

References

- BONATI, F., MINGHETTI, G. & CENINI, S. (1968). *Inorg. Chim. Acta*, **2**, 375–378.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- FLIPPEN, J. L. (1973). *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 6073–6077.
- HARRELD, C. S. & SCHLEMPER, E. O. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1964–1969.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- ITO, T. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1034–1040.
- JOHNSON, R. (1972). Bachelor Thesis, Rutgers Univ., New Brunswick, N. J. 08903.
- LAWTON, S. L. & KOKOTAILO, G. T. (1969). *Nature, Lond.* **251**, 550–551.
- POTENZA, J., GIORDANO, P., MASTROPAOLO, D. & EFRATY, A. (1974). *Inorg. Chem.* **13**, 2540–2544.
- POTENZA, J. & MASTROPAOLO, D. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1830–1835.
- SHELDRIK, G. M. & SHELDRIK, W. S. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 490–497.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 943

Dichloro-3,4 Isobutyranilide

PAR G. PRECIGOUX, B. BUSETTA ET M. HOSPITAL

Laboratoire de Cristallographie et Physique Cristalline associé au CNRS, Université de Bordeaux I,
351 Cours de la Libération, 33405-Talence, France

(Reçu le 19 novembre 1975, accepté le 20 novembre 1975)

Abstract. 3,4-Dichloroisobutyranilide is a weed-killer product with antiandrogenic activity. It crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$; $a=6.003$, $b=20.023$, $c=9.676$ Å, $\beta=110.0^\circ$, $Z=4$. The structure was solved by direct methods. The conformation is that expected for such a molecule. The ordering of the crystal is due to hydrogen bonding (2.84 Å) in the **c** direction and to charge transfer in the **b** direction.

Introduction. Le dichloro-3,4 isobutyranilide (RU 21270) (Topliss, Konzelman & Shapiro, 1963) appartient à une famille chimique connue, d'une part pour ses propriétés herbicides (Good, 1961) et d'autre part pour ses propriétés antiandrogènes (Bonne, 1975). L'analyse radiocristallographique d'un représentant de cette famille nous a semblé intéressante en ce sens qu'elle permet d'étudier sa conformation et aussi les possibilités d'interactions moléculaires que sa structure suggère. La formule chimique est représentée sur la Fig. 1.

Le RU 21270 cristallise par lente évaporation d'une solution alcoolique (méthanol ou éthanol) dans le système monoclinique du groupe de symétrie $P2_1/c$. La

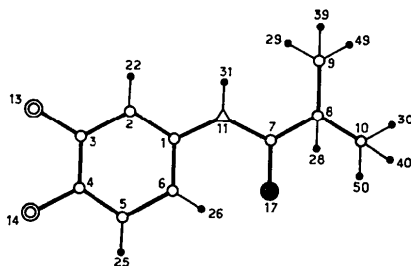


Fig. 1. Dichloro-3,4 isobutyranilide.

maille cristalline a été mesurée sur diffractomètre automatique en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre. Les paramètres sont les suivants: $a=6,003$ (5), $b=20,023$ (9), $c=9,676$ (6) Å, $\beta=110,0$ (1)°. 1540 réflexions indépendantes ont été mesurées sur diffractomètre automatique. La structure a été résolue par la méthode de la multisolution en utilisant le programme *MULTAN* (Main, Germain & Woolfson, 1971) appliqué aux 270 réflexions ayant un facteur normalisé supérieur à 1,40. Les sections de densité électronique faites en utilisant les signes de la meilleure des deux solutions étudiées permettent de placer sans difficultés les 14 atomes lourds de la molécule cherchée.

Les paramètres atomiques ont alors été affinés par moindres carrés et par blocs diagonaux en attribuant un facteur d'agitation thermique isotrope pour chaque atome. Les atomes d'hydrogène ont été placés sur des sections de différences de densité électronique, une fois le facteur R bloqué à 0,120. L'affinement a alors été poursuivi en utilisant un facteur d'agitation thermique anisotrope pour l'ensemble des atomes lourds. Le facteur R en fin d'affinement est égal à 0,064. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont indiqués sur les Tableaux 1 et 2.*

Discussion. Les distances interatomiques et angles de valence sont représentés sur la Fig. 2. En général, toutes les valeurs observées ne diffèrent pas de façon significative des valeurs théoriques; on notera toute-

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31522: 17 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.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique* ($\times 10^4$)

	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₂₃	B ₁₃	B ₁₂
C(6)	-53 (9)	1539 (2)	10285 (5)	519 (22)	24 (1)	113 (6)	0 (4)	285 (20)	17 (9)
C(5)	-1709 (9)	1029 (2)	9933 (5)	461 (21)	28 (1)	145 (7)	10 (5)	320 (21)	7 (9)
C(4)	-1861 (8)	605 (2)	8782 (5)	389 (19)	21 (1)	144 (7)	9 (4)	234 (19)	3 (8)
C(3)	-293 (9)	681 (2)	8028 (4)	456 (20)	19 (1)	110 (6)	0 (4)	246 (19)	10 (8)
C(2)	1396 (8)	1187 (2)	8382 (4)	400 (18)	23 (1)	107 (6)	0 (4)	240 (18)	3 (8)
C(1)	1497 (8)	1622 (2)	9517 (4)	393 (18)	21 (1)	89 (5)	8 (4)	181 (17)	10 (7)
C(7)	4105 (8)	2481 (2)	9041 (4)	438 (19)	21 (1)	93 (5)	15 (4)	207 (18)	24 (8)
C(8)	5661 (8)	3074 (2)	9766 (5)	383 (19)	22 (1)	130 (6)	0 (4)	162 (18)	-7 (8)
C(9)	7276 (11)	3260 (3)	8930 (7)	526 (26)	33 (1)	261 (11)	-24 (7)	407 (30)	-46 (11)
C(10)	4049 (10)	3670 (2)	9810 (6)	527 (25)	23 (1)	226 (10)	-30 (6)	329 (27)	-17 (10)
N(11)	3151 (7)	2146 (1)	9931 (4)	491 (17)	21 (1)	103 (5)	-5 (3)	260 (16)	-8 (7)
O(17)	3645 (7)	2341 (1)	7757 (3)	741 (19)	26 (1)	97 (4)	0 (3)	307 (15)	-66 (7)
Cl(14)	-3965 (2)	-21 (0)	8320 (1)	451 (5)	27 (0)	218 (2)	-7 (1)	329 (6)	-41 (2)
Cl(13)	-364 (2)	140 (0)	6615 (1)	542 (6)	25 (0)	146 (1)	-38 (1)	298 (5)	-37 (2)

Tableau 2. *Coordonnées des atomes d'hydrogène*

	x	y	z	B
H(26)	38 (9)	176 (2)	1116 (5)	6,7
H(25)	-248 (7)	92 (2)	1067 (4)	4,6
H(22)	224 (7)	120 (2)	778 (4)	3,7
H(31)	340 (7)	229 (2)	1096 (4)	4,6
H(28)	663 (7)	298 (2)	1084 (4)	3,4
H(29)	818 (10)	295 (3)	873 (6)	7,7
H(39)	627 (10)	341 (3)	777 (6)	7,8
H(49)	805 (10)	356 (3)	936 (6)	8,1
H(30)	301 (9)	357 (2)	1034 (6)	7,1
H(40)	278 (8)	381 (2)	863 (5)	5,5
H(50)	517 (11)	404 (3)	1042 (6)	9,2

fois: - la faible distance (3,15 Å) séparant les atomes de chlore sur le cycle phényle qui explique: d'abord que les atomes ne puissent pas être dans le plan du cycle (ils sont situés à 0,03 Å de chaque côté du plan moyen) et ensuite que l'angle C(2)-C(3)-Cl(13) soit fermé (117,6°); - l'ouverture des angles de valence C(2)-C(1)-N(11) (122,0°) et de l'angle C(1)-N(11)-C(7) (126,5°), comme d'ailleurs la fermeture de l'angle N(11)-C(7)-C(8) (114,5°) peuvent s'expliquer par les interactions existant entre l'oxygène O(17) et les carbones C(1) (2,84 Å) et C(2) (2,85 Å). Le même phénomène a déjà été observé pour la molécule de cycladiène où le groupe carbonyle est remplacé par un groupe éthylène (Fornies-Marquina, Courseille, Busetta & Hospital, 1972).

La chaîne hétéro atomique présente d'ailleurs une extension maximale, les atomes C(1)-N(11)-C(7)-O(17)-C(8) étant pratiquement situés dans un même plan (l'écart maximal au plan moyen n'excédant pas 0,03 Å). L'angle de ce plan avec celui du cycle phényl est de 26,6°. La disposition des deux méthyles terminaux par rapport au reste de la chaîne peut être représentée par la projection de Newman de la Fig. 3.

La Fig. 4 montre la projection de la structure parallèlement à la direction **c**. Dans cette direction la cohésion cristalline est réalisée par un enchaînement de liaisons hydrogène N-H...O (2,84 Å, angle N-H...O = 172,1°) suivant le plan de glissement. Dans la direction **b**, on notera les contacts importants existant entre cycles phényles symétriques par rapport à un centre

de symétrie et distants de 3,55 Å; la Fig. 5 qui montre la projection d'un des cycles sur le plan de l'autre montre assez clairement le rôle joué par les atomes de chlore à ce niveau. Il y a transfert de charge entre le noyau benzénique donneur et le chlore accepteur. L'écart de 0,03 Å de l'atome Cl(14) du plan moyen du

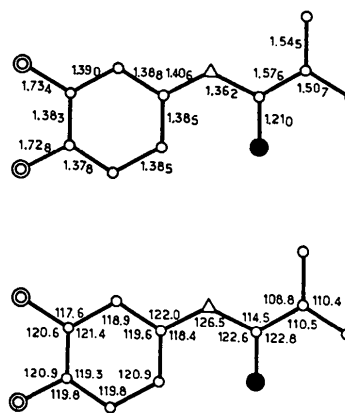


Fig. 2. Distances et angles de valence.

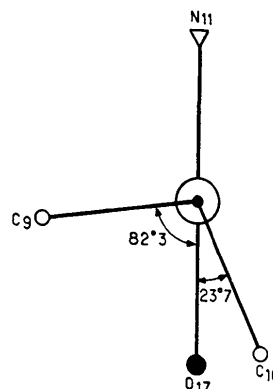


Fig. 3. Projection de Newman suivant (7,8).

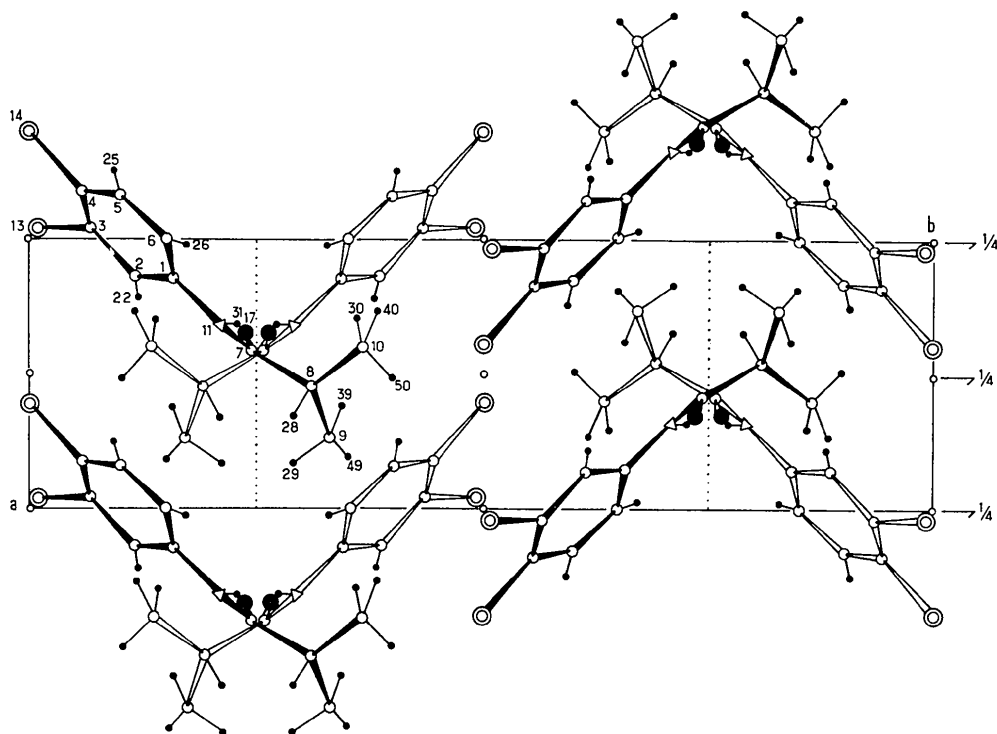
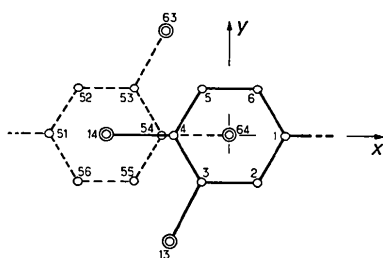
Fig. 4. Projection de la structure suivant c .

Fig. 5. Disposition relative des cycles benzéniques (l'une des molécules est projetée sur le plan de l'autre).

cycle benzénique qui le porte a lieu dans le sens d'une répulsion pour le cycle de la molécule avec laquelle il est en contact. Cette disposition relative entre atomes de chlore et cycle benzénique et cette distance de 3,50 Å environ se retrouvent aussi bien dans l'arrangement des cycles aromatiques dichlorés en *ortho* de la dichloro-2,3

naphthoquinone-1,4 (Breton, 1972) que dans l'arrangement du complexe chlore-benzène (Hassel & Rømming, 1962).

Les auteurs remercient le Centre de Recherches Roussel Uclaf pour avoir donné les cristaux nécessaires à l'étude.

Références

- BONNE, C. (1975). Thèse. Université René Descartes, Paris n° 303.
 BRETON, M. (1972). Thèse. Université de Bordeaux I n° 354.
 FORNIES-MARQUINA, M. J., COURSEILLE, C., BUSETTA, B. & HOSPITAL, M. (1972). *Acta Cryst.* B28, 655-656.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368-376.
 GOOD, N. E. (1961). *Plant Physiol.* 36, 788-792.
 HASSEL, O. & RØMMING, C. (1962). *Quart. Rev.* 16, 1-8.
 TOPLISS, J. G., KONZELMAN, L. M. & SHAPIRO, E. P. (1963). *J. Org. Chem.* 28, 2595-2598.