

Discussion. The atom numbering is shown in Fig. 1 and a stereoscopic view of the molecule in Fig. 2.

N(1), C(2), C(3), C(4) and C(5) of the inner ring are situated in a plane [$0.240x - 0.955y - 0.175z + 5.549 = 0$ (Å)] from which C(2) has the greatest deviation [0.022 (8) Å].

We thank Dr J. Kopf for data collection.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2790–2792

Triméthyl-3,3,5 Phényl-5 Cyclohexanone-oxime

PAR S. TOURE

Laboratoire de Physique Générale de l'Université Nationale de Côte d'Ivoire, 04 BP 322 Abidjan, Côte d'Ivoire

J. LAPASSET

Groupe de Dynamique des Phases Condensées, Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, USTL, 34060 Montpellier CEDEX, France*

ET B. BOYER ET G. LAMATY

Laboratoire de Chimie Organique Physique, USTL, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 2 octobre 1978, accepté le 10 juillet 1979)

Abstract. C₁₅H₂₁NO, $M_r = 231.3$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 14.98$ (2), $b = 7.47$ (1), $c = 12.41$ (2) Å, $\beta = 105.5$ (2)°, $Z = 4$, $D_c = 1.15$ Mg m⁻³. The final R was 0.083. The molecule possesses a chair-type conformation, with the phenyl in an axial position. There are strong interactions between the axial methyl and phenyl groups.

Introduction. La structure géométrique de la cétone correspondante a fait l'objet d'une longue controverse, concernant d'une part sa conformation stable, d'autre part l'orientation du groupe phényle par rapport au cycle. La cétone étant liquide à la température ambiante, nous avons préparé et recristallisé son oxime; une étude préalable nous ayant montré qu'au cours de la réaction il se formait les deux isomères *syn* et *anti* de l'oxime, nous avons recristallisé notre produit jusqu'à l'obtention d'un cristal homogène en l'isomère le plus abondant. Une étude préliminaire a été effectuée sur chambre de Weissenberg. Les paramètres de la maille ont été affinés à partir des mesures exactes des conditions géométriques de diffraction de 15 réflexions (diffractomètre automatique quatre cercles CAD-4

References

- CHATILA, G. (1976). Diplomarbeit, Univ. Hamburg.
EICHER, TH. & WEBER, J. L. (1975). *Top. Curr. Chem./Fortschr. Chem. Forsch.* **57**, 1–109.
GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX*. A program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

Enraf–Nonius; radiation Cu $K\alpha$). 2275 réflexions ont été mesurées ($\theta \leq 65^\circ$), dont 1299 mesurées avec suffisamment de précision ont été conservées [$I \geq 3\sigma(I)$].

Nous avons effectué les corrections de Lorentz–polarisation. Nous n'avons pas tenu compte des effets d'absorption étant donné les faibles dimensions du cristal ($0,2 \times 0,15 \times 0,45$ mm environ), et la valeur peu élevée du coefficient d'absorption linéaire ($\mu = 0,56$ mm⁻¹).

La structure a été déterminée par l'utilisation des méthodes directes, à l'aide du programme *MULTAN* 74 (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974).

La synthèse de Fourier obtenue avec les facteurs de structure normalisés E affectés des phases donnant la meilleure figure de mérite, a permis de placer tous les atomes, sauf les hydrogènes.

Nous avons ensuite effectué un affinement par moindres carrés à l'aide du programme de Busing, Martin & Levy (1962). Par application de la méthode de Hughes (1941), nous avons pris comme poids la quantité $W = 1/(A + BF_o^2)$, avec $A = 1,25$, $B = 0,002$, afin que la quantité $W\Delta F$ soit indépendante de F_o . Nous avons pris une agitation thermique anisotrope

* Laboratoire associé au CNRS.

pour tous les atomes, sauf pour les hydrogènes auxquels nous avons affecté une agitation thermique isotrope égale à l'agitation thermique moyenne des atomes de carbone (ou d'oxygène) auxquels ils sont liés. Les positions des atomes d'hydrogène, obtenues par série différence, n'ont pas été affinées. Nous avons obtenu un facteur R final de 0,083 avec $R = \sum |KF_o - |F_c|| / \sum KF_o$.

Les valeurs des coordonnées atomiques sont données dans le Tableau 1.*

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des coordonnées des atomes d'hydrogène non affinés ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34605: 17 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Paramètres de position ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents

Les écarts types portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses.

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
N	596 (2)	9576 (5)	1188 (3)	2,73 (8)
O	959 (3)	8866 (5)	313 (3)	4,18 (10)
C(1)	1039 (3)	9118 (5)	2167 (4)	2,48 (10)
C(2)	714 (3)	9785 (6)	3131 (4)	2,94 (10)
C(3)	1522 (3)	10660 (6)	4028 (4)	2,73 (10)
C(4)	2323 (3)	9334 (5)	4326 (4)	2,50 (9)
C(5)	2687 (3)	8595 (5)	3360 (4)	2,50 (10)
C(6)	1854 (3)	7862 (6)	2451 (4)	2,90 (10)
C(7)	3259 (3)	9974 (6)	2918 (4)	2,50 (10)
C(8)	3153 (3)	10267 (7)	1789 (4)	3,60 (10)
C(9)	3725 (4)	11483 (9)	1425 (5)	4,93 (15)
C(10)	4391 (4)	12451 (8)	2181 (6)	4,73 (14)
C(11)	4505 (4)	12154 (8)	3309 (6)	4,45 (15)
C(12)	3959 (3)	10929 (7)	3674 (4)	3,46 (10)
C(30)	1201 (4)	11066 (7)	5070 (5)	3,73 (13)
C(31)	1762 (3)	12439 (6)	3563 (4)	3,23 (9)
C(50)	3341 (3)	6985 (7)	3797 (5)	3,76 (13)

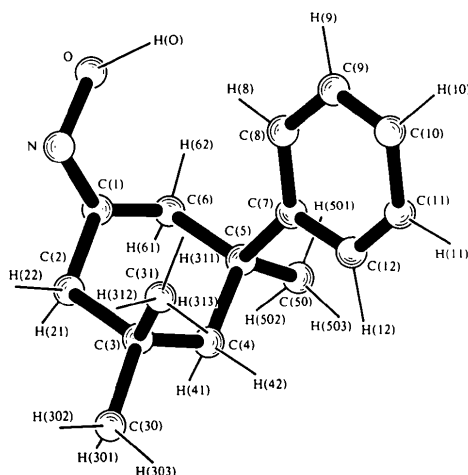


Fig. 1. Géométrie de la molécule.

Discussion. La géométrie de la molécule est représentée sur la Fig. 1. Les distances interatomiques et les angles de valence sont indiqués sur le Tableau 2.

La géométrie trouvée permet d'affirmer immédiatement que l'isomère le plus abondant de l'oxime est l'isomère *syn*; le cycle hexanique apparaît sous forme 'chaise'. Ce résultat infirme les hypothèses de Balasubramanian & Padma (1963), Balasubramanian & d'Souza (1968a,b, 1969) suivant lesquelles le cycle hexanique posséderait une conformation 'croisée', le groupe phényle étant en position pseudo-équatoriale, l'avantage d'une telle disposition étant d'éviter les interactions diaxiales entre méthyle et phényle que l'on supposait être très importante. Shapiro, Gattuso, Hepfinger, Shone & White (1971), Shapiro, Hlubucek, Sullivan & Johnson (1971), Shapiro, Johnston & Towns (1972), Shapiro & Johnston (1972), Shapiro, Johnston, Godwin, Proulx & Shapiro (1972), Shapiro, Johnston & Proulx (1973), Shapiro, Johnston & Shapiro (1973, 1974), Shapiro & Crysam (1973) et Johnston, Shapiro, Shapiro, Proulx, Godwin & Pearce (1975), au contraire, sur la base de résultats obtenus en RMN, en spectroscopie IR et par mesure de moments dipolaires avaient émis l'hypothèse, qui s'est avérée exacte, d'une conformation chaise à phényle axial. Bien que des calculs de mécanique moléculaire (Allinger & Tribble, 1971) soient venus étayer les hypothèses de Shapiro, aucune preuve expérimentale directe de cette conformation n'avait encore été apportée.

Tableau 2. Distances interatomiques et angles de valence

Les distances sont exprimées en Å, les angles en degrés décimaux. Les valeurs maximum des écarts types sur les distances et les angles sont respectivement de 0,01 Å et de 0,6°.

N—O	1,44	C(5)—C(6)	1,54
C(1)—N	1,27	C(5)—C(50)	1,55
C(1)—C(2)	1,49	C(5)—C(7)	1,53
C(1)—C(6)	1,51	C(7)—C(8)	1,38
C(2)—C(3)	1,55	C(8)—C(9)	1,40
C(3)—C(4)	1,52	C(9)—C(10)	1,38
C(3)—C(30)	1,53	C(10)—C(11)	1,38
C(3)—C(31)	1,53	C(11)—C(12)	1,38
C(4)—C(5)	1,55	C(12)—C(7)	1,40
O—N—C(1)	114,7	C(4)—C(5)—C(7)	112,6
N—C(1)—C(2)	118,7	C(4)—C(5)—C(50)	109,0
N—C(1)—C(6)	125,3	C(6)—C(5)—C(7)	113,4
C(2)—C(1)—C(6)	116,0	C(6)—C(5)—C(50)	107,0
C(1)—C(2)—C(3)	111,0	C(7)—C(5)—C(50)	106,5
C(2)—C(3)—C(4)	108,2	C(1)—C(6)—C(5)	113,4
C(2)—C(3)—C(30)	109,3	C(5)—C(7)—C(8)	123,0
C(2)—C(3)—C(31)	108,2	C(5)—C(7)—C(12)	119,5
C(4)—C(3)—C(30)	109,2	C(8)—C(7)—C(12)	117,5
C(4)—C(3)—C(31)	114,0	C(7)—C(8)—C(9)	121,0
C(30)—C(3)—C(31)	107,9	C(8)—C(9)—C(10)	121,0
C(3)—C(4)—C(5)	117,5	C(9)—C(10)—C(11)	118,5
C(4)—C(5)—C(6)	108,2	C(10)—C(11)—C(12)	121,0
		C(11)—C(12)—C(7)	121,3

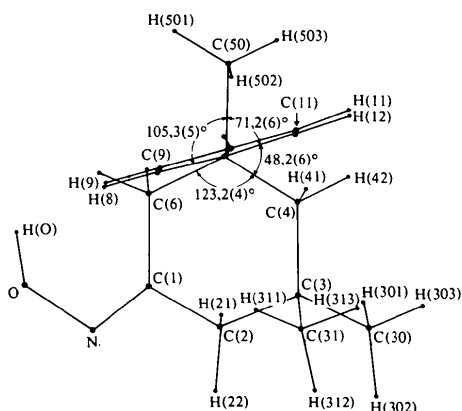


Fig. 2. Projection de la molécule suivant la direction C(5)–C(7) sur un plan orthogonal à cette direction.

La Fig. 2, qui représente une projection de la molécule suivant la liaison C(5)–C(7), permet d'observer la position du plan du phényle par rapport aux autres atomes de la molécule. Nous avons constaté qu'il existait un angle de 20,4 (6)° entre les liaisons C(5)–C(7) et C(3)–C(31), montrant que les groupements méthyle et phényle, en position diaxiales, sont en forte interaction. Nous noterons que cette interaction a amené le plan du phényle dans une direction perpendiculaire au plan défini par C(5), C(7) et C(31); les distances 2,08 (1) et 1,95 (1) Å, entre respectivement H(12) et H(42), et H(8) et H(62), sensiblement inférieures à la somme des rayons de van der Waals de deux hydrogènes, montrent l'importance de la contrainte apportée par cette interaction. Nous pouvons remarquer que l'angle de 20,4 (6)° entre les liaisons C(5)–C(7) et C(3)–C(31) est inférieur à celui trouvé pour les mêmes liaisons dans la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone [23 (5)°, Toure, Lapasset, Boyer & Lamaty, 1979]. Ceci traduit le fait que les interactions diaxiales phényle/méthyle sont moins fortes que les interactions diaxiales méthyle/méthyle et explique pourquoi le phényle occupe la position axiale et non équatoriale.

Les données géométriques précises rendent plus facile l'interprétation des résultats de réactivité chimique ainsi que la discussion des effets isotopiques secondaires, discussion que est donnée par ailleurs (Boyer, 1978).

Nous remercions les membres du Laboratoire de Minéralogie Cristallographie (Université Aix Marseille III) pour la collection de données.

Les calculs ont été effectués à l'Office Central de Mécanographie à Abidjan.

Références

- ALLINGER, N. L. & TRIBBLE, M. T. (1971). *Tetrahedron Lett.* pp. 3259–3262.
- BALASUBRAMANIAN, M. & PADMA, N. (1963). *Tetrahedron Lett.* pp. 49–55.
- BALASUBRAMANIAN, M. & D'SOUZA, A. (1968a). *Tetrahedron*, **24**, 5395–5398.
- BALASUBRAMANIAN, M. & D'SOUZA, A. (1968b). *Tetrahedron*, **24**, 5399–5408.
- BALASUBRAMANIAN, M. & D'SOUZA, A. (1969). *Tetrahedron*, **25**, 2973–2978.
- BOYER, B. (1978). Thèse de Doctorat ès Sciences, Montpellier.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1737–1752.
- JOHNSTON, M. D., SHAPIRO, B. L., SHAPIRO, M. J., PROULX, T. W., GODWIN, A. D. & PEARCE, H. L. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 542–554.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- SHAPIRO, B. L. & CRYSAM, M. L. (1973). *J. Org. Chem.* **38**, 880–893.
- SHAPIRO, B. L., GATTUSO, M. J., HEPFINGER, N. F., SHONE, R. L. & WHITE, N. L. (1971). *Tetrahedron Lett.* pp. 219–222.
- SHAPIRO, B. L., HLUBUCEK, J. R., SULLIVAN, G. R. & JOHNSON, L. F. (1971). *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3281–3283.
- SHAPIRO, B. L. & JOHNSTON, M. D. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8185–8191.
- SHAPIRO, B. L., JOHNSTON, M. D., GODWIN, A. D., PROULX, T. W. & SHAPIRO, M. J. (1972). *Tetrahedron Lett.* pp. 3233–3236.
- SHAPIRO, B. L., JOHNSTON, M. D. & PROULX, T. W. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 520–526.
- SHAPIRO, B. L., JOHNSTON, M. D. & SHAPIRO, M. J. (1973). *Org. Magn. Reson.* **5**, 21–27.
- SHAPIRO, B. L., JOHNSTON, M. D. & SHAPIRO, M. J. (1974). *J. Org. Chem.* **39**, 796–804.
- SHAPIRO, B. L., JOHNSTON, M. D. & TOWNS, R. L. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4381–4382.
- TOURE, S., LAPASSET, J., BOYER, B. & LAMATY, G. (1979). *Acta Cryst.* A paraître.