

Structure Moléculaire et Cristalline de l'Acide Diallyl-5,5 Barbiturique

PAR CARMEN ESCOBAR

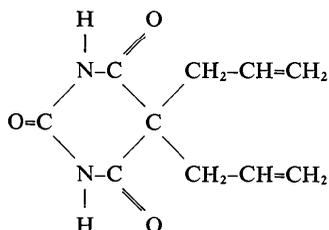
Laboratorio de Cristalografía, Universidad de Chile, Casilla 5487, Santiago de Chile, Chile

(Reçu le 9 septembre 1974, accepté le 18 novembre 1974)

The structure of Dial has been determined by the symbolic addition procedure. Dial crystallizes in the space group $C2/c$ with cell constants $a = 14.569$ (6), $b = 7.289$ (4), $c = 20.617$ (7) Å, $\beta = 99.83$ (4)°, $Z = 8$. Refinement of atomic positions and anisotropic thermal parameters was performed by a least-squares procedure applied to 2034 X-ray reflexions collected with a Siemens automatic diffractometer. The R values are 0.08 with all reflexions and 0.07 excluding 298 unobserved reflexions. In one of the allylic chains, the terminal carbon atom has an unusually large amplitude of thermal vibration and its position was not well defined. The crystal appears to be held together mainly by two strong hydrogen bonds forming single ribbons parallel to the c axis.

Introduction

Le Dial (Fig. 1)



appartient au groupe de barbituriques dont l'étude se poursuit à l'Université de Bordeaux I, France. Nous avons réalisé la première partie de ce travail au cours d'un stage que nous avons effectué au Laboratoire de Cristallographie de cette Université.

Partie expérimentale

Les cristaux ont été obtenus par évaporation lente à partir d'une solution dans un mélange eau-méthanol.

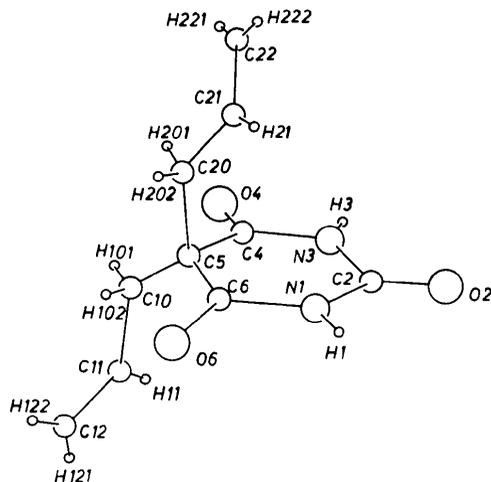


Fig. 1. Molécule du Dial.

Les cristaux prismatiques ont une symétrie monoclinique, l'axe de croissance étant l'axe binaire. Les paramètres de maille ont été préalablement publiés par Hertel (1935). Nous avons regroupé dans le Tableau 1 les principales données expérimentales.

Tableau 1. Données expérimentales

Formule brute $C_{10}O_3N_2H_{12}$	$Z = 8$
Groupe spatial $C2/c$	$D_m = 1,278 \text{ g cm}^{-3}$
$a = 14,569$ (6) Å	$D_c = 1,292 \text{ g cm}^{-3}$
$b = 7,289$ (4)	
$c = 20,617$ (7)	
$\beta = 99,83$ (4)°	

L'étude de la distribution statistique des intensités selon le test de Wilson n'a pas permis de lever avec certitude l'ambiguïté entre les groupes spatiaux $C2/c$ et Cc . Toutefois les cristaux ne présentent pas de phénomènes de piézoélectricité décelables. Nous avons adopté le groupe centrosymétrique pour résoudre la structure.

Détermination de la structure

1450 réflexions ont été obtenues à partir d'une première de mesures visuelles sur diagramme de De Jong. La structure a été résolue par la méthode d'addition symbolique à l'aide du programme de Beurkens (1963). Les signes de 200 réflexions ayant des facteurs normalisés compris entre 1,20 et 3,93 ont été ainsi déterminés. A partir de ces informations, sur les cartes de densité électronique, sont apparus le cycle barbiturique et la plupart des atomes des chaînes allyliques.

Affinement de la structure

L'affinement a été réalisé par la méthode des moindres carrés jusqu'à une valeur de l'indice $R = 0,20$, avec une agitation thermique isotrope et sans avoir défini la position des atomes d'hydrogène. Une anomalie est

apparue au niveau de l'atome terminal C(22) pour lequel les sections de Fourier différence faisaient apparaître deux positions possibles. Une tentative d'affinement dans le groupe Cc s'est révélée infructueuse.

Les hydrogènes ont pu être localisés, à l'exception de ceux liés à l'atome C(22).

Le Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Bordeaux nous ayant offert la possibilité d'utiliser le diffractomètre automatique Siemens, nous avons réalisé une seconde série de mesures qui nous a permis de recueillir 2034 réflexions. Le cristal utilisé étant de très faibles dimensions, il n'a pas été jugé utile d'effectuer des corrections d'absorption et d'extinction secondaire.

Cette nouvelle détermination a confirmé l'impossibilité de localiser l'atome C(22). Il semble donc que l'on puisse conclure à un désordre statistique du groupement terminal CH₂, comme l'ont déjà proposé Craven & Vizzini (1969) pour l'amobarbital, Gartland & Craven (1971) pour le γ -methyloamobarbital et Bideau (1971) pour le sonéryl.

L'affinement des facteurs d'occupation sur les deux positions possibles du carbone C(22) a conduit aux valeurs 0,88 et 0,22. L'application d'une agitation thermique anisotrope (sauf pour les hydrogènes) a conduit à un facteur *R* final de 0,07.*

Le Tableau 2 contient les paramètres de position et les coefficients d'agitation thermique des atomes. Pour l'atome C(22) on donne les deux positions C(22) et C'(22); ces positions dérivent l'une de l'autre par une rotation de 93° autour de l'axe C(20)–C(21). Les coefficients d'agitation des atomes d'hydrogène sont donnés à titre purement indicatif.

* Une liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30789; 7 pp.). 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 2. *Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique anisotrope*

Les écarts-type portant sur les derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses.

Le facteur d'agitation thermique a pour expression: $T = \exp [-(h^2 B_{11} + k^2 B_{22} + l^2 B_{33} + 2kl B_{23} + 2hl B_{13} + 2hk B_{12})]$.

(a) Atomes non hydrogène. Valeurs sont $\times 10^4$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> ₁₁	<i>B</i> ₂₂	<i>B</i> ₃₃	<i>B</i> ₂₃	<i>B</i> ₁₃	<i>B</i> ₁₂
O(2)	9484 (2)	4429 (5)	1700 (1)	40 (2)	274 (10)	15 (1)	-16 (4)	14 (2)	-67 (6)
O(4)	2365 (2)	6667 (6)	2378 (1)	40 (2)	334 (10)	14 (1)	-14 (4)	-11 (2)	-41 (7)
O(6)	1130 (2)	6036 (5)	117 (1)	45 (2)	326 (10)	10 (1)	1 (4)	5 (2)	-83 (7)
N(1)	334 (2)	5201 (5)	914 (2)	31 (2)	224 (9)	9 (1)	-11 (4)	3 (2)	-49 (6)
N(3)	956 (2)	5463 (6)	2028 (2)	36 (2)	236 (9)	9 (1)	-1 (4)	1 (2)	-27 (7)
C(2)	212 (3)	5007 (7)	1562 (2)	39 (2)	177 (10)	12 (1)	-4 (5)	6 (2)	-8 (7)
C(4)	1765 (3)	6300 (7)	1921 (2)	38 (2)	182 (10)	14 (1)	-3 (5)	5 (2)	-3 (7)
C(5)	1859 (3)	6762 (6)	1214 (2)	35 (2)	181 (10)	12 (1)	-2 (5)	-1 (2)	-45 (7)
C(6)	1096 (3)	5955 (6)	702 (2)	36 (2)	179 (10)	14 (1)	-1 (5)	2 (2)	-30 (7)
C(10)	2820 (3)	6111 (8)	1080 (2)	34 (2)	273 (13)	19 (1)	-6 (6)	10 (3)	-50 (9)
C(11)	2976 (3)	4082 (8)	1160 (3)	42 (2)	282 (14)	27 (1)	4 (7)	14 (3)	7 (10)
C(12)	3214 (4)	3007 (8)	719 (3)	64 (3)	289 (14)	45 (2)	-20 (9)	20 (4)	-3 (11)
C(20)	1793 (4)	8874 (8)	1144 (3)	66 (3)	192 (12)	24 (1)	11 (7)	-12 (3)	-48 (10)
C(21)	856 (5)	9646 (9)	1202 (4)	100 (5)	221 (15)	51 (3)	-43 (10)	25 (6)	1 (14)
C(22)	616 (6)	409 (14)	1709 (6)	70 (5)	372 (29)	111 (6)	-35 (21)	-21 (8)	31 (19)
C(22')	327 (13)	826 (26)	774 (10)	59 (11)	269 (45)	45 (7)	73 (27)	-49 (13)	-3 (32)

Geométrie moléculaire

Les distances et angles interatomiques de la molécule de Dial sont donnés dans le Tableau 3. A l'exception des groupements éthyles terminaux, toutes les liaisons interatomiques ont des écarts qui ne dépassent pas 2% par rapport aux valeurs communément admises. Le

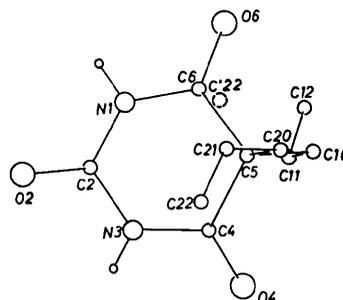


Fig. 2. Projection de la molécule sur le plan moyen du cycle barbiturique.

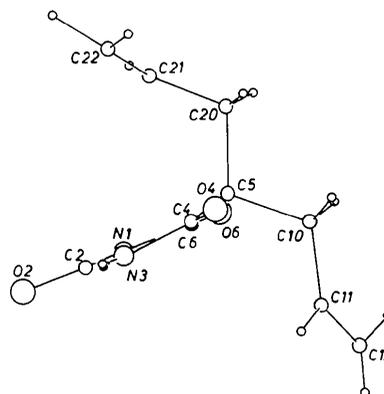


Fig. 3. Projection de la molécule sur un plan perpendiculaire au plan moyen du cycle et passant par C(2) et C(5).

raccourcissement apparent des doubles liaisons terminales des chaînes allyliques peut être expliqué par

Tableau 2 (suite)

(b) Coordonnées des atomes d'hydrogène ($\times 10^3$) et coefficients d'agitation thermique isotrope

Les valeurs des B_{iso} sont purement indicatives.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{iso}
H(1)	-11 (3)	480 (6)	63 (2)	2,0
H(3)	90 (3)	533 (6)	240 (2)	2,2
H(101)	328 (3)	674 (6)	137 (2)	2,3
H(102)	288 (3)	648 (6)	63 (2)	2,0
H(11)	296 (4)	355 (8)	156 (3)	5,3
H(121)	331 (4)	190 (8)	78 (3)	5,0
H(122)	331 (5)	352 (10)	22 (3)	8,9
H(201)	222 (3)	932 (7)	147 (2)	2,8
H(202)	196 (4)	911 (8)	69 (2)	4,2
H(21)	39 (5)	979 (10)	83 (3)	8,6
H(221)	113 (7)	94 (17)	217 (5)	(22,4)
H(222)	-3 (6)	129 (14)	183 (4)	(15,9)

l'importante agitation thermique des atomes. Nous avons calculé l'incertitude moyenne sur ces distances interatomiques à l'aide de l'expression proposée par Busing & Levy (1964). La liaison C(21)-C(22) peut être estimée comprise entre 1,28 et 1,62 Å et la liaison C(11)-C(12) entre 1,28 et 1,53 Å: les valeurs reportées entre parenthèses dans le Tableau 3 ne sont donc pas significatives. Les atomes d'hydrogène H(221) et H(222) ont dû être placés théoriquement. Les paramètres donnés dans le Tableau 2(b) sont ceux qui donnent les meilleures distances à l'atome auquel ils sont liés.

Le cycle barbiturique

L'hybridation sp^3 du carbone C(5) distord le cycle barbiturique qui n'est pas plan. L'équation du plan moyen du cycle, calculée à partir des atomes C(2), N(1), N(3), C(4) et C(6), montre que les écarts les plus importants concernent les atomes C(5), O(2) et O(6).

Tableau 3. Distances (Å) et angles interatomiques (°)

Les écarts portant sur le dernier chiffre significatif sont donnés entre parenthèses.

N(1)—C(2)	1,384 (5)	C(6)—N(1)—C(2)	126,3 (4)
N(3)—C(2)	1,362 (5)	C(4)—N(3)—C(2)	126,5 (4)
N(1)—C(6)	1,375 (5)	N(1)—C(2)—N(3)	116,0 (4)
N(3)—C(4)	1,377 (6)	C(5)—C(6)—N(1)	118,0 (4)
C(5)—C(4)	1,526 (6)	C(5)—C(4)—N(3)	118,1 (4)
C(5)—C(6)	1,516 (6)	C(4)—C(5)—C(6)	113,9 (4)
C(2)—O(2)	1,220 (5)	N(1)—C(2)—O(2)	121,5 (4)
C(4)—O(4)	1,201 (5)	N(3)—C(2)—O(2)	122,5 (4)
C(6)—O(6)	1,217 (5)	N(3)—C(4)—O(4)	120,1 (4)
C(5)—C(10)	1,548 (6)	C(5)—C(4)—O(4)	121,9 (4)
C(5)—C(20)	1,548 (7)	N(1)—C(6)—O(6)	120,5 (4)
C(10)—C(11)	1,501 (8)	C(5)—C(6)—O(6)	121,5 (4)
C(20)—C(21)	1,500 (9)	C(4)—C(5)—C(10)	109,6 (4)
C(11)—C(12)	[1,292 (8)]	C(4)—C(5)—C(20)	107,1 (4)
C(21)—C(22)	[1,283 (13)]	C(6)—C(5)—C(10)	109,6 (4)
N(1)—H(1)	0,84 (4)	C(6)—C(5)—C(20)	107,2 (4)
N(3)—H(3)	0,80 (4)	C(10)—C(5)—C(20)	109,4 (4)
C(10)—H(101)	0,94 (4)	C(5)—C(10)—C(11)	114,0 (4)
C(10)—H(102)	0,99 (4)	C(5)—C(20)—C(21)	114,1 (5)
C(11)—H(11)	0,91 (5)	C(10)—C(11)—C(12)	125,0 (5)
C(12)—H(121)	0,83 (6)	C(20)—C(21)—C(22)	127,3 (7)
C(12)—H(122)	1,13 (7)	C(2)—N(1)—H(1)	115 (3)
C(20)—H(201)	0,90 (5)	C(6)—N(1)—H(1)	119 (3)
C(20)—H(202)	1,03 (5)	C(2)—N(3)—H(3)	117 (3)
C(21)—H(21)	0,94 (7)	C(4)—N(3)—H(3)	117 (3)
C(22)—H(221)	1,17 (10)	C(5)—C(10)—H(101)	107 (3)
C(22)—H(222)	1,19 (10)	C(5)—C(10)—H(102)	109 (2)
		C(11)—C(10)—H(101)	110 (3)
		C(11)—C(10)—H(102)	110 (2)
		H(101)—C(10)—H(102)	108 (4)
		C(10)—C(11)—H(11)	120 (3)
		C(12)—C(11)—H(11)	115 (3)
		C(11)—C(12)—H(121)	123 (4)
		C(11)—C(12)—H(122)	122 (4)
		H(121)—C(12)—H(122)	115 (5)
		C(5)—C(20)—H(201)	105 (3)
		C(5)—C(20)—H(202)	104 (3)
		C(21)—C(20)—H(201)	109 (3)
		C(21)—C(20)—H(202)	112 (3)
		H(201)—C(20)—H(202)	113 (4)
		C(20)—C(21)—H(21)	122 (4)
		C(22)—C(21)—H(21)	110 (4)
		C(21)—C(22)—H(221)	125 (5)
		C(21)—C(22)—H(222)	137 (5)
		H(221)—C(22)—H(222)	94 (7)

$$0,4108x - 0,9117y - 0,0061z + 3,4140 = 0$$

N(1)	0,013 Å	C(5)	-0,159 Å
C(2)	-0,033	O(2)	-0,106
N(3)	0,036	O(4)	0,024
C(4)	-0,019	O(6)	0,060
C(6)	0,002		

L'angle de pliage du cycle, c'est à dire l'angle dièdre entre le plan moyen du cycle et le plan des atomes C(4), C(5), C(6) est $10,4^\circ$. Cette valeur est comparable à celle observée dans d'autres barbituriques (Bideau, 1971). En effet, les valeurs extrêmes sont de 3° pour la medomine et 29° pour l'hexobarbital.

Ce pliage est dû à l'environnement moléculaire: en effet les deux substituants en C(5) étant identiques, la molécule devrait être symétrique et le cycle devrait être plan, comme pour les formes I et II du barbital (Craven, Vizzini & Rodrigues, 1969).

Les angles des liaisons autour de l'atome C(5) ont des valeurs assez proches d'une configuration tétraédrique idéale, à l'exception de C(4)-C(5)-C(6) dont la valeur $113,9^\circ$ est tout de même similaire pour la plupart des barbituriques.

Le carbone C(5) est responsable de la torsion du

cycle autour de l'axe C(2)-C(5), et de ce fait les oxygènes O(4) et O(6) se trouvent d'un même côté du plan moyen du cycle barbiturique, tandis que l'oxygène O(2)

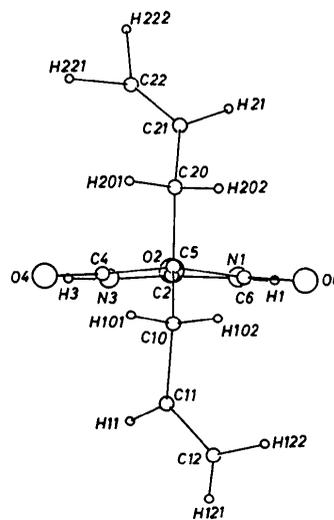


Fig. 4. Projection de la molécule sur un plan perpendiculaire au plan du cycle et passant par N(1) et N(3).

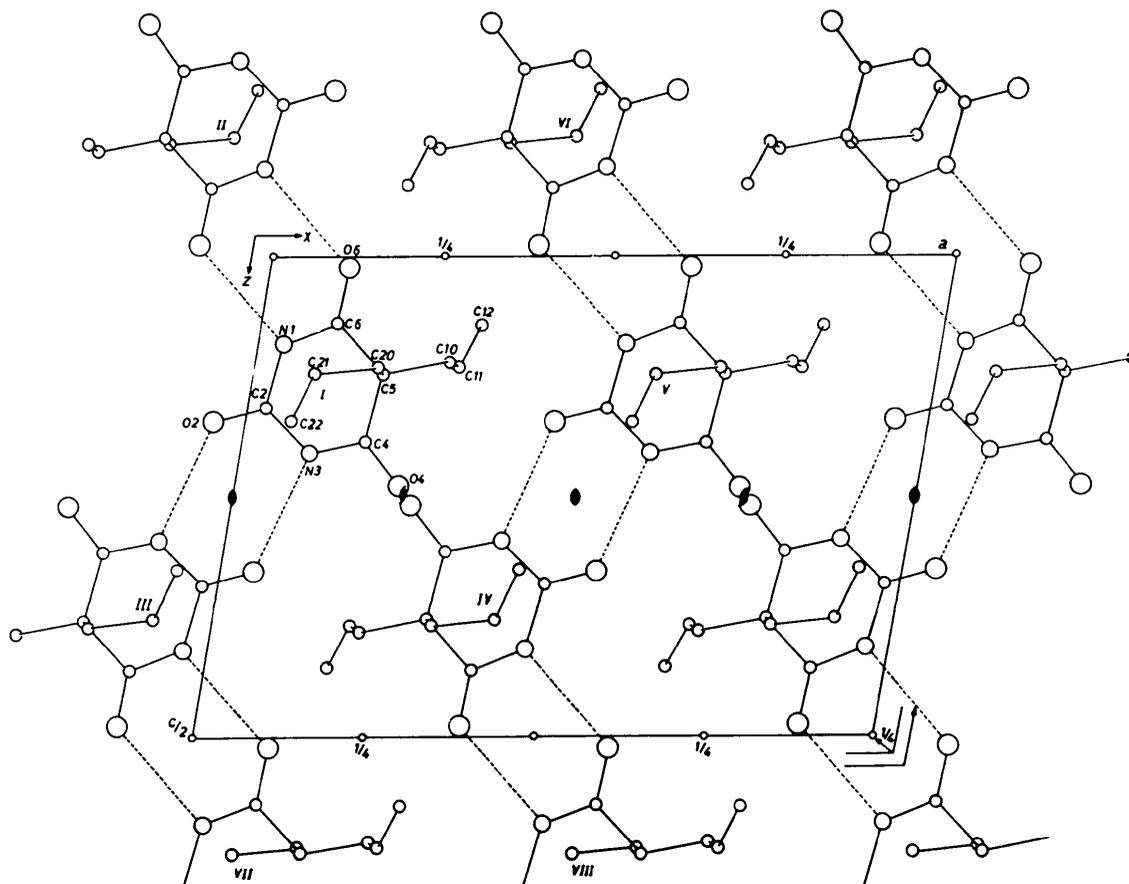


Fig. 5. Projection de la structure suivant la direction [010].

s'éloigne du plan dans le sens opposé. De même les angles de liaison du cycle s'écartent notablement de la configuration trigonale parfaite.

Les liaisons C=O des oxygènes qui participent à une liaison hydrogène (NH...O) sont significativement plus longues (1,220 et 1,217 Å) que la liaison C(4)–O(4) (1,201 Å). Toutefois, cet écart est inférieur à celui observé par Craven dans le vinbarbital I (0,022 Å).

Les substituants en 5

La forme 'bateau' adoptée par le cycle barbiturique comme conséquence de la présence du carbone C(5) à configuration tétraédrique, entraîne une asymétrie en ce qui concerne les substituants en 5, l'un s'éloigne du cycle tandis que l'autre revient sur lui (Figs. 2 et 3). Le plan défini par les atomes C(5), C(10), C(20), forme un angle dièdre de 89,5° avec le plan moyen du cycle. Les atomes C(22) et C(12) se situent de part et d'autre

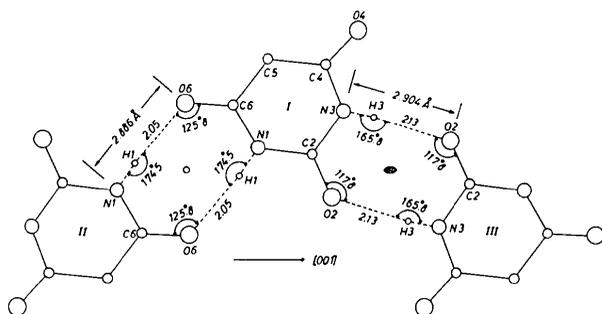


Fig. 6. Liaisons hydrogène entre les molécules à i, ii et iii projetées dans la direction [010].

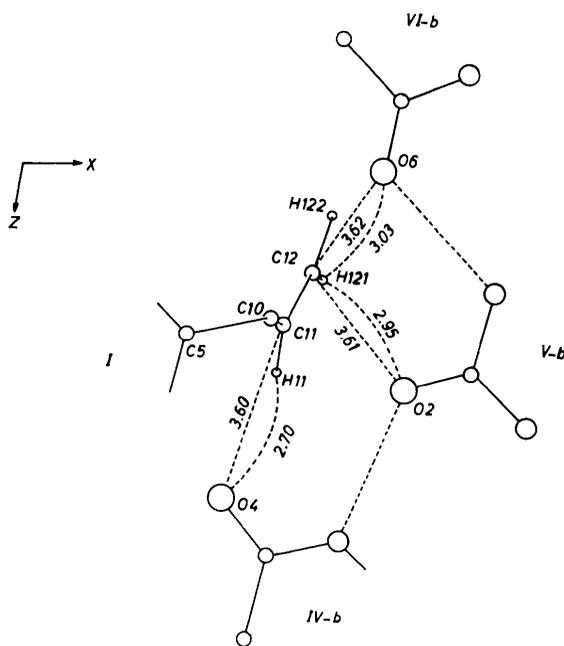


Fig. 7. Interactions du groupement allyle avec les oxygènes des molécules à iv-b, v-b, vi-b.

ce qui donne à la chaîne diallylique la forme d'un S (Fig. 4). Nous verrons plus loin que la rotation de la liaison C(11)=C(12) autour de C(10)–C(11) et de C(21)–C(22) autour de C(20)–C(21) s'explique par l'environnement de ces extrémités de chaînes.

Structure cristalline

Dans la description du voisinage moléculaire, on fera référence à la nomenclature établie dans le Tableau 4 par les positions équivalentes. Les liaisons hydrogène au niveau des cycles constituent la caractéristique la plus remarquable dans la plupart des barbituriques. Dans le Dial, ces liaisons s'organisent entre molécules reliées par des centres de symétrie et des axes binaires formant des 'rubans' simples qui s'allongent dans la direction *Oz* (Fig. 5). Un enchaînement moléculaire semblable se trouve dans le barbital II (Craven, Vizzini & Rodrigues, 1969). Dans d'autres barbituriques appartenant au même groupe spatial, comme le sonéryl (Bideau, 1971) et l'amobarbital I (Craven & Vizzini, 1969), la structure des liaisons hydrogène consiste en un double ruban de molécules qui se déduisent les unes des autres, par l'opération d'un axe binaire. Le pont hydrogène N(1)–H(1)...O(6ⁱⁱ) est caractérisé par des distances N(1)...O(6ⁱⁱ)=2,886 (4) Å et H(1)...O(6ⁱⁱ)=2,05 Å (Fig. 6). L'angle N(1)–H(1)...O(6ⁱⁱ) est égal à 174,5° et l'angle H(1)–N(1)...O(6ⁱⁱ) est de 3,9°.

Tableau 4. Relation entre les coordonnées des atomes de la molécule I et des autres mentionnées dans la description de la structure

i	x	y	z
ii	\bar{x}	1-y	\bar{z}
iii	\bar{x}	y	$\frac{1}{2}-z$
iv	$\frac{1}{2}-x$	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$
iv-b	$\frac{1}{2}-x$	$-\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$
v	$\frac{1}{2}+x$	$\frac{1}{2}+y$	z
v-b	$\frac{1}{2}+x$	$-\frac{1}{2}+y$	z
vi	$\frac{1}{2}-x$	$\frac{3}{2}-y$	\bar{z}
vi-b	$\frac{1}{2}-x$	$\frac{1}{2}-y$	\bar{z}
vii	x	1-y	$\frac{1}{2}+z$
viii	$\frac{1}{2}+x$	$\frac{3}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$

Dans la liaison hydrogène N(3)–H(3)...O(2ⁱⁱⁱ), les distances sont respectivement N(3)–O(2ⁱⁱⁱ)=2,904 (4) Å et H(3)–O(2ⁱⁱⁱ)=2,13 Å. L'angle N(3)–H(3)...O(2ⁱⁱⁱ) est de 165,8° et l'angle H(3)–N(3)...O(2ⁱⁱⁱ) est égal à 10,4°. Les angles C–O–H, ont les valeurs 125,8° et 117,8° respectivement. Les cycles des molécules à i et ii, symétriques par rapport à un centre sont presque coplanaires tandis que pour les molécules à i et iii, symétriques par rapport à un axe binaire, l'angle des deux plans est de 41°. La torsion de la liaison C(11)–C(12) autour de l'axe C(10)–C(11) est telle que l'hydrogène H(11) s'aligne à peu près dans la direction C(11)...O(4^{iv-b}) (Fig. 7) formant un angle C(11)–H(11)–O(4) de 169,5°. Il apparaît donc que cette disposition du CH₂ terminal – déjà signalée – est sans doute la plus favorable à l'arrangement moléculaire du cristal.

La distance $H(11)-O(4)=2,70(5)$ Å indique qu'il s'agit d'un contact de van der Waals entre les atomes de carbone et oxygène par l'intermédiaire d'un hydrogène. L'atome $C(12)$ et l'un de ses hydrogènes $H(121)$ se placent à la même distance des atomes $O(6)$ et $O(2)$. Les distances à ces atomes sont :

3,624 (7), 3,03 (6) et 3,611 (7), 2,95 (5) Å

respectivement.

En ce qui concerne l'hydrogène $H(122)$, il n'est pas contraint par l'environnement moléculaire. On peut constater que son coefficient d'agitation thermique est à peu près le double de celui de l'atome $H(121)$. D'une façon générale, les atomes des chaînes allyles ont une agitation thermique croissante avec la distance à $C(5)$.

La Fig. 8 montre le voisinage moléculaire de l'atome $C(22)$. L'orientation de la liaison $C(21)-C(22)$ place $C(22)$ à égale distance de $O(2)$ et $O(4)$ des molécules voisines (3,36 et 3,34 Å respectivement). Les hydrogènes se placent à peu près dans ces directions mais à cause de l'imprécision sur leurs positions on ne peut se prononcer sur la nature des interactions $CH_2 \cdots O$. Les angles $C(22)-H(221) \cdots O(4^{iv})=148^\circ$ et $C(22)-H(222) \cdots O(2^{i+b})=136^\circ$ pourraient peut être indiquer des contacts de van der Waals par l'intermédiaire des hydrogènes.

Ces deux possibilités d'interaction entre les hydrogènes et l'oxygène $O(4)$ représentent apparemment les seules causes de cohésion entre les rubans de molécules liées par double pont hydrogène.

La majorité des calculs ont été effectués à l'aide des programmes du National Research Council of Canada écrits par F. R. Ahmed *et al.* et adaptés à l'ordinateur IBM-360/40.

L'auteur remercie le Professeur Gay, directeur du laboratoire de Cristallographie de l'Université de Bordeaux I ainsi que les membres de son laboratoire, en particulier Mme Leroy et M Bideau. Toute notre reconnaissance à M O. Wittke, chercheur de notre laboratoire à Santiago, qui a réalisé la mise au point des programmes de calcul. L'auteur remercie également

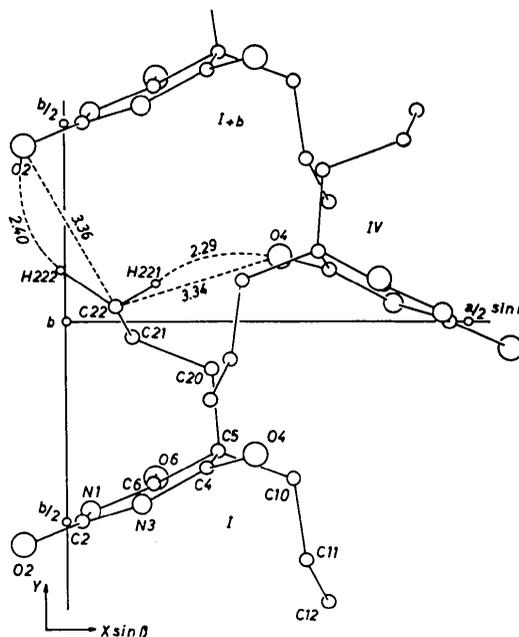


Fig. 8. Interactions du groupement allyle avec les oxygènes des molécules $i+b$ et iv .

l'Organisation des Etats Américains qui a rendu possible son séjour en France.

Références

- BEURKENS, P. T. (1963). Technical Report, Crystallography Laboratory, Univ. of Pittsburgh.
- BIDEAU, J. P. (1971). Thèse (Bordeaux).
- BUSING, W. & LEVY, A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 142-146.
- CRAVEN, B. M. & VIZZINI, E. A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1993-2009.
- CRAVEN, B. M., VIZZINI, E. A. & RODRIGUES, M. M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1978-1993.
- GARTLAND, G. L. & CRAVEN, B. M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1909-1916.
- HERTEL, E. (1935). *Z. phys. Chem.* **B29**, 117.