051 ($wR = 0.052$) amb totes els reflexos considerats com observats. La síntesi de diferència final no mostra cap pic significatiu.

DISCUSIÓ

Una visió de la molècula es mostra a la figura 1, on s'especifica la numeració dels àtoms. Un llistat de les coordenades i les distàncies i angles d'enllaç es mostra en les taules 1 i 2. L'estructura presenta dues molècules no equivalents per cap operació de simetria del grup espacial, amb petites diferències entre una i altra. Els angles d'enllaç C(10)-C(5)-O(4) i C(8)-C(7)-C(6) de la molècula A són 4.3 i 4.5°, respectivament, més curts que els observats a la molècula B, mentre que C(11)-C(10)-C(5) és 4.1° més gran que l'observat a la molècula B.

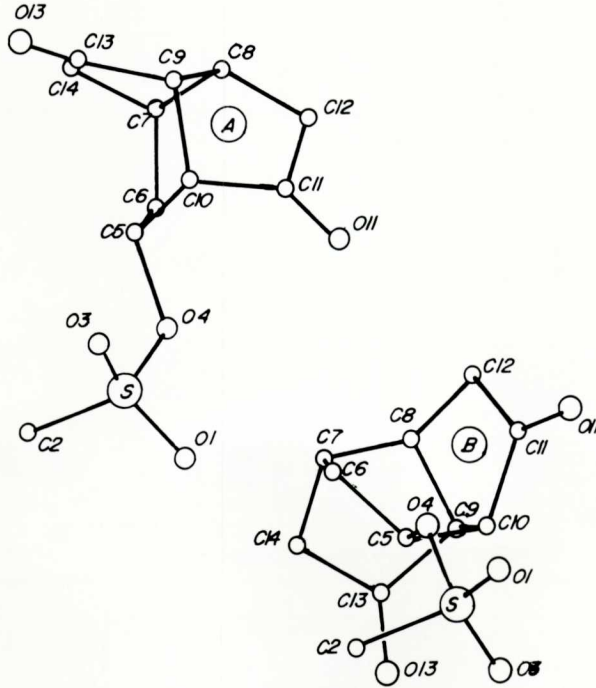


Figura 1.

Tabla 1. Coordenades atòmiques finals ($\times 10^4$) $B_{eq} = 8\pi^2/3U_{ij} A_i^* A_j$

	MOLECULA A				MOLECULA B			
	X/A	Y/B	Z/C	B_{EQ}	X/A	Y/B	Z/C	B_{EQ}
S	6410(4)	4066(5)	4324(4)	3.1(3)	1613(3)	4043(6)	2609(4)	3.7(3)
O(1)	6003(10)	3040(13)	3804(11)	7.1(10)	2163(9)	3975(16)	1883(9)	6.9(9)
C(2)	6148(10)	3918(17)	5526(12)	4.0(10)	2016(9)	3150(19)	3586(11)	2.9(10)
O(3)	7242(7)	4127(15)	4285(10)	6.4(8)	819(8)	3569(13)	2424(11)	7.0(10)
O(4)	6030(6)	5497(10)	3994(8)	3.1(7)	1616(6)	5620(12)	2931(8)	3.5(7)
C(5)	6482(10)	6854(17)	4167(11)	2.1(10)	940(10)	6183(18)	3473(14)	3.0(10)
C(6)	5839(10)	7952(20)	4190(12)	2.9(11)	1316(11)	7270(20)	4149(13)	3.6(11)
C(7)	6159(10)	9420(19)	4055(13)	3.0(11)	669(10)	8243(19)	4520(13)	2.6(9)
C(8)	6609(10)	9456(17)	3128(13)	2.8(10)	132(10)	8870(18)	3728(13)	2.6(9)
C(9)	7372(10)	8594(17)	3356(13)	2.8(11)	-331(9)	7563(17)	3407(11)	1.9(9)
C(10)	7011(10)	7090(19)	3329(12)	2.3(10)	287(10)	6839(19)	2807(12)	2.5(10)
O(11)	6368(10)	6184(14)	1890(10)	5.7(9)	1001(7)	7936(13)	1543(9)	4.0(7)
C(11)	6514(11)	7150(19)	2428(14)	2.8(12)	700(11)	8036(21)	2277(15)	2.9(11)
C(12)	6243(10)	8663(17)	2287(13)	3.0(10)	573(11)	9338(19)	2845(14)	3.9(11)
O(13)	8190(8)	8920(14)	4779(10)	4.5(8)	-504(12)	6794(21)	4335(14)	3.0(11)
C(13)	7552(14)	9075(22)	4373(15)	4.5(13)	-1011(7)	5867(13)	4447(9)	4.1(7)
C(14)	6796(11)	9791(19)	4762(13)	4.1(12)	33(10)	7408(17)	5081(13)	2.8(10)

Tabla 2. Distàncies i angles d'enllaç

		A	B
O(1)	—S	1.399(12)	1.402(13)
C(2)	—S	1.798(16)	1.760(15)
O(3)	—S	1.400(11)	1.428(11)
O(4)	—S	1.575(10)	1.572(11)
C(5)	—O(4)	1.517(17)	1.487(18)
C(6)	—C(5)	1.504(19)	1.544(20)
C(10)	—C(5)	1.521(19)	1.568(20)
C(7)	—C(6)	1.512(21)	1.530(20)
C(8)	—C(7)	1.538(21)	1.553(20)
C(14)	—C(7)	1.500(20)	1.565(20)
C(9)	—C(8)	1.551(19)	1.534(18)
C(12)	—C(8)	1.538(20)	1.542(21)
C(10)	—C(9)	1.557(20)	1.525(19)
C(13)	—C(9)	1.550(20)	1.548(22)
C(11)	—C(10)	1.523(21)	1.541(22)
C(11)	—O(11)	1.222(17)	1.177(19)
C(12)	—C(11)	1.524(20)	1.501(22)
O(13)	—C(13)	1.217(19)	1.240(19)
C(14)	—C(13)	1.553(22)	1.502(21)

			A	B
C(2)	-S	-O(1)	109.3(9)	108.5(8)
O(3)	-S	-O(1)	119.1(10)	118.2(9)
O(3)	-S	-O(2)	107.7(8)	109.7(9)
O(4)	-S	-C(1)	104.8(7)	105.2(8)
O(4)	-S	-O(2)	104.6(7)	103.4(8)
O(4)	-S	-C(3)	110.5(7)	110.8(7)
C(5)	-O(4)	-S	119.5(9)	120.0(10)
C(6)	-C(5)	-O(4)	103.9(12)	105.2(13)
C(10)	-C(5)	-O(4)	107.1(12)	111.0(4)
C(10)	-C(5)	-C(6)	110.1(13)	112.7(13)
C(7)	-C(6)	-C(5)	112.7(13)	109.8(14)
C(8)	-C(7)	-C(6)	108.1(14)	112.8(14)
C(14)	-C(7)	-C(6)	112.5(15)	111.3(14)
C(14)	-C(7)	-C(8)	102.7(13)	100.3(12)
C(9)	-C(8)	-C(7)	103.0(13)	100.9(12)
C(12)	-C(8)	-C(7)	117.9(14)	115.3(13)
C(12)	-C(8)	-C(9)	102.7(13)	103.8(13)
C(10)	-C(9)	-C(8)	99.4(12)	101.0(12)
C(13)	-C(9)	-C(8)	100.7(13)	103.3(13)
C(13)	-C(9)	-C(10)	111.4(13)	114.1(13)
C(9)	-C(10)	-C(5)	110.5(14)	108.3(13)
C(11)	-C(10)	-C(5)	110.7(13)	106.2(13)
O(11)	-C(10)	-C(9)	101.1(14)	105.0(13)
C(11)	-C(11)	-C(10)	127.2(16)	125.6(18)
C(12)	-C(11)	-C(10)	107.7(15)	106.1(15)
C(12)	-C(11)	-O(11)	125.0(16)	128.1(19)
C(11)	-C(12)	-C(8)	104.4(14)	106.2(15)
O(13)	-C(13)	-C(9)	124.4(16)	126.0(18)
C(14)	-C(13)	-C(9)	108.6(14)	107.8(15)
C(14)	-C(13)	-O(13)	127.0(16)	126.2(18)
C(13)	-C(14)	-C(7)	103.5(14)	103.8(15)

L'anella de sis membres té una conformació de cadira, amb un paràmetre d'assimetria C_s^7 igual a 20(1) i 26(1) per a les molècules A i B, respectivament. L'anella de cinc membres on pertany l'àtom C(12) té una conformació de sobre, mentre que l'anella on hi ha l'àtom C(7) té aquest sobre torsionat, amb paràmetres d'assimetria C_s^9 igual a 16(2) i 19(2), respectivament, mentre que l'angle de torsió C(9)-C(13)-C(14)-C(7) és igual a 12 i 15°, respectivament.

Les diferències entre l'estructura dels reactants i del producte resultant vénen motivades per la diferent forma d'enllaçar-se l'àtom C(5). En els reactants aquest àtom s'uneix al C(6), O(4) i C(12), mentre que en el producte resultant s'uneix als àtoms C(6), O(4) i C(10). Això produeix la variació típica de l'angle C-C-C des de 105° en l'anella de cinc del reactant a 111 i en l'anella de sis del producte resultant, això provoca que l'angle C(8)-C(9)-C(10) sigui més obert en el producte resultant i una variació global dels angles de torsió.

ABSTRACT

$C_{11}H_{14}O_5S$, $M = 258.29$, monoclínic, $a = 16.780(3)$, $b = 9.534(2)$, $c = 14.298(3)\text{Å}$, $\beta = 91.06(2)^\circ$, $V = 2287.0(8)\text{Å}^3$, $P2_1/n$, $D_x = 1.500\text{ g cm}^{-3}$, $Z = 8$, $F(000) = 1088$, $\lambda (\text{Mo } K_\alpha) = 0.71069\text{ Å}$, $\mu (\text{Mo } K_\alpha) = 290\text{ m}^{-1}$. 288 K.

The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares method to an R of 0.051 for 848 observed reflections. The molecule consists of a six-membered ring with a chair-form and two five membered rings with an envelope and a skew-envelope forms, respectively. The bonding scheme causes the ring deformation and the shortening of C-C-C bond angle to 100° in the five-membered ring.

REFERÈNCIES

- (1) CARCELLER, E., GARCÍA, M. LL., SERRATOSA, F., FONT-ALTABA, M., i SOLANS, X., (1987), *Tetrahedron*, 43, 2147
- (2) MAIN, P., FISKE, S.L., HULL, S.E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.P., i WOOLFSON, M.M., (1984) MULTAN. A system of computer programs for crystal structure determination from X-ray diffraction data. Univ. de York, Anglaterra i Univ. Louvain, Bèlgica
- (3) SHELDRIK, G.M., (1976). SHELX. A program for crystal structure determination. Univ. Cambridge, Anglaterra
- (4) International Tables for X-Ray Crystallography (1974), Vol. IV., Birmingham; Kynoch press, pp 99-100 i 149