

Chlorure de 4-Nitrobenzohydroxamoyl

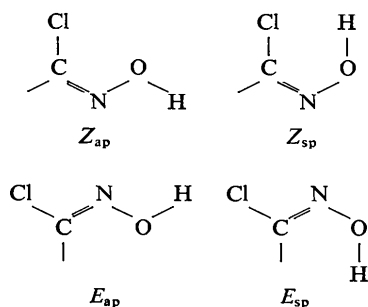
PAR J. P. DECLERCQ, G. GERMAIN ET M. VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 19 juin 1975, accepté le 4 juillet 1975)

Abstract. $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C(Cl)=NOH}$, monoclinic, space group $P2_1/c$, $a=7.547$ (2), $b=7.891$ (2), $c=14.551$ (3) Å, $\beta=107.55$ (2)°, $Z=4$. The structure, solved by direct methods, was refined by least squares to an R value of 0.059 for 902 observed reflexions. The -C(Cl)=N-OH fragment is planar with a Z_{ap} (*syn, trans*) configuration.

Introduction. Les chlorures d'hydroxamoyl R-C(Cl)=N-OH posent un double problème de configuration puisque aux configurations E ou Z autour de la double liaison C=N viennent se combiner, dans l'hypothèse des seules formes planaires, les conformations *syn*-périplanaire (*sp*) ou *anti*-périplanaire (*ap*) autour du lien N-O . Quatre possibilités sont ainsi *a priori* possibles: E_{sp} , E_{ap} , Z_{sp} et Z_{ap} .



Or, on n'isole jamais, semble-t-il, qu'un seul stéréoisomère. Des mesures de moments dipolaires électriques de onze molécules de cette classe amènent Battaglia, Dondoni & Exner (1972) à conclure qu'ils sont probablement en présence de la forme E_{ap} . De leur

côté, Barassin, Armand & Lumbroso (1969) pensent que la configuration doit être Z . C'est pour trancher ce problème que nous avons entrepris l'étude de la structure moléculaire du dérivé où $\text{R} = p\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$, dérivé stable (F. 124–125°C) donnant des cristaux convenables à l'analyse aux rayons X.

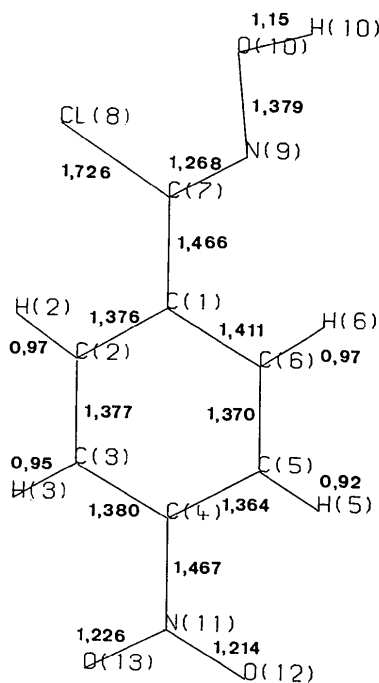


Fig. 1. Numérotation des atomes et distances interatomiques en Å.

Tableau 1. Paramètres ($\times 10^4$) des atomes non-hydrogène

Facteur d'agitation thermique de la forme									
$T = \exp [-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{12}hk + B_{13}hl + B_{23}kl)]$									
	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
C(1)	7446 (2)	5849 (2)	261 (1)	155	165	46	19	55	-35
C(2)	8142 (2)	4316 (2)	661 (1)	220	186	49	35	69	-10
C(3)	8231 (2)	2944 (2)	93 (1)	234	194	58	24	62	28
C(4)	7536 (2)	3127 (2)	-895 (1)	164	162	50	-5	53	-41
C(5)	6849 (2)	4627 (2)	-1320 (1)	234	202	47	27	53	38
C(6)	6798 (2)	5999 (2)	-752 (1)	220	184	50	30	45	39
C(7)	7277 (2)	7305 (2)	855 (1)	200	176	48	22	59	-40
Cl(8)	8462 (1)	7229 (1)	2071 (0)	380	242	45	-20	22	29
N(9)	6298 (2)	8585 (2)	495 (1)	298	160	58	1	111	56
O(10)	6265 (2)	9866 (2)	1134 (1)	401	215	67	-19	131	62
N(11)	7546 (2)	1650 (2)	-1505 (1)	252	217	64	-15	90	2
O(12)	6795 (2)	1776 (2)	-2367 (1)	345	303	64	-62	32	1
O(13)	8288 (2)	347 (2)	-1113 (1)	546	218	85	-5	135	182

Tableau 1 (suite). *Coordonnées des atomes d'hydrogène ($\times 10^4$) et constante de température isotrope B (\AA^2) uniforme et non affinée*

	x	y	z	B
H(2)	8680 (26)	4309 (24)	1355 (13)	4,6
H(6)	6476 (26)	7136 (24)	-1009 (13)	4,6
H(3)	8732 (26)	1892 (23)	371 (13)	4,6
H(10)	5188 (24)	10817 (24)	691 (12)	4,6
H(5)	6383 (25)	4706 (25)	-1979 (13)	4,6

Le spectre de diffraction a été relevé sur un diffractomètre semi-automatique Picker à quatre cercles (Cu $K\alpha$). 1218 réflexions ont été mesurées jusqu'à une valeur maximum de $2\theta = 120^\circ$. 902 de ces réflexions ont une intensité suffisante pour être considérées comme observées. La structure a été résolue par le système de programmes *MULTAN 74* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1974) et affinée par moindres carrés (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966). Les paramètres trouvés à l'issue de l'affinement sont consignés au Tableau 1, pour les atomes numérotés conformément à la Fig. 1.*

Tableau 2. *Angles de valence ($^\circ$)*

C(2)—C(1)—C(6)	118,9 (1)
C(2)—C(1)—C(7)	122,0 (1)
C(6)—C(1)—C(7)	119,1 (1)
C(1)—C(2)—C(3)	121,2 (1)
C(2)—C(3)—C(4)	118,1 (2)
C(3)—C(4)—C(5)	122,4 (1)
C(3)—C(4)—N(11)	118,5 (1)
C(5)—C(4)—N(11)	119,0 (1)
C(4)—C(5)—C(6)	119,2 (2)
C(1)—C(6)—C(5)	120,0 (1)
C(1)—C(7)—Cl(8)	117,8 (1)
C(1)—C(7)—N(9)	121,6 (1)
Cl(8)—C(7)—N(9)	120,6 (1)
C(7)—N(9)—O(10)	115,5 (1)
C(4)—N(11)—O(12)	118,3 (1)
C(4)—N(11)—O(13)	118,0 (1)
O(12)—N(11)—O(13)	123,7 (2)
C(1)—C(2)—H(2)	116 (1)
C(3)—C(2)—H(2)	123 (1)
C(2)—C(3)—H(3)	121 (1)
C(4)—C(3)—H(3)	121 (1)
C(4)—C(5)—H(5)	120 (1)
C(6)—C(5)—H(5)	120 (1)
C(1)—C(6)—H(6)	117 (1)
C(5)—C(6)—H(6)	123 (1)
N(9)—O(10)—H(10)	105 (1)

Discussion. Les distances interatomiques apparaissent en \AA à la Fig. 1. Les écarts-type calculés sont uniformément de 0,002 \AA sur les distances entre atomes lourds et de 0,02 \AA sur les distances entre un atome

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31252: 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.

lourd et un hydrogène. Le Tableau 2 donne les angles en degrés. Toutes les distances sont normales si on les compare aux valeurs moyennes de la publication *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (1965). Notons C—Cl=1,726 \AA contre 1,72 valeur moyenne admise pour C(éthylénique)—Cl; C=N et N—O, respectivement 1,268 et 1,379 \AA à comparer à 1,301 et 1,414 \AA dans $\text{NH}_2\text{—CH=N—OH}$.

La molécule comporte trois fragments plans, aux erreurs d'expérience près:

- (I) C—NO₂
- (II) N—C₆H₄—C
- (III) C—C(Cl)—N—OH

(I) et (II) forment un dièdre d'environ $-5,5^\circ$ et (III) et (II), un dièdre de près de $+13,5^\circ$ comme en témoignent les angles de torsion suivants:

C(3)—C(4)—N(11)—O(12)	+173,9°
C(3)—C(4)—N(11)—O(13)	-4,9
C(5)—C(4)—N(11)—O(12)	-6,2
C(5)—C(4)—N(11)—O(13)	+175,0
C(2)—C(1)—C(7)—Cl(8)	+14,9
C(2)—C(1)—C(7)—N(9)	+165,2
C(6)—C(1)—C(7)—Cl(8)	-168,0
C(6)—C(1)—C(7)—N(9)	+11,9.

Il apparaît nettement (Fig. 1) que la molécule possède la configuration Z (Cl et O en *syn*) autour de C=N et la conformation plane *anti*-périplanaire autour de N—O. C'est donc bien la forme Z_{ap} qui apparaît dans le cristal.

Les auteurs remercient les Professeurs O. Exner (Prague) et A. Dondoni (Bologne) de leur avoir soumis ce problème et fourni les cristaux. L'un d'eux (J.P.D.) titulaire d'un mandat du Fonds National (belge) de la Recherche Scientifique marque sa gratitude envers cette institution.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. National Research Council, Ottawa, Canada.
- BARASSIN, J., ARMAND, J. & LUMBROSO, H. (1969). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3409–3418.
- BATTAGLIA, A., DONDONI, A. & EXNER, O. (1972). *J. Chem. Soc. Perkin II*, pp. 1911–1914.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN 74, a System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. York, Angleterre & Louvain-la-Neuve, Belgique.
- Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (1965). Supplement 1956–1959. Spec. Publ. No. 18. London: The Chemical Society.