

Fig. 3. Views of the azocine ring showing the nitrogen atom's lone pair of electrons in: (I) *N*-methyl, and (II) *N*-*t*-butyl dibenz[*c,f*]azocine.

The directions of the lone pair electrons for the two determined conformations are shown in Fig. 3. In the boat-chair conformation there is no indication of transannular interaction since the lone-pair electrons point away from the rest of the molecule, and the N(6)···C(12) and N(6)···H(12,2) distances are 3.344 and 3.19 Å, respectively. However, for the twist-boat conformation the lone-pair electrons point in towards the rest of the molecule, the N(6)···C(12) and N(6)···H(12,2) distances are 2.856 and 2.48 Å, and the C(12)–H(12,2)···N(6) angle is 101.1°. This may be

indicative of slight interaction across the azocine ring, and could account for the observed peripheral localization of electronic charge in the benzene rings. In other compounds where transannular interaction has been postulated, the N···C(=O) distances are much shorter: 1.993 Å across the 8-membered ring of clivorine (Birnbaum, 1972), and 2.555 and 2.581 Å across the 10-membered rings of protopine and cryptopine (Hall & Ahmed, 1968*a,b*).

Grateful acknowledgement is made to Drs R. N. Renaud and R. B. Layton for supplying the crystals, and to Mrs M. E. Pippy for assistance with the computations.

References

- BIRNBAUM, K. B. (1972). *Acta Cryst.* B28, 2825–2833.
 DUNITZ, J. D. & WASER, J. (1972). *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 5645–5650.
 HALL, S. R. & AHMED, F. R. (1968*a*). *Acta Cryst.* B24, 337–346.
 HALL, S. R. & AHMED, F. R. (1968*b*). *Acta Cryst.* B24, 346–355.
 HARDY, A. D. & AHMED, F. R. (1974). *Acta Cryst.* B30, 1670–1673.
 RENAUD, R. N., LAYTON, R. B. & FRASER, R. R. (1973*a*). *Canad. J. Chem.* 51, 3380–3385.
 RENAUD, R. N., LAYTON, R. B. & FRASER, R. R. (1973*b*). Personal communication.

Acta Cryst. (1974). B30, 1677

Structure Cristalline et Moléculaire du Pipéridino-1 Benzyl-1 Cyclohexane

PAR A. DUCRUIX ET C. PASCARD-BILLY

Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, 91190 Gif-sur-Yvette, France

(Reçu le 3 mars 1974, accepté le 12 mars 1974)

The crystal structure of 1-piperidino-1-benzylcyclohexane (C₁₈NH₂₇) has been determined by three-dimensional X-ray analysis. The crystals are monoclinic, $a = 19.491$, $b = 6.428$, $c = 26.164$ Å, $\beta = 109.10^\circ$ and $Z = 8$, space group $P2_1/c$. The structure was solved by direct methods and the final R index is 0.06.

Introduction

Cette étude a été entreprise afin de déterminer la configuration du carbone C(1) et la conformation de rotation des différents substituants portés par le cycle cyclohexanique.

Partie expérimentale

Les cristaux étudiés nous ont été fournis par le Laboratoire de M le Professeur Welvert. Les principales données expérimentales sont résumées dans le Tableau

Tableau 1. Principales données expérimentales

Formule brute:	C ₁₈ NH ₂₇
Masse moléculaire:	257
Système cristallin:	monoclinique
Groupe spatial:	$P2_1/c$
a :	19,491 (2) Å
b :	6,428 (2)
c :	26,164 (3)
β :	109,10°
V :	3082 Å ³
$F(000)$:	1136 e
Nombre de réflexions indépendantes:	2901
Radiation utilisée,	Mo $K\alpha = 0,7107$ Å
Z :	8

Tableau 2. *Coordonnées des atomes* ($\times 10^4$)

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

Molécule I			Molécule II				
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
N	38 (2)	1902 (7)	6410 (1)	N	4790 (2)	1928 (6)	8908 (1)
C(1)	681 (3)	1949 (8)	6228 (2)	C(1)	4200 (3)	2411 (8)	8402 (2)
C(2)	1031 (3)	4114 (8)	6341 (2)	C(2)	3708 (3)	515 (8)	8232 (2)
C(3)	1252 (3)	4721 (8)	6928 (2)	C(3)	3376 (3)	-170 (9)	8651 (2)
C(4)	1776 (3)	3128 (10)	7281 (2)	C(4)	2959 (3)	1565 (10)	8793 (2)
C(5)	1477 (3)	945 (9)	7171 (2)	C(5)	3398 (3)	3512 (9)	8943 (2)
C(6)	1257 (3)	456 (8)	6573 (2)	C(6)	3723 (3)	4131 (8)	8511 (2)
C(7)	468 (3)	1400 (9)	5624 (2)	C(7)	4505 (3)	3083 (9)	7946 (2)
C(8)	1071 (3)	1332 (10)	5385 (2)	C(8)	3960 (3)	3506 (10)	7391 (2)
C(9)	1244 (3)	3033 (10)	5130 (2)	C(9)	3769 (3)	1958 (10)	7004 (3)
C(10)	1803 (4)	2968 (14)	4922 (2)	C(10)	3269 (4)	2395 (15)	6495 (3)
C(11)	2187 (4)	1198 (17)	4944 (3)	C(11)	2987 (4)	4347 (18)	6376 (3)
C(12)	2026 (4)	-514 (14)	5191 (3)	C(12)	3184 (4)	5837 (12)	6757 (3)
C(13)	1464 (3)	-469 (10)	5402 (2)	C(13)	3661 (3)	5431 (11)	7251 (2)
C(14)	-527 (3)	3424 (10)	6172 (2)	C(14)	5269 (3)	3685 (9)	9139 (2)
C(15)	-1031 (4)	3573 (14)	6501 (3)	C(15)	5755 (3)	3186 (11)	9708 (2)
C(16)	-1367 (4)	1484 (17)	6547 (3)	C(16)	6196 (3)	1277 (12)	9720 (2)
C(17)	-787 (4)	-110 (13)	6747 (3)	C(17)	5710 (3)	-490 (10)	9453 (2)
C(18)	-292 (3)	-162 (10)	6407 (3)	C(18)	5229 (3)	98 (9)	8886 (2)

Tableau 3. *Coefficients d'agitation thermique anisotrope* ($\times 10^4$) *exprimés sous la forme* $\exp [-(\beta_{11}h + \beta_{12}k + \beta_{33}l + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ *et B équivalent en dernière colonne*

Molécule I							
	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	<i>B</i>
N	25 (1)	240 (14)	14 (1)	-3 (4)	6 (1)	5 (3)	3,61
C(1)	25 (2)	210 (16)	9 (1)	-7 (5)	3 (1)	-2 (3)	3,14
C(2)	30 (2)	235 (18)	11 (1)	4 (5)	2 (1)	9 (3)	3,77
C(3)	42 (2)	202 (16)	15 (1)	-17 (5)	5 (1)	-7 (4)	4,35
C(4)	37 (2)	329 (21)	10 (1)	-16 (6)	3 (1)	-17 (4)	4,44
C(5)	38 (2)	283 (20)	13 (1)	25 (5)	3 (1)	27 (4)	4,56
C(6)	33 (2)	177 (15)	16 (1)	8 (5)	7 (1)	5 (4)	3,82
C(7)	32 (2)	296 (19)	12 (1)	-1 (5)	5 (1)	-14 (4)	4,17
C(8)	26 (2)	326 (22)	10 (1)	-1 (6)	2 (1)	-14 (4)	3,35
C(9)	45 (2)	313 (21)	12 (1)	20 (6)	7 (1)	9 (4)	4,80
C(10)	49 (3)	572 (32)	18 (1)	-35 (9)	16 (2)	3 (5)	6,51
C(11)	41 (3)	695 (38)	23 (2)	17 (9)	16 (2)	-4 (7)	7,26
C(12)	45 (3)	510 (30)	18 (1)	57 (8)	6 (2)	-24 (6)	6,46
C(13)	41 (2)	337 (22)	20 (1)	15 (6)	12 (1)	-8 (4)	5,20
C(14)	30 (2)	391 (22)	20 (1)	14 (6)	7 (1)	-10 (4)	5,21
C(15)	41 (3)	610 (33)	27 (2)	62 (8)	16 (2)	6 (6)	7,21
C(16)	40 (3)	772 (41)	29 (2)	-53 (10)	21 (2)	-20 (7)	7,99
C(17)	56 (3)	481 (30)	43 (2)	-43 (8)	32 (2)	3 (6)	8,06
C(18)	43 (2)	354 (23)	28 (1)	-10 (6)	20 (2)	7 (5)	5,81
Molécule II							
	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	<i>B</i>
N	23 (1)	203 (13)	12 (1)	3 (4)	1 (1)	-2 (3)	3,92
C(1)	26 (2)	202 (16)	14 (1)	-12 (4)	7 (1)	-5 (3)	3,41
C(2)	26 (2)	240 (17)	17 (1)	-11 (5)	7 (1)	-17 (3)	3,88
C(3)	29 (2)	252 (18)	22 (1)	-22 (5)	9 (1)	-6 (4)	4,42
C(4)	31 (2)	361 (22)	18 (1)	12 (6)	11 (1)	30 (4)	4,67
C(5)	35 (2)	316 (20)	20 (1)	25 (6)	12 (1)	1 (4)	4,77
C(6)	29 (2)	225 (17)	15 (1)	1 (5)	4 (1)	0 (3)	3,87
C(7)	32 (2)	312 (19)	18 (1)	0 (5)	10 (1)	5 (4)	4,56
C(8)	28 (2)	298 (21)	14 (1)	-24 (5)	10 (1)	0 (5)	3,96
C(9)	49 (2)	326 (21)	24 (1)	1 (6)	21 (2)	-6 (5)	5,51
C(10)	45 (3)	717 (37)	11 (1)	-85 (9)	9 (2)	-33 (6)	6,81
C(11)	36 (3)	693 (38)	22 (2)	5 (9)	9 (2)	63 (8)	7,24
C(12)	49 (3)	424 (26)	23 (2)	-1 (7)	14 (2)	7 (6)	6,29
C(13)	44 (2)	332 (23)	14 (1)	-35 (6)	6 (1)	-6 (4)	5,05
C(14)	37 (2)	249 (18)	16 (1)	-11 (5)	1 (1)	3 (4)	4,68
C(15)	42 (2)	423 (24)	14 (1)	-44 (7)	0 (1)	-17 (4)	5,78
C(16)	31 (2)	495 (28)	21 (1)	4 (7)	3 (1)	7 (5)	6,05
C(17)	34 (2)	324 (20)	26 (1)	33 (6)	8 (1)	16 (5)	5,56
C(18)	26 (2)	275 (19)	25 (1)	2 (5)	8 (1)	-2 (4)	4,74

1. Les intensités diffractées ont été mesurées sur un diffractomètre automatique à trois cercles Nonius en utilisant la radiation $\text{Mo K}\alpha$. Les paramètres de la maille ont été obtenus dans les mêmes conditions expérimentales en affinant les positions de 31 réflexions. Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation mais aucune correction d'absorption n'a été appliquée.

Détermination de la structure

La structure a été résolue par la méthode de la multi-solution, à l'aide du programme *MULTAN* (Germain,

Main & Woolfson, 1971). La série de Fourier correspondant à la meilleure figure de mérite a révélé les positions des 38 atomes de l'unité asymétrique.

Les différents paramètres ont été affinés par la méthode des moindres carrés. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1968), pour les atomes de carbone et d'azote, et des valeurs de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène. Une série de cycles en matrice complète, sur les coordonnées et les coefficients de température isotrope donnait pour le facteur R la valeur 0,16. Chaque atome d'hydrogène, doté d'un coefficient de température égal à celui de l'atome porteur, a été introduit et conservé à sa position théorique dans la suite du calcul. Deux cycles d'affinement ont conduit à une valeur de R de 0,10.

Tableau 4. Longueurs de liaison (Å)

	Molécule I	Molécule II
C(1)—C(2)	1,535 (7)	1,524 (7)
C(2)—C(3)	1,504 (7)	1,511 (8)
C(3)—C(4)	1,525 (8)	1,495 (8)
C(4)—C(5)	1,510 (8)	1,494 (9)
C(5)—C(6)	1,514 (7)	1,519 (8)
C(6)—C(1)	1,527 (7)	1,530 (7)
C(1)—N	1,479 (7)	1,476 (6)
N—C(14)	1,452 (7)	1,464 (7)
C(14)—C(15)	1,506 (9)	1,515 (8)
C(15)—C(16)	1,515 (13)	1,493 (10)
C(16)—C(17)	1,488 (13)	1,496 (10)
C(17)—C(18)	1,513 (11)	1,521 (9)
C(18)—N	1,473 (8)	1,467 (7)
C(1)—C(7)	1,538 (7)	1,558 (7)
C(7)—C(8)	1,502 (8)	1,516 (8)
C(8)—C(9)	1,379 (9)	1,382 (9)
C(9)—C(10)	1,369 (10)	1,398 (10)
C(10)—C(11)	1,352 (14)	1,364 (15)
C(11)—C(12)	1,364 (13)	1,345 (13)
C(12)—C(13)	1,380 (10)	1,347 (11)
C(13)—C(8)	1,381 (9)	1,366 (11)

Tableau 5. Angles de valence (°)

	Molécule I	Molécule II
C(2)—C(1)—C(6)	105,2 (4)	105,7 (4)
C(2)—C(1)—C(7)	110,0 (4)	111,0 (4)
C(2)—C(1)—N	109,0 (4)	108,9 (4)
C(6)—C(1)—C(7)	113,3 (4)	110,5 (4)
C(6)—C(1)—N	109,6 (4)	109,1 (4)
C(7)—C(1)—N	110,6 (4)	111,4 (4)
C(1)—C(2)—C(3)	113,0 (4)	113,5 (4)
C(2)—C(3)—C(4)	110,9 (5)	111,1 (5)
C(3)—C(4)—C(5)	111,6 (5)	112,3 (5)
C(4)—C(5)—C(6)	110,5 (5)	111,4 (5)
C(5)—C(6)—C(1)	112,6 (4)	112,1 (4)
C(1)—N—C(14)	116,9 (4)	114,4 (4)
C(1)—N—C(18)	115,5 (4)	115,3 (4)
C(14)—N—C(18)	109,7 (4)	109,4 (4)
N—C(14)—C(15)	110,1 (5)	110,6 (5)
C(14)—C(15)—C(16)	111,6 (6)	111,3 (5)
C(15)—C(16)—C(17)	109,9 (7)	110,0 (5)
C(16)—C(17)—C(18)	111,4 (7)	111,1 (5)
C(17)—C(18)—N	109,8 (6)	110,1 (5)
C(1)—C(7)—C(8)	116,7 (4)	117,3 (5)
C(7)—C(8)—C(9)	121,8 (5)	120,6 (5)
C(7)—C(8)—C(13)	120,9 (5)	121,5 (5)
C(13)—C(8)—C(9)	117,3 (5)	117,8 (6)
C(8)—C(9)—C(10)	121,4 (6)	119,4 (6)
C(9)—C(10)—C(11)	120,6 (7)	120,4 (8)
C(10)—C(11)—C(12)	119,4 (8)	119,3 (8)
C(11)—C(12)—C(13)	120,5 (7)	120,8 (8)
C(12)—C(13)—C(8)	120,7 (6)	122,2 (7)

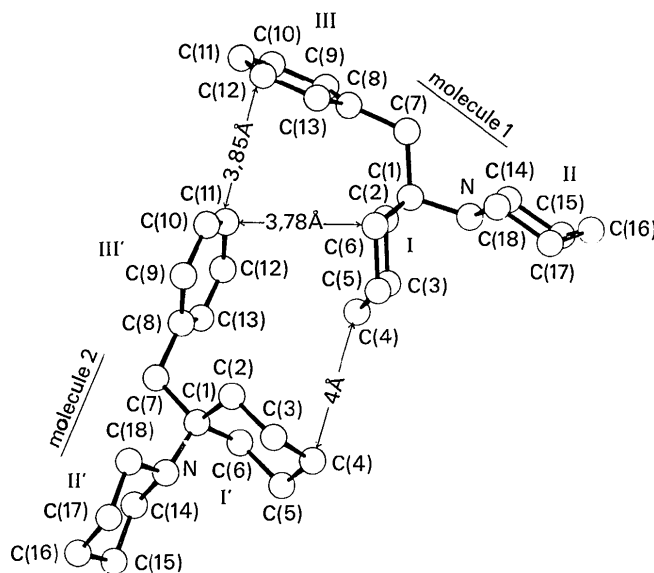


Fig. 1. Représentation des deux molécules de l'unité asymétrique. Numérotation des atomes et des plans moyens des cycles.

Tableau 6. Equations des plans moyens calculés dans un système d'axes orthonormé

Plan	Equation
1	$0,9591x + 0,0249y - 0,2819z = -7,8824$
2	$-0,2521x - 0,2640y - 0,9310z = -13,4445$
3	$-0,3786x - 0,2949y - 0,8773z = -10,9618$
4	$-0,5020x + 0,2077y - 0,8396z = -17,3381$
5	$0,8122x + 0,1950y - 0,5498z = -10,2180$
6	$0,9112x + 0,2579y - 0,3213z = -4,0164$
7	$-0,9941x - 0,1048y - 0,0274z = 2,6876$
8	$-0,5389x - 0,2639y - 0,8000z = -9,3843$
9	$-0,7426x + 0,1318y - 0,6567z = 13,4616$
10	$0,9522x + 0,1295y - 0,2768z = 3,6169$
11	$-0,0969x + 0,9640y - 0,2476z = -2,2410$
12	$0,0840x - 0,9607y - 0,2645z = -6,8718$

Tableau 7. Distances ($\times 10^3 \text{ \AA}$) des atomes aux plans moyens
L'écart-type entre parenthèses porte sur le dernier chiffre.

Plan	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Molécule I												
N												
C(1)	-267 (5)*	-267 (4)*					740 (5)				20 (4)*	
C(2)	250 (5)*	-213 (4)			663 (5)		5 (5)*				23 (5)*	-103 (5)
C(3)	-217 (6)*						-5 (6)*				1240 (5)	
C(4)	200 (6)*						-636 (6)				1263 (5)	
C(5)	-228 (6)*						-5 (6)*				-9 (6)*	-54 (6)
C(6)	262 (6)*						5 (6)*				-1193 (5)	
C(7)	242 (6)						717 (6)	126 (5)			44 (6)*	
C(8)					-422 (6)			-133 (5)			14 (6)*	
C(9)								-216 (6)			1170 (6)	
C(10)								-477 (7)			1135 (9)	
C(11)						-38 (8)		-613 (8)			-45 (11)*	
C(12)						315 (8)		-528 (7)			-1208 (9)	
C(13)						-642 (8)		-265 (6)			-1185 (7)	
C(14)								-2 (6)*			1196 (6)	191 (6)
C(15)								2 (7)*			1208 (9)	-222 (9)
C(16)								640 (8)			-46 (11)*	
C(17)								-2 (8)*			-1250 (8)	
C(18)								2 (7)*			-1195 (7)	
Molécule II												
N												
C(1)					-261 (4)*							0 (4)*
C(2)					-94 (5)				-723 (5)			-28 (5)*
C(3)					-761 (5)				-4 (5)*			1186 (5)
C(4)									4 (6)*			1250 (6)
C(5)	92 (6)								614 (6)			8 (6)*
C(6)	714 (6)								-4 (6)*			-1232 (6)
C(7)					-858 (5)				4 (5)*			-1248 (5)
C(8)									-657 (6)			-62 (6)*
C(9)									714 (6)			-9 (7)*
C(10)												1196 (7)
C(11)												1214 (10)
C(12)												49 (11)*
C(13)												-1116 (8)
C(14)												-1146 (7)
C(15)												-1175 (6)
C(16)												-1200 (7)
C(17)												43 (8)*
C(18)												1248 (7)
												1218 (6)

* Atomes définissant le plan.

Nous avons alors tenu compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'azote ce qui a réduit l'indice R à sa valeur finale: 0,06. Le schéma de pondération utilisé est donné par l'équation suivante: $1/(A + BF_0)$ où $A=2,5$, $B=0,0$ pour $|F_0| < 30$ et $A=0,0$, $B=4,0$ pour $|F_0| \geq 30$.

Une série différence calculée à ce stade, avec les positions des atomes de carbone et d'azote, a mis en évidence les positions des 54 atomes d'hydrogène de l'unité asymétrique.*

Description de la molécule

La Fig. 1 représente les deux molécules de l'unité asymétrique avec la numérotation des atomes et des plans moyens des cycles. Les Tableaux 2 et 3 donnent les coordonnées finales et les coefficients d'agitation thermique anisotrope. Les 27 atomes d'hydrogène de chaque molécule, gardés à leur position théorique au cours de l'affinement, ne figurent pas dans cette liste. Les distances interatomiques et les angles de valence sont indiqués dans les Tableaux 4 et 5. L'angle C(2)–C(1)–C(6) (105°) est inférieur à la valeur usuelle et les angles C(1)–C(2)–C(3) (113°) et C(1)–C(6)–C(5), (112°) légèrement supérieurs. Ceci est probablement dû à la présence de substituants importants portés par l'atome de carbone C(1).

Les équations des plans moyens et les distances de certains atomes à ceux-ci, ont été portées dans les Tableaux 6 et 7.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30412: 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.

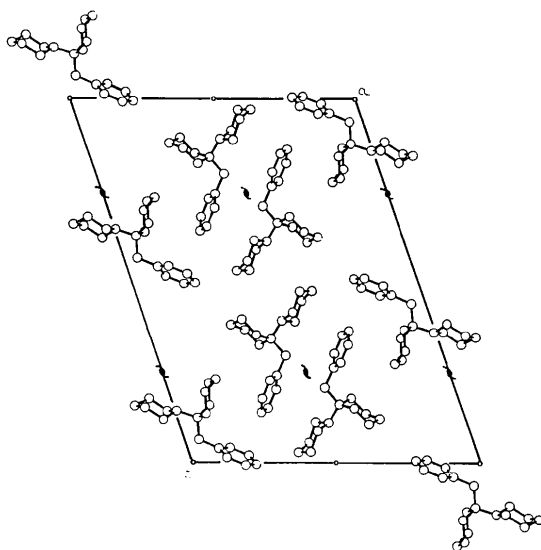


Fig. 2. Disposition des molécules dans la maille. Projection parallèle à l'axe b .

On remarque que les deux cycles cyclohexaniques sont 'chaise' (plans 7 et 9) et que chaque molécule présente approximativement un plan de symétrie (plans 11 et 12) passant par C(1), C(4), N, C(16), C(7), C(8) et C(11). Le groupement benzyle et la pipéridine sont sensiblement dans un même plan perpendiculaire au cycle cyclohexanique (Tableau 8).

Tableau 8. Angles entre les différents plans moyens des cycles des deux molécules de l'unité asymétrique

La numérotation des cycles est celle de la Fig. 1.

Cycle	I	II	III	I'	II'	III'
I	0	90	82	76	20	14
II		0	7	31	75	90
III			0	30	83	82
I'				0	84	82
II'					0	14
III'						0

L'ensemble des deux molécules de l'unité asymétrique présente un caractère assez particulier. Les cycles de même espèce sont approximativement perpendiculaires deux à deux comme le montrent le Tableau 8 et la Fig. 1. Les distances courtes entre les deux molécules ont été portées sur la Fig. 1.

La Fig. 2 est la projection selon l'axe b de l'édifice cristallin. Aucune distance n'est inférieure à la somme des rayons de van der Waals.

Les calculs ont été effectués au CIRCE à Orsay sur IBM 370/165 en utilisant les principaux programmes suivants:

- *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971)
- *ORFLS* modifié (Busing, Martin & Levy, 1962)
- *NRC* (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966)
- *ORTEP* (Johnson, 1965).

Les auteurs remercient M Gally pour l'enregistrement des données à la Faculté des Sciences de Bordeaux, Talence, et M le Professeur Welvert qui a suggéré le sujet de ce travail.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM 360 system. *World List of Crystallographic Computer Programs*, 2nd ed. Appendix, p. 52.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.