

Structure Moléculaire du Fluoborate de Méthyl-2 Ethyl-3 Benzothiazolium

PAR ERIKA MILER SRENGER

Laboratoire de Cristallographie, Tour 44, 11 Quai St. Bernard, Paris 5e, France

(Reçu le 4 février 1974, accepté le 8 mars 1974)

Crystals of 3-ethyl-2-methylbenzothiazolium tetrafluoroborate are monoclinic, space group $P2_1/c$ with 4 molecules in a unit cell of dimensions $a=7.49$ (1), $b=21.07$ (3), $c=7.67$ (2) Å, $\beta=91.2$ (2)°. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares calculations. The final R index was 7.4% for 1365 reflexions collected by the multiple-film method with Cu $K\alpha$ radiation. For the BF_4 ion large vibrational parameters were obtained but disorder was not observed. The B-F(4) bond length (1.31 Å) is significantly shorter than the mean value of the other three B-F bonds (1.37 Å). The thiazolium ring conformation is in good agreement with that found in thiamine hydrochloride and other similar compounds. The C(2)-S(1) bond in the present structure is however slightly longer, by 3σ .

Introduction

La détermination de la structure moléculaire du tetrafluoborate de méthyl-2 éthyl-3 benzothiazolium s'insère dans une étude des propriétés d'hétérocyclammoniums (Metzger, Larivé, Dennilauler, Baralle & Gaurat, 1964).

Partie expérimentale

Les cristaux ont été préparés par le Dr Dennilauler dans les laboratoires de recherche de Kodak-Pathé.

1281 réflexions ($hk0-hk6$) ont été enregistrées par la méthode photographique des films superposés à l'aide d'un goniomètre de Weissenberg en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\mu=26$ cm⁻¹). Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées au moyen d'un densitomètre Huet, puis corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. La correction de Phillips a été également appliquées. Des valeurs arbitraires correspondant à la moitié de la plus faible intensité mesurable ont été attribuées aux réflexions non observées. La mise à l'échelle des strates a été effectuée par la méthode statistique de Wilson: on a admis un coefficient moyen de température de $3,1$ Å².

Détermination de la structure et affinement

La structure a été résolue par la méthode de l'addition symbolique (Karle & Karle, 1966). Une description détaillée de la résolution de la structure a été donnée dans une publication préliminaire (Miler Srenger, 1973). Les facteurs de diffusion des atomes de carbone, d'azote, de bore et de fluor ont été extraits des valeurs calculées par Cromer & Waber (1965). Pour les atomes d'hydrogène, nous avons utilisé les facteurs de diffusion publiés par Stewart, Davidson & Simpson (1965).

L'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés a été entrepris sur l'ordinateur IBM

370/165 en utilisant une version modifiée de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962).

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'échelle et les coefficients d'agitation thermique isotrope, puis anisotrope ont été affinés jusqu'à ce que le facteur R ait atteint la valeur de 13,6%. A ce stade, une série différence a mis en évidence les 12 atomes d'hydrogène. Les coefficients d'agitation thermique isotrope attribués à ces atomes ont été ceux des atomes porteurs. Avant d'achever l'affinement des paramètres atomiques, nous avons éliminé, parmi les réflexions observées, celle relative au plan (112), affectée par l'extinction. Dans les calculs suivants 84 réflexions non mesurables ont été introduites. Le poids à appliquer aux divers facteurs de structure a été évalué selon la méthode de Cruickshank (1961).

Les paramètres de tous les atomes ont été affinés jusqu'à ce que leurs variations soient égales ou inférieures à $0,1\sigma$. Le facteur R a atteint la valeur de 7,4%.

Nous trouvons, dans le Tableau 1, les coordonnées et les coefficients de l'ellipsoïde d'agitation thermique des atomes de carbone, d'azote, de soufre, de bore et de fluor. Les paramètres atomiques des hydrogènes sont donnés dans le Tableau 2. A côté de chaque valeur est indiqué l'écart-type.*

La Fig. 1 représente les sections de la série différence passant par les positions des atomes d'hydrogène et projetées sur le plan ab . A proximité de l'atome F(4) deux sommets de $0,6$ e Å⁻³ sont également observés. Ils seront à considérer dans la discussion sur la conformation de l'ion BF_4 . Les courbes d'égale densité électronique sont tracées tous les $0,1$ e Å⁻³, à partir de $0,2$ e Å⁻³. ($\sigma(\rho)=0,05$ e Å⁻³.)

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30414: 11 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.

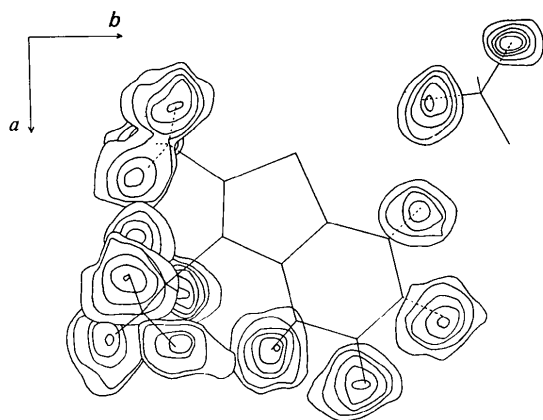


Fig. 1. Section de la fonction série différence passant par les positions des atomes d'hydrogène et projetées sur le plan ab . Les courbes d'égalité de densité électronique sont tracées tous les $0.1 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, à partir de $0.2 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

Description de la molécule

Les valeurs des distances interatomiques et des angles de valence sont indiquées sur les Figs. 2(b) et (c). Les erreurs des distances interatomiques sont respectivement de 0,01; 0,007; 0,006; 0,009 et 0,08 Å pour les liaisons C-C, N-C, S-C, B-F et C-H. L'écart-type moyen relatif aux angles de valence formés par les atomes de carbone, d'azote et de soufre est de $0,5^\circ$; il est de $0,6^\circ$ pour les angles entre les atomes de fluor et l'atome de bore et de $4,2^\circ$ quand les hydrogènes rentrent en considération.

L'ion BF_4

Sur la série différence déterminée à partir des facteurs de structure calculés avec la contribution des atomes du benzothiazolium, un désordre concernant l'ion BF_4 n'a pas pu être décelé. Aucun dédoublement de sommets n'est observé. Cependant, sur la série différence

(Fig. 1) calculée en fin d'affinement avec la contribution de tous les atomes lourds, deux sommets de $0,6 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ apparaissent symétriquement placés par rapport à l'atome F(4). Ils sont respectivement situés à une distance de 1,98 et 2,04 Å des positions obtenues pour les atomes F(2) et F(3). Nous avons entrepris l'affinement des paramètres de toute la molécule en attribuant les coordonnées de ces deux sommets à F(4) avec un facteur d'occupation de 0,5 et un coefficient d'agitation thermique isotrope de $9,2 \text{ Å}^2$. Cet affinement n'a pas amélioré les résultats ($R=8,1\%$). Un pareil phénomène a déjà été signalé par McKechnie, Paul & Newton (1967).

Les longueurs des liaisons B-F(1) (1,38₁ Å), B-F(2) (1,35₉ Å) et B-F(3) (1,36₆ Å) peuvent être considérées égales à la valeur calculée de la liaison simple B-F, corrigée pour son caractère partiellement ionique dû à la différence de l'électronégativité du bore et du fluor (Pauling, 1960). La liaison B-F(4) par contre est de 1,31 Å. Une géométrie semblable de l'ion BF_4 a été observée dans beaucoup d'autres fluoborates minéraux, surtout de corps organiques. La cause en était une

Tableau 2. Coordonnées et facteurs de température isotropes des atomes d'hydrogène

Les écarts-type sont indiqués à côté des valeurs correspondantes. Les valeurs des coordonnées et des écarts-type sont multipliées par 10^3 .

	x	y	z	B(Å ²)
H(5)	360 (8)	822 (3)	925 (8)	3,6 (1,4)
H(6)	261 (9)	725 (3)	944 (8)	4,9 (1,4)
H(7)	452 (9)	642 (3)	852 (8)	4,8 (1,5)
H(8)	757 (9)	665 (3)	766 (8)	4,7 (1,5)
H1(10)	882 (15)	947 (5)	604 (17)	12,6 (3,5)
H2(10)	1060 (11)	916 (4)	678 (11)	6,7 (2,0)
H3(10)	952 (9)	950 (4)	812 (11)	5,6 (1,8)
H1(11)	525 (7)	917 (2)	968 (7)	2,6 (1,0)
H2(11)	677 (9)	959 (3)	907 (9)	4,9 (1,5)
H1(12)	374 (12)	919 (5)	707 (12)	8,7 (2,6)
H2(12)	399 (11)	989 (4)	778 (10)	7,8 (2,1)
H3(12)	572 (10)	967 (3)	624 (10)	6,1 (1,7)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et coefficients des ellipsoïdes d'agitation thermique

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses. Tous les nombres sont multipliés par 10^4 .

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S(1)	9181 (2)	7934 (1)	7165 (2)	153 (2)	28 (0,4)	107 (3)	2 (1)	20 (2)	-13 (1)
C(2)	8437 (7)	8679 (3)	7579 (7)	171 (11)	32 (2)	87 (11)	-14 (4)	15 (8)	-8 (3)
N(3)	6834 (6)	8689 (2)	8236 (6)	187 (9)	23 (1)	82 (9)	1 (3)	25 (6)	-7 (2)
C(4)	6059 (7)	8090 (3)	8425 (6)	197 (10)	23 (2)	28 (10)	-5 (3)	-4 (7)	-6 (2)
C(5)	4393 (8)	7947 (3)	9067 (7)	179 (11)	31 (2)	94 (12)	6 (4)	25 (8)	-5 (3)
C(6)	3894 (9)	7317 (4)	9136 (8)	201 (14)	38 (2)	111 (13)	-24 (5)	16 (9)	6 (4)
C(7)	5061 (9)	6841 (4)	8633 (8)	250 (15)	31 (2)	98 (13)	-17 (5)	-11 (10)	11 (4)
C(8)	6720 (9)	6970 (3)	7999 (8)	222 (13)	22 (2)	108 (12)	2 (4)	-18 (9)	-1 (3)
C(9)	7211 (7)	7608 (3)	7905 (6)	179 (11)	24 (2)	59 (9)	9 (3)	-12 (7)	-9 (3)
C(10)	9511 (12)	9253 (4)	7186 (13)	251 (18)	35 (2)	225 (20)	-32 (5)	84 (14)	-23 (6)
C(11)	5886 (10)	9280 (3)	8719 (9)	239 (15)	26 (2)	142 (14)	3 (4)	43 (11)	-19 (4)
C(12)	4743 (13)	9525 (5)	7218 (12)	282 (20)	41 (3)	240 (19)	32 (6)	-12 (16)	-6 (6)
B	841 (10)	6108 (4)	6974 (10)	211 (15)	25 (2)	150 (17)	-4 (4)	48 (11)	0,5 (4)
F(1)	9252 (6)	5691 (2)	6754 (7)	237 (9)	32 (1)	446 (14)	-17 (3)	38 (9)	-15 (3)
F(2)	2152 (7)	5728 (2)	6072 (9)	328 (12)	38 (1)	583 (18)	8 (3)	207 (12)	-22 (4)
F(3)	658 (7)	6617 (2)	6305 (7)	410 (14)	30 (1)	455 (15)	5 (3)	100 (11)	38 (3)
F(4)	1279 (9)	6048 (4)	8632 (7)	609 (20)	116 (4)	164 (12)	-145 (7)	-25 (11)	38 (5)

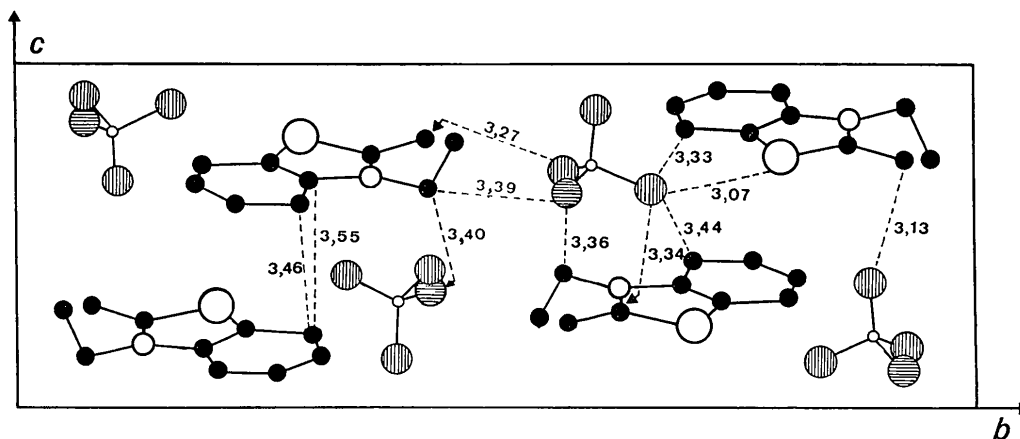


Fig. 3. Contacts intermoléculaires. Les distances sont données en Å.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, pp. 45–46. Oxford: Pergamon Press.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849–859.
- MCKECHNIE, J. S., PAUL, J. C. & NEWTON, M. G. (1967). *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 4819–4825.

- METZGER, J., LARIVÉ, H., DENNILAULER, R., BARALLE, R. & GAURAT, C. (1964). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2868–2878.
- MILER SRENGER, E. (1973). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **277**, 295–297.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 229. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PLETCHER, J., SAX, M., SENGUPTA, S., CHU, J. & YOO, C. S. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2928–2935.
- POWER, L., PLETCHER, J. & SAX, M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 143–148.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 1914

The Crystal Structure of 1-Phenyl-4-t-butylcyclohexane-1-carboxylic Acid

BY A. CHIARONI, C. RICHE AND C. PASCARD-BILLY

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

(Received 13 December 1973; accepted 23 February 1974)

The structure of 1-phenyl-4-t-butylcyclohexane-1-carboxylic acid, $C_{17}H_{24}O_2$, has been determined from X-ray data collected photographically. The crystals are monoclinic, space group $P2_1/c$, with $a = 15.956$ (5), $b = 6.314$ (6), $c = 16.558$ (6) Å, $\beta = 116.85$ (6)° and $Z = 4$. The structure has been solved by direct methods and refined to a final R value of 0.085 for 2157 observed reflexions. The phenyl group in the equatorial position is tilted by 13° from the C(2)–C(3)–C(5)–C(6) plane of the cyclohexane ring. The carboxyl group is nearly parallel to the C(2)–C(6) direction. The equatorial t-butyl group is twisted 6.3° from the staggered position.

Introduction

This paper is part of a general study on the non-additivity of conformational free energy, $-\Delta G$, for *gem*-substituted cyclohexanic rings (Sicsic & Welvart, 1966, 1967; Malissart, Sicsic, Welvart, Chiaroni, Riche & Pascard-Billy, 1973).

The X-ray structure of 1-phenyl-4-t-butylcyclohexane-1-carboxylic acid was undertaken to deter-

mine the stablest conformation of rotation for the equatorial phenyl group.

Experimental

Crystal data

$C_{17}H_{24}O_2$
Monoclinic, $P2_1/c$
 $a = 15.956$ (5) Å

M.W. 260.4

$V = 1488.6$ Å³