

Tétraméthyl-3,3,5,5 Cyclohexanone-oxime

PAR SIAKA TOURE

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

JACQUES LAPASSET

Groupe de Dynamique des Phases Condensées (associé au CNRS), Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, place E. Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

ET BERNARD BOYER ET GÉRARD LAMATY

Laboratoire de Chimie Organique Physique, place E. Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 2 octobre 1978, accepté le 8 avril 1980)

Abstract. $C_{10}H_{19}NO$, $M_r = 169.3$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 8.374$ (4), $b = 11.650$ (5), $c = 6.192$ (4) Å, $\alpha = 95.15$ (4), $\beta = 66.93$ (4), $\gamma = 107.25$ (4)°, $Z = 2$, $D_c = 1.058$ Mg m⁻³. The structure was solved by direct methods and refined to $R = 0.077$, using 1042 reflexions [with $I \geq 2\sigma(I)$ and $\theta \leq 65^\circ$] measured on an Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer in the θ - 2θ scan mode with monochromatized Cu $K\alpha$ radiation. The molecular structure shows a strong intramolecular non-bonded interaction between methyl groups in an axial position.

Introduction. La tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone est un des premiers composés pour lequel il ait été raisonnable d'envisager *a priori* une conformation croisée, à cause des interactions diaxiales des groupes méthyles que l'on savait être très importantes: 15,5 kJ mol⁻¹ (Allinger & Miller, 1961).

Le désir de vérifier cette hypothèse a suscité de nombreuses études pour lesquelles plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées: mesures de moments dipolaires (Sandris & Ourisson, 1958; Waegell & Ourisson, 1963; Goaman & Grant, 1963; Shapiro & Chrysam, 1973); spectroscopie IR (Shapiro & Chrysam, 1973); RMN du proton (St Jacques, Bernard & Vaziri, 1970; Anteunis, Shamp & de Boter, 1967; Jefford & Waegell, 1970; Anteunis & Shamp, 1970); RMN du fluor (Shapiro & Chrysam, 1973); et RMN du ¹³C (Stothers & Tan, 1974; Shapiro, Johnston & Shapiro, 1973). Plusieurs calculs de mécanique moléculaire ont été également réalisés (Allinger, Hirsch, Miller & Tyminski, 1969; Fournier & Waegell, 1970). Les résultats de tous ces travaux aboutissent à la même conclusion: ce composé existe sous forme chaise et non sous forme croisée.

Il faut donc par conséquent vérifier toutes ces hypothèses à l'aide des techniques de la radiocristallographie. La cétone elle-même étant liquide à la

température ambiante, nous avons synthétisé et recristallisé son oxime, aussi proche que possible de la cétone elle-même. A notre connaissance, la seule étude radiocristallographique effectuée sur un composé de ce type est celle de Goaman & Grant (1964), sur la dibromo-2,6 *cis*-tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone; dans cette étude, la présence d'atomes de brome déforme sensiblement le squelette carboné et ne permet pas d'obtenir sa conformation exacte.

Après une étude préliminaire sur chambre de Weissenberg et chambre à précession de Buerger, nous avons effectué la collection des intensités sur diffractomètre Enraf–Nonius CAD-4. Les conditions exactes de diffraction, mesurées pour 15 réflexions, nous ont permis de connaître au préalable la valeur précise des paramètres. 1619 réflexions ($\theta \leq 65^\circ$) ont été mesurées; 1402 seulement ont été conservées [$I > 2\sigma(I)$]. Nous avons effectué ensuite les corrections de Lorentz et de polarisation. Etant donné les faibles dimensions du cristal (0,5 × 0,1 × 0,2 mm) et la valeur du coefficient d'absorption linéaire ($\mu = 0,53$ mm⁻¹), nous n'avons pas effectué de correction d'absorption.

La structure a été déterminée en utilisant les méthodes directes (programme *MULTAN* 74: Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974). La position de tous les atomes d'un poids supérieur ou égal à celui du carbone a été révélée sur la première synthèse de Fourier correspondant à l'ensemble de phases ayant la plus forte figure de mérite. Les atomes d'hydrogène sont apparus par série différence. La structure a été affinée par moindres carrés à l'aide du programme de Busing, Martin & Levy (1962); la quantité minimisée était $\sum W|KF_o - |F_c||^2$; les poids ont été déterminés par la méthode de Hughes (1941); $W = (A + BF_o + CF_o^2)^{-1}$ pour $F_o > 40$, avec $A = 8$, $B = -0,306$ et $C = 0,004$; pour $F_o \leq 40$, nous avons pris $W = (2,15)^{-1}$. Nous avons pris une agitation thermique isotrope pour les atomes d'hydrogène (égale à l'agitation thermique

moyenne des atomes auxquels ils sont liés), et une agitation thermique anisotrope pour les autres atomes. Les positions des atomes d'hydrogène n'ont pas été affinées. Nous avons obtenu un indice résiduel final égal à $R = 0,077$ 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 paramètres de position et d'agitation thermique des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35266: 13 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.

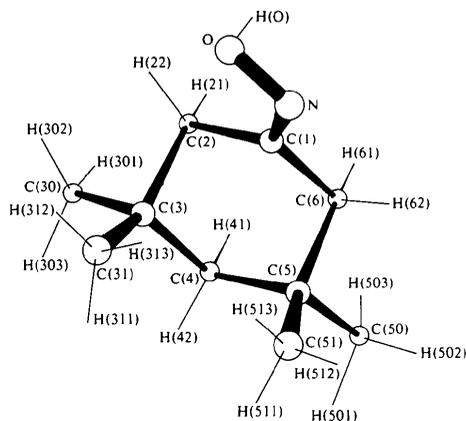


Fig. 1. Géométrie de la molécule.

Tableau 1. Paramètres de position ($\times 10^4$) et B_{eq}

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

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
O	8083 (3)	46 (2)	-8 (5)	5,19 (8)
N	9031 (4)	-721 (3)	-1529 (5)	3,86 (8)
C(1)	8420 (4)	-1183 (3)	-3065 (6)	3,42 (9)
C(2)	6820 (5)	-981 (3)	-3389 (6)	4,01 (9)
C(3)	5411 (4)	-2195 (3)	-3395 (6)	3,85 (9)
C(4)	6380 (4)	-3026 (3)	-5101 (6)	3,99 (9)
C(5)	8056 (4)	-3228 (3)	-4855 (6)	3,73 (9)
C(6)	9344 (4)	-1983 (3)	-4787 (6)	4,07 (9)
C(30)	4107 (6)	-1923 (4)	-4364 (9)	6,42 (15)
C(31)	4330 (6)	-2711 (4)	-905 (7)	5,85 (12)
C(50)	9015 (6)	-3851 (4)	-7080 (8)	5,80 (13)
C(51)	7555 (6)	-3999 (4)	-2710 (8)	6,04 (14)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°)

Pour les longueurs de liaison, les écarts types, portant sur la dernière décimale, figurent entre parenthèses. Pour les angles de valence, les écarts types sont au maximum égaux à 0,3°.

N—O	1,414 (4)	C(4)—C(5)	1,555 (5)
C(1)—N	1,258 (4)	C(5)—C(50)	1,539 (6)
C(1)—C(2)	1,515 (5)	C(5)—C(51)	1,516 (6)
C(1)—C(6)	1,485 (5)	C(5)—C(6)	1,538 (5)
C(2)—C(3)	1,555 (5)		
C(3)—C(4)	1,524 (5)		
C(3)—C(30)	1,551 (6)		
C(3)—C(31)	1,520 (5)		
O—N—C(1)	114,4	C(3)—C(4)—C(5)	118,3
N—C(1)—C(2)	126,0	C(4)—C(5)—C(6)	107,5
N—C(1)—C(6)	118,7	C(4)—C(5)—C(50)	107,4
C(1)—C(2)—C(3)	110,9	C(4)—C(5)—C(51)	112,8
C(2)—C(3)—C(4)	109,0	C(50)—C(5)—C(51)	109,3
C(2)—C(3)—C(30)	106,9	C(6)—C(5)—C(50)	108,3
C(2)—C(3)—C(31)	110,0	C(6)—C(5)—C(51)	111,3
C(30)—C(3)—C(31)	108,8	C(5)—C(6)—C(1)	113,0
C(4)—C(3)—C(30)	107,5	C(2)—C(1)—C(6)	116,3
C(4)—C(3)—C(31)	114,3		

Discussion. La Fig. 1 représente la géométrie obtenue. Les distances interatomiques et les angles de valence sont données dans le Tableau 2.

La géométrie de la molécule montre que le cycle carboné est bien sous forme chaise. Il faut remarquer cependant que les interactions stériques des deux méthyles coaxiaux sont très importantes et entraînent une déformation considérable de la molécule: les deux liaisons axiales C(3)—C(31) et C(5)—C(51) contenues dans un même plan ne sont plus parallèles: la distance C(31)—C(51) de 3,245 (6) Å est nettement supérieure à la distance C(3)—C(5) [2,643 (5) Å].

Cette différence se traduit par un angle de 22,8° entre les liaisons axiales C(3)—C(31) et C(5)—C(51); la déformation correspondante du cycle tend à rapprocher C(4) du plan défini par C(2), C(3), C(5), C(6) tandis qu'elle tend au contraire à écarter C(1) de ce même plan: le plan N, C(1), C(2), C(6) fait un angle dièdre de 49,2 (4)° avec le plan C(2), C(3), C(5), C(6), légèrement plus important que celui observé pour son équivalent dans le triméthyl-3,3,5 phényl-5 cyclohexanone-oxime, qui est de 46,6 (6)° (Toure, Lapasset, Boyer & Lamaty, 1979).

Nous remercions les membres du Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de l'Université Aix Marseille III pour la collection des données.

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

Références

- ALLINGER, N. L., HIRSCH, J. A., MILLER, M. A. & TYMINSKI, I. J. (1969). *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 337–343.
 ALLINGER, N. L. & MILLER, M. A. (1961). *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2145–2146.
 ANTEUNIS, M. & SHAMP, N. (1970). *Bull. Soc. Chim. Belge*, **79**, 437–440.
 ANTEUNIS, M., SHAMP, N. & DE BOTER, H. (1967). *Bull. Soc. Chim. Belge*, **76**, 541–551.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

- FOURNIER, J. & WAEGELL, B. (1970). *Tetrahedron*, **26**, 3195–3219.
- GOAMAN, L. C. G. & GRANT, D. F. (1963). *Tetrahedron*, **19**, 1531–1537.
- GOAMAN, L. C. G. & GRANT, D. F. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1604–1610.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1737–1752.
- JEFFORD, C. W. & WAEGELL, B. (1970). *Bull. Soc. Chim. Belge*, **79**, 427–436.
- 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*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- SANDRIS, C. & OURISSON, G. (1958). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1524–1526.
- SHAPIRO, B. L. & CHRYSAM, M. L. (1973). *J. Org. Chem.* **38**, 880–893.
- SHAPIRO, B. L., JOHNSTON, M. D. & SHAPIRO, M. J. (1973). *Org. Magn. Reson.* **5**, 21–27.
- ST JACQUES, M., BERNARD, M. & VAZIRI, C. (1970). *Can. J. Chem.* **48**, 2386–2392.
- STOTHERS, J. B. & TAN, C. T. (1974). *Can. J. Chem.* **52**, 308–314.
- TOURE, S., LAPASSET, J., BOYER, B. & LAMATY, G. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2790–2792.
- WAEGELL, B. & OURISSON, G. (1963). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 496–503.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 2170–2173

Structure de l'Hydrogénosulfate de la {[Chloro-3 phénylamino)-4 pyridyl-3] sulfonyl}-1 Ethyl-3 Méthyl-1 Urée

PAR L. DUPONT, O. DIDEBERG ET J. TOUSSAINT

Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique B5, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

ET J. DELARGE

Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, Institut de Pharmacie F1, Université de Liège, rue Fusch 5, B-4000 Liège, Belgique

(Reçu le 7 janvier 1980, accepté le 29 avril 1980)

Abstract. $C_{15}H_{18}ClN_4O_3S^+ \cdot HSO_4^-$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 12.787$ (4), $b = 4.553$ (2), $c = 18.448$ (5) Å, $\alpha = 103.49$ (1), $\beta = 75.00$ (1), $\gamma = 95.13$ (1)°, $V = 1008.30$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.537$ Mg m⁻³, $\mu(Cu K\alpha) = 38.70$ mm⁻¹. The structure was refined to a final R value of 0.086 for 2170 unique diffractometer data. Atoms of the chlorophenyl group are disordered with about 0.46 Cl in the 3 position and 0.54 Cl in the 3'; they have large temperature factors. The cohesion of the crystals is the result of van der Waals interactions and two hydrogen bonds between O atoms of HSO_4^- and N of $C_{15}H_{18}ClN_4O_3S^+$.

Introduction. Au cours de travaux sur les pyridine-sulfonamides et leurs dérivés, le Laboratoire de Chimie Pharmaceutique du Professeur C. L. Lapière a synthétisé bon nombre de produits originaux caractérisés par une activité diurétique importante du type 'high ceiling'. Il s'agit d'une nouvelle classe de composés pharmacologiquement très actifs, pour lesquels un certain nombre de paramètres chimiques ont été étudiés en rapport avec l'activité biologique. Il en a résulté l'hypothèse qu'une acidité modérée était

indispensable. Une manière de vérifier cette assertion était de préparer des substances répondant à la structure de base la plus active, mais ne portant pas le proton. C'est pourquoi des composés alkylés sur l'azote acide du groupement pharmacophore ont été synthétisés en faisant appel à l'action des diazoalkanes (Fig. 1). L'isolement et la manipulation de ces produits s'effectuent aisément sous forme de sels tels des nitrates ou des sulfates (Delarge & Lapière, 1978; Delarge, Lapière, de Ridder & Ghys, 1980). Les propriétés chimiques, les spectres IR et RMN de ces composés d'une part, l'absence de propriétés diurétiques d'autre part, laissaient supposer que la méthylation avait eu lieu au bon endroit, toutefois seule une étude radio-cristallographique sur l'un de ces produits au moins pouvait apporter une réponse non équivoque et c'est le résultat de ces travaux qui est l'objet de cette publication. Elle fait suite à plusieurs analyses structurales dont la dernière publiée est celle de l'isopropylcarbamoyleulfamoylate de méthyl-1 (méthyl-3 phénylamino)-4 pyridinio-3 (TMA et TMB) (Dupont, Dideberg & Lamotte, 1979). Les cristaux de l'hydrogénosulfate de la {[chloro-3 phénylamino)-4