

Acta Cryst. (1975). B31, 2704

## Structure Cristalline d'un Composé Smectogène: le (Méthyl-2-butyl)-2 (Oxo-1-pentyl)-7 Dihydro-9,10 Phénanthrène

PAR MICHEL COTRAIT, CHRISTIAN DESTRADE ET HENRY GASPAROUX

Laboratoire de Cristallographie associé au CNRS et Centre de Recherche Paul Pascal,  
Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

(Reçu le 4 juin 1975, accepté le 11 juin 1975)

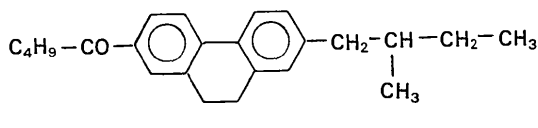
**Abstract.**  $C_{24}H_{30}O$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a=11.215$  (5),  $b=17.581$  (8),  $c=20.594$  (7) Å,  $\beta=95.03$  (10)°,  $V=4045$  Å<sup>3</sup>,  $Z=8$ ,  $D_c=1.097$ , Cu  $K\alpha$  radiation, final  $R=0.127$ . There are two independent molecules *A* and *B* per asymmetric unit. Aliphatic chains on both sides of the central aromatic group are characterized by very high thermal motion, especially for the terminal ethyl groups. The 2-methylbutyl chain of molecule *B* exists in the two equiprobable enantiomeric configurations. Molecules *A* and *B* are approximately antiparallel. Interactions in the crystal are of van der Waals type and rather weak.

**Introduction.** Par suite de l'agitation thermique très élevée, seules les intensités des réflexions caractérisées par un angle de Bragg inférieur à 50° ont été mesurées à température ambiante (diffractomètre à quatre cercles Siemens). La structure a été déterminée par la méthode des multisolutions (Germain, Main & Woolfson, 1971) à partir de 3460 réflexions.

La plupart des atomes ont été mis en évidence à partir de l'analyse des phases de 338 réflexions caractérisées par un facteur normalisé  $E$  supérieur à 1,60. Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique sont reportés dans le Tableau 1.\*

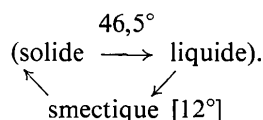
**Discussion.** Si de nombreux travaux concernent actuellement les propriétés des phases mésomorphes, très peu de résultats permettent de relier les propriétés macroscopiques de ces phases à certaines particularités structurales des molécules qui les constituent (Destrade & Gasparoux, 1975). Le travail présenté ici, s'inscrit dans cette perspective très générale et a pour objet de rechercher au niveau du solide, les éléments structuraux susceptibles de préfigurer l'aptitude d'un matériau à présenter des phases mésomorphes dans un certain domaine de température.

Nous présentons ici, la structure cristalline d'un acyl-alkyl-dihydro phénanthrène de formule:



\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31201: 37 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.

qui présente une phase smectique monotrope



De nombreux matériaux de ce type ont été synthétisés (Canceill, Jacques & Billard, 1974) et la nature

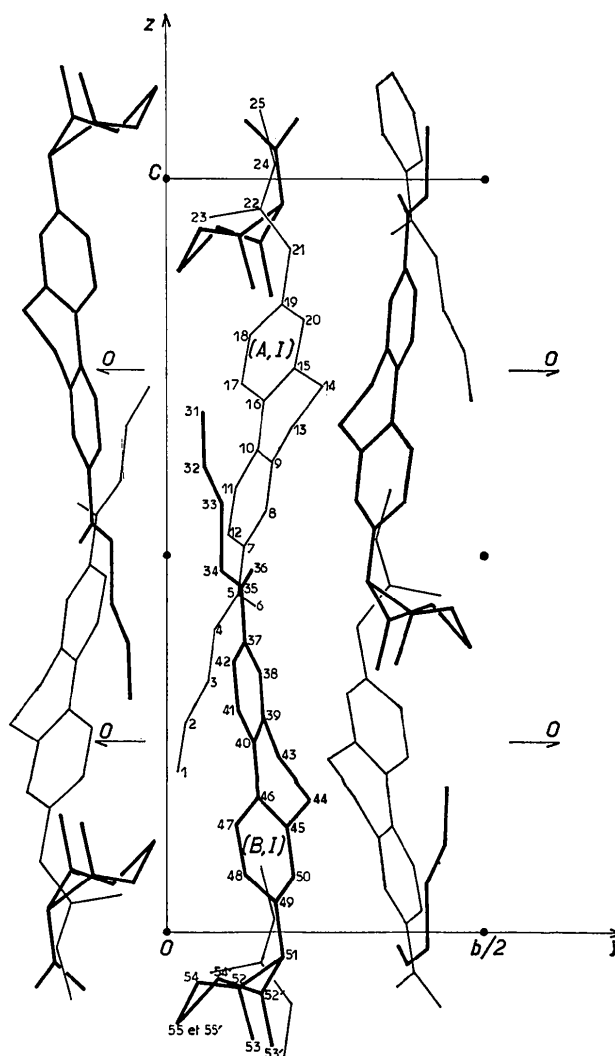


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan  $yOz$ .

des phases obtenues dépend des chaînes alkyle et acyle fixées sur le motif central.

L'association des molécules dans la maille met en évidence la présence de deux types de molécules *A* et *B* (Fig. 1 et 2) qui se différencient par les points suivants:

– La chaîne isopentyle de la molécule *B* possède deux positions équiprobables (correspondant vraisemblablement à deux formes énantiomères). L'affinement de la structure en utilisant des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les atomes conduit à un facteur  $R=0,127$  relativement élevé. Il faut remarquer

que l'hypothèse d'une position moyenne pour la chaîne conduit à  $R=0,15$  et de plus, à des valeurs aberrantes des longueurs et angles de liaisons.

– Les cycles aromatiques font, entre eux, un angle de  $+14^\circ$  dans le cas de la molécule *A* et de  $-18^\circ$  dans le cas de la molécule *B*.

– Si les chaînes  $\text{CO}-\text{C}_4\text{H}_9$  sont complètement étendues (configuration *ttt*) pour les deux molécules, elles sont dans le plan du cycle  $\varphi_1$  pour les molécules de type *B* et font un angle de  $8^\circ$  avec ce cycle dans le cas des molécules de type *A*.

On peut constater que l'arrangement antiparallèle

Tableau 1. Paramètres atomiques ( $\times 10^4$ ) et coefficients d'agitation thermique anisotropes ( $10^4 B_{ij}$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
C(1)	-471 (12)	166 (8)	2098 (6)	250 (18)	88 (7)	61 (5)	-12 (19)	22 (15)	-11 (10)
C(2)	-1005 (10)	276 (7)	2754 (6)	162 (13)	76 (6)	70 (5)	-19 (14)	-39 (12)	-19 (9)
C(3)	-114 (10)	638 (6)	3284 (5)	187 (13)	53 (5)	53 (4)	-10 (12)	-8 (11)	6 (7)
C(4)	-694 (9)	729 (6)	3928 (5)	146 (11)	65 (5)	51 (4)	-25 (12)	8 (10)	-8 (7)
C(5)	117 (8)	1127 (6)	4462 (5)	102 (9)	61 (5)	65 (4)	-7 (11)	14 (10)	8 (7)
O(6)	1083 (7)	1399 (5)	4309 (4)	160 (8)	109 (5)	72 (3)	-83 (11)	42 (8)	-41 (7)
C(7)	-238 (8)	1212 (6)	5115 (5)	116 (9)	57 (5)	48 (3)	5 (10)	1 (9)	13 (6)
C(8)	536 (8)	1565 (5)	5599 (5)	134 (10)	47 (4)	57 (4)	-21 (11)	-7 (10)	1 (7)
C(9)	205 (8)	1655 (5)	6245 (5)	120 (10)	48 (4)	55 (4)	-9 (10)	-11 (10)	-2 (6)
C(10)	-920 (8)	1424 (5)	6403 (5)	104 (9)	45 (4)	55 (4)	-12 (9)	-3 (9)	12 (6)
C(11)	-1693 (9)	1087 (6)	5900 (5)	139 (11)	78 (6)	45 (3)	-41 (13)	1 (10)	17 (7)
C(12)	-1375 (8)	980 (6)	5289 (6)	112 (10)	73 (5)	61 (4)	-27 (12)	2 (10)	14 (8)
C(13)	1111 (9)	1993 (6)	6761 (5)	137 (11)	71 (6)	61 (4)	-23 (13)	-5 (11)	-33 (8)
C(14)	487 (10)	2458 (7)	7247 (6)	183 (14)	69 (6)	65 (5)	-60 (14)	41 (13)	-3 (8)
C(15)	-568 (9)	2023 (6)	7494 (5)	147 (11)	60 (5)	49 (4)	9 (12)	15 (10)	22 (7)
C(16)	-1262 (8)	1546 (6)	7066 (5)	116 (9)	54 (4)	45 (3)	5 (10)	-2 (9)	9 (6)
C(17)	-2226 (9)	1181 (6)	7296 (6)	130 (11)	69 (5)	64 (4)	-4 (12)	16 (11)	9 (8)
C(18)	-2527 (10)	1315 (7)	7933 (6)	150 (12)	85 (6)	57 (4)	9 (14)	14 (11)	12 (8)
C(19)	-1863 (10)	1809 (7)	8353 (6)	167 (13)	68 (5)	60 (4)	35 (13)	24 (12)	22 (8)
C(20)	-870 (10)	2159 (7)	8138 (5)	171 (13)	65 (5)	61 (4)	26 (13)	28 (12)	25 (8)
C(21)	-2222 (13)	1960 (8)	9061 (6)	254 (18)	89 (7)	60 (5)	24 (19)	55 (15)	13 (9)
C(22)	-1564 (17)	1480 (12)	9600 (7)	378 (30)	149 (12)	54 (5)	144 (31)	41 (20)	24 (12)
C(23)	-1117 (33)	681 (16)	9478 (11)	893 (86)	162 (18)	93 (10)	256 (67)	28 (45)	-24 (20)
C(24)	-2098 (18)	1707 (13)	10206 (8)	397 (32)	156 (13)	64 (6)	49 (34)	25 (22)	20 (14)
C(25)	-1694 (28)	1467 (20)	10907 (16)	478 (51)	215 (24)	184 (19)	77 (57)	42 (49)	-56 (34)
C(31)	4181 (10)	576 (7)	6902 (5)	192 (14)	77 (6)	48 (4)	4 (15)	1 (11)	-8 (8)
C(32)	3629 (10)	598 (8)	6168 (5)	180 (13)	104 (7)	40 (3)	31 (16)	2 (11)	14 (8)
C(33)	4571 (9)	873 (6)	5742 (5)	154 (11)	62 (5)	39 (3)	-12 (12)	-8 (9)	9 (6)
C(34)	4041 (8)	916 (6)	4993 (5)	139 (10)	66 (5)	39 (3)	5 (12)	4 (9)	-4 (6)
C(35)	4910 (8)	1176 (6)	4556 (5)	113 (9)	63 (5)	50 (4)	-15 (11)	-22 (9)	0 (7)
O(36)	5933 (6)	1345 (6)	4779 (4)	151 (8)	135 (6)	54 (3)	-78 (11)	-30 (7)	22 (6)
C(37)	4605 (8)	1235 (5)	3844 (4)	120 (9)	55 (4)	33 (3)	8 (10)	-16 (8)	-6 (5)
C(38)	5444 (8)	1465 (5)	3427 (5)	139 (10)	43 (4)	45 (3)	5 (10)	-15 (9)	7 (6)
C(39)	5174 (8)	1526 (5)	2753 (4)	127 (9)	46 (4)	39 (3)	6 (10)	-1 (8)	-2 (6)
C(40)	4021 (7)	1352 (5)	2479 (4)	124 (9)	47 (4)	35 (3)	9 (9)	-18 (8)	-5 (5)
C(41)	3158 (9)	1129 (6)	2894 (5)	141 (10)	58 (5)	47 (3)	8 (11)	-15 (10)	0 (6)
C(42)	3443 (8)	1055 (6)	3571 (4)	138 (10)	65 (5)	36 (3)	27 (11)	1 (9)	-14 (6)
C(43)	6110 (9)	1748 (7)	2308 (5)	146 (11)	73 (5)	49 (4)	-38 (13)	-17 (10)	20 (7)
C(44)	5592 (10)	2271 (6)	1748 (5)	193 (14)	58 (5)	57 (4)	-18 (13)	-51 (12)	3 (7)
C(45)	4497 (9)	1898 (5)	1396 (5)	163 (11)	44 (4)	45 (3)	27 (11)	-24 (10)	-2 (6)
C(46)	3740 (8)	1448 (5)	1779 (5)	135 (10)	45 (4)	47 (3)	12 (10)	-13 (9)	-13 (6)
C(47)	2701 (9)	1112 (6)	1417 (5)	143 (11)	67 (5)	54 (4)	35 (12)	-20 (11)	-20 (7)
C(48)	2446 (10)	1246 (6)	759 (5)	175 (13)	76 (6)	38 (3)	46 (14)	-24 (10)	-10 (7)
C(49)	3192 (10)	1705 (6)	405 (5)	201 (14)	47 (4)	55 (4)	53 (12)	-21 (12)	-8 (7)
C(50)	4232 (10)	2014 (6)	745 (5)	205 (14)	48 (4)	42 (3)	35 (12)	-24 (11)	-12 (6)
C(51)	2898 (12)	1861 (7)	-329 (5)	279 (18)	81 (6)	28 (3)	37 (17)	-37 (11)	-8 (7)
C(52)	2935 (27)	1148 (17)	-733 (9)	336 (44)	125 (17)	18 (5)	-36 (44)	40 (24)	10 (15)
C(53)	2711 (25)	1367 (18)	-1434 (12)	238 (35)	128 (19)	48 (8)	67 (42)	-10 (27)	-36 (20)
C(54)	3856 (28)	504 (20)	-673 (15)	268 (43)	115 (19)	82 (13)	-40 (47)	-98 (38)	15 (25)
C(55)	4675 (18)	174 (9)	-1143 (8)	441 (33)	100 (9)	76 (6)	118 (28)	127 (24)	-44 (12)
C(52')	3629 (24)	1455 (12)	-814 (9)	305 (37)	58 (10)	25 (5)	-22 (31)	11 (22)	8 (12)
C(53')	3612 (33)	1665 (14)	-1541 (11)	503 (66)	63 (12)	39 (8)	-91 (45)	38 (35)	33 (15)
C(54')	4516 (35)	822 (20)	-645 (17)	364 (57)	99 (18)	85 (14)	-2 (52)	-22 (44)	-24 (26)

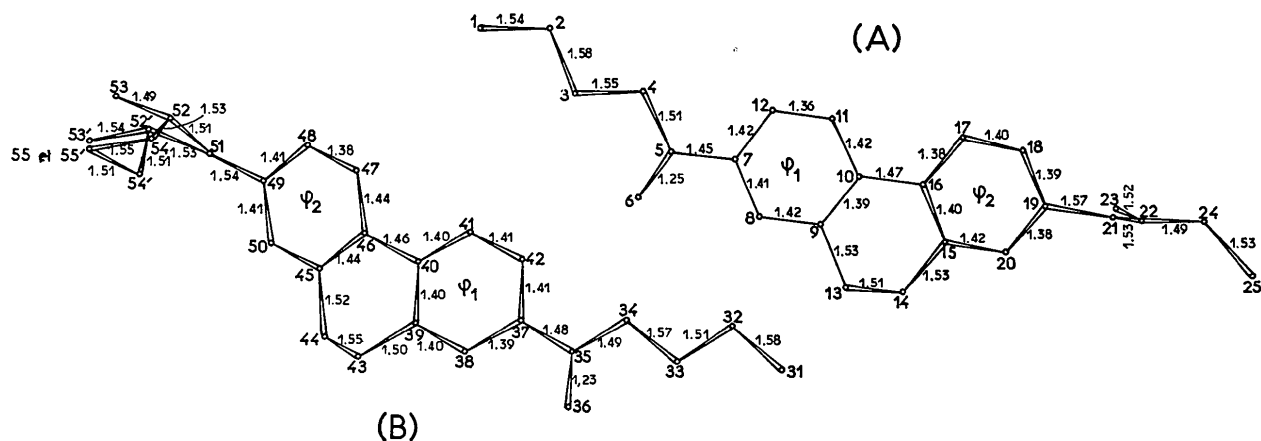


Fig. 2. Projection des molécules *A* et *B* sur le plan moyen de la molécule *A*.

des molécules préfigure déjà une structure de type smectique. La faible densité observée est en faveur d'une cohésion cristalline assurée par des liaisons de van der Waals assez faibles. Il faut noter, en outre, l'absence de fortes interactions entre noyaux.

Nous tenons à remercier, ici, les professeurs J. Billard et J. Jacques (Collège de France) grâce à qui nous avons pu disposer du matériau présenté ici, et avec qui

nous avons eu de fructueuses discussions concernant ce travail.

#### Références

- CANCEILL, J., JACQUES, J. & BILLARD, J. (1974). *Chem. Ind.* n° 15, pp. 615–616.  
 DESTRADE, C. & GASPAROUX, H. (1975). *Lett. J. Phys.* **36**, 105–107.  
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **27**, 368–73.

*Acta Cryst.* (1975). B31, 2706

## Stereochemical Aspects of Local Anesthetic Action. II.\* The Crystal Structure of Cocaine Methiodide

BY M. SHEN AND J. R. RUBLE

*Department of Crystallography, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania 15260, U.S.A.*

AND G. HITE†

*Section of Medical Chemistry and Pharmacognosy, University of Connecticut, School of Pharmacy, Storrs, Connecticut 06268, U.S.A.*

(Received 5 September 1974; accepted 10 June 1975)

**Abstract.**  $C_{18}H_{24}NO_4I$ , space group  $P2_12_12_1$ ,  $a = 7.014$  (4),  $b = 7.416$  (5),  $c = 37.71$  (3) Å;  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.51$ ,  $D_m = 1.52$  g cm $^{-3}$ . The structure was solved by the heavy-atom method. The positional and thermal parameters were refined by full-matrix procedures, converging at  $R = 0.072$  for the observed data. The molecule exists in the piperidine chair conformation.

**Introduction.** Recent studies suggest a correlation between conformation and local anesthetic potency of procaine (I) and 3-acyloxypiperidine (II) analogs of (I) (Lokhandwala, Patel, Patel, Marker, Shafi'ee & Hite, 1971). This led to the design and synthesis of *pseudo*-4-norcocaine (III) which is equal in local anesthetic potency to its less conformationally rigid analog, cocaine (IV) (Shafi'ee & Hite, 1968). From a consideration of stereochemical superimposability patterns, the local anesthetic action of (III) can be rationalized on the basis of the piperidine boat conformation of (IV).

\* Part I: Lokhandwala, Patel, Patel, Merker, Shafi'ee & Hite (1971).

† To whom correspondence should be addressed.