

Structure d'Iodures de *N,N,N*-Triméthyl-hydrzonium et Interprétation des Blindages Observés en RMN du Carbone-13

PAR SIMÉON ARSENIYADIS, ANDRÉ LAURENT ET PIERRE MISON

Laboratoire de Chimie Organique III, ERA 611 CNRS, Université Claude Bernard (Lyon I),
43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France

ET RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude Bernard (Lyon I), 43 boulevard du 11 Novembre 1918,
69622 Villeurbanne, France

(Reçu le 22 octobre 1981, accepté le 1 mars 1982)

Abstract

The crystal structures of three *N,N,N*-trimethylhydrazonium iodides, $[R_1R_2C=N-N(CH_3)_3]^+ \cdot I^-$, have been determined. Acetophenone *N,N,N*-trimethylhydrazonium iodide (1E) ($C_{11}H_{17}N_2^+ \cdot I^-$; $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$) is tetragonal, $P4_12_12$, with $a = 10.703$ (3), $c = 22.966$ (2) Å, $Z = 8$, $D_x = 1.54$ Mg m $^{-3}$, $\mu(Ag K\alpha) = 1.26$ mm $^{-1}$. 2,4-Dimethyl-3-pentanone *N,N,N*-trimethylhydrazonium iodide (2) [$C_{10}H_{23}N_2^+ \cdot I^-$; $R_1 = R_2 = CH(CH_3)_2$] is orthorhombic, $Pnma$, with $a = 12.265$ (3), $b = 9.749$ (2), $c = 23.918$ (3) Å, $Z = 8$, $D_x = 1.39$ Mg m $^{-3}$, $\mu(Mo K\alpha) = 2.24$ mm $^{-1}$. 3-Methyl-2-butanone *N,N,N*-trimethylhydrazonium iodide (3E) [$C_8H_{19}N_2^+ \cdot I^-$; $R_1 = CH(CH_3)_2$, $R_2 = CH_3$] is orthorhombic, $Pnma$, $a = 12.769$ (3), $b = 7.857$ (2), $c = 11.485$ (2) Å, $Z = 4$, $D_x = 1.56$ Mg m $^{-3}$, $\mu(Ag K\alpha) = 1.43$ mm $^{-1}$. The intensities were collected on an automatic four-circle diffractometer using Ag $K\alpha$ radiation for (1E) and (3E) and Mo $K\alpha$ for (2). The structures were determined by means of the heavy-atom method. Anisotropic full-matrix least-squares refinements yielded, respectively, final R values of 0.030 for 1242 observed reflections, 0.057 (1492) and 0.032 (859). In the crystals of (2) there are two independent cations which have the same structure, each with m symmetry. In (3E) the cation also has m symmetry. For (1E) a good least-squares mean plane is calculated involving the five main atoms of the cation; this plane acts as a mirror plane except for the phenyl ring. These structure determinations allow the shielding effects observed in the ^{13}C NMR spectra to be rationalized. The shielding of the *syn* methyl carbon in (1E) and (3E) is explained by means of steric interactions. For (2) the shielding of the *syn* and *anti* methine C atoms is also attributed to steric interactions but in such a manner that the shielding of the *anti* methine C atom typically appears

as a result of the gear effect initiated by the *N,N,N*-trimethylammonium group.

Introduction

Il est connu que les valeurs des déplacements chimiques en RMN du carbone-13 sont très sensibles aux variations de la géométrie des molécules. Ainsi l'introduction d'un substituant X en position α du système noté (A) sur la Fig. 1 se traduit généralement par un blindage du signal du carbone γ , considéré comme une conséquence de l'encombrement stérique produit par le substituant X sur l'atome d'hydrogène porté par le carbone γ (Wehrli & Wirthlin, 1976). Cette interaction γ a été interprétée (Grant & Cheney, 1967; Dalling & Grant, 1967) comme résultant d'une polarisation due aux interactions stériques. Elle a aussi été expliquée en partie tout au moins, par un effet *gauche* généralisable

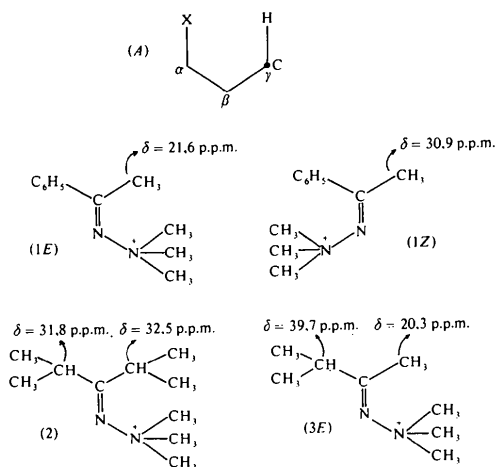


Fig. 1. Formules développées des hydrzoniums et déplacements chimiques caractéristiques en RMN du carbone-13.

à des atomes autres que de carbone (Gorenstein, 1977). Cependant des auteurs suggèrent que l'association encombrement stérique-blindage en RMN ^{13}C doit être envisagée avec précaution, particulièrement dans les systèmes complexes (Grover, Guthrie, Stothers & Tan, 1973). De plus il a été montré que la valeur du blindage n'augmente pas avec la taille du substituant (Schneider & Hoppen, 1974).

Lors d'une étude structurale récente d'iodures de *N,N,N*-triméthyl-hydrazonium nous avons dans de nombreux cas observé un effet de blindage (Arseniyadis, Laurent & Mison, 1980). Un exemple typique est reporté sur la Fig. 1; le blindage de 9,3 p.p.m. du carbone du groupe méthyle de l'isomère (1E) par rapport à celui de l'isomère (1Z) peut s'interpréter par un effet stérique dû au substituant triméthylammonium. Dans le cas de l'hydrazonium de la diméthyl-2,4 pentanone-3 (2) (Fig. 1) on s'attendrait à observer une nette différence entre les déplacements chimiques des deux carbones méthiniques; or celle-ci ($\Delta\delta = +0,07$ p.p.m.) n'est pas significative bien que le carbone en *syn* de l'ammonium soit soumis à l'encombrement stérique de ce groupe et que le carbone *anti* n'en subisse pas *a priori* l'effet. Pour la diméthyl-2,4 pentanone-3 elle-même, dans laquelle il n'y a pas d'effet stérique, le déplacement chimique des deux carbones méthiniques est de 38,9 p.p.m. (Hawkes, Herwig & Roberts, 1974), valeur nettement supérieure à celles obtenues dans (2).

Dans un but de comparaison nous avons synthétisé l'hydrazonium de la méthyl-3 butanone-2 (3E) (Fig. 1). Le déplacement chimique du carbone méthylique en *syn* ($\delta = 20,3$ p.p.m.) est voisin de celui observé dans (1E): 21,6 p.p.m. Cela permet de supposer, comme pour (1E), l'existence d'un effet stérique sur ce groupe méthyle. On constate de plus que les déplacements chimiques du carbone méthinique du groupe isopropyle *anti* dans (2) et (3E) sont très différents: 31,8 et 39,7 p.p.m. Ainsi toutes ces observations suggèrent-elles l'existence d'un effet de blindage sur les deux carbones méthiniques de (2). Afin de préciser la géométrie des cations et d'aller plus avant dans l'interprétation des résultats obtenus en RMN du carbone-13, nous avons déterminé les structures cristallines des iodures des trois hydrazoniums (1E), (2) et (3E).

Résultats expérimentaux

Le mode de préparation des iodures a été décrit par ailleurs (Arseniyadis, Laurent & Mison, 1980). Les cristaux de (1E) et (2) ont été obtenus à partir de solutions dans des mélanges éthanol-oxyde de diéthyle et ceux de (3E) dans le chloroforme.

La symétrie a été recherchée à l'aide de clichés de Weissenberg et de précession. Pour l'iodure (1E) la symétrie tétragonale et l'examen des réflexions révèlent

le groupe de Laue $4/mmm$ (examen confirmé à l'aide du diffractomètre indiqué ci-dessous); l'extinction systématique des ordres $00l$ pour $l \neq 4n$ et $h00$ pour $h = 2n + 1$ détermine l'appartenance au groupe $P4_2,2$. Pour les iodures (2) et (3E) la symétrie orthorhombique observée et l'extinction systématique des ordres $0kl$ pour $k + l = 2n + 1$ et $hk0$ pour $h = 2n + 1$, déterminent l'appartenance soit au groupe $Pn2_1a$ soit $Pnma$. Au cours de la détermination des structures le groupe $Pnma$ s'est imposé pour ces deux composés.

Les intensités des réflexions d'un octant de la sphère-limite ont été mesurées au moyen d'un diffractomètre CAD-4 Nonius à partir de cristaux taillés en parallélépipèdes de dimensions en millimètres: $0,30 \times 0,30 \times 0,45$ pour (1E); $0,25 \times 0,25 \times 0,40$ pour (2); et $0,05 \times 0,35 \times 0,45$ pour (3E). Le nombre de réflexions examinées a été de 4132 pour (1E), 4119 pour (2) et 2193 pour (3E). Le rayonnement utilisé était Ag $K\alpha$ pour (1E) et (3E) et Mo $K\alpha$ pour (2). Les mesures ont été effectuées avec balayage ω - θ pour (1E) et (2), et ω - $\frac{1}{2}\theta$ pour (3E). L'angle θ a été limité à 23° pour (1E), 30° pour (2) et 25° pour (3E). Seules 1242 réflexions pour (1E), 1492 pour (2) et 859 pour (3E), émergeant de plus de 30% du fond continu ($I > 1,3I_f$), ont été réellement mesurées et considérées pour la détermination et l'affinement des structures. Il est à remarquer que pour l'iodure (2) une correction de dérive a dû être pratiquée, l'intensité de référence ayant décru linéairement jusqu'à 33% de sa valeur initiale. Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées, l'absorption étant négligée.

Les spectres RMN du carbone-13 ont été enregistrés sur un spectrographe XL-100 Varian à 25,2 MHz en solution dans CDCl_3 avec le Me_4Si pris comme référence interne. Paramètres d'acquisition: largeur spectrale 5000 Hz; temps d'acquisition 0,6 s; angle d'impulsion 30° ; délai entre impulsions 0 s; précision relative sur le déplacement chimique $\pm 0,1$ p.p.m. Le découplage hétéronucléaire $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ en large bande (2000 Hz) était réalisé par bruit et centré à +4 p.p.m. Le découplage hétéronucléaire partiel 'off resonance' était réalisé par simple irradiation centrée à -4 p.p.m.

Détermination des structures

Pour l'iodure (1E), partant des coordonnées indiquées pour l'iode par la fonction de Patterson, la méthode de l'atome lourd a révélé progressivement la structure. La formule chimique s'identifie au motif asymétrique.

Pour (2) l'interprétation de la fonction de Patterson suggère de placer les huit atomes d'iode de la maille sur deux lots de positions $4(c)$ du groupe $Pnma$. Les synthèses Fourier consécutives font apparaître que la structure doit être décrite à l'aide de deux cations indépendants traversés par le même miroir du groupe et possédant donc chacun la symétrie m .

Pour (3E) l'interprétation de la fonction suggère de même que les quatre atomes d'iode de la maille sont en position 4(c) du groupe *Pnma*. La synthèse Fourier consécutive montre que le cation est traversé par un miroir du groupe et qu'il est donc aussi de symétrie *m*.

Les trois structures ont ensuite été traitées de manière similaire. L'affinement avec paramètres *B* d'agitation thermique isotrope a conduit en huit itérations à réduire l'indice $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ à 0,064 pour l'iode (1E); 0,096 pour (2) et 0,117 pour (3E). L'affinement avec coefficients β_{ij} d'agitation thermique anisotrope a abaissé en quatre itérations les valeurs à 0,064 pour (1E); 0,063 pour (2) et 0,043 pour (3E). Les positions des atomes d'hydrogène sont apparues sur les séries-différence consécutives. Chacun a été affecté du facteur B_{eq} de son atome de carbone

porteur. Les coordonnées de ces atomes d'hydrogène ont alors été affinées en six itérations en même temps que tous les paramètres des autres atomes. Pour l'iode (1E) l'indice final *R* calculé pour les 1242 mesures retenues est de 0,030 et l'indice pondéré $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ vaut 0,045. Les mêmes indices pour les 1492 mesures de (2) valent respectivement: 0,057 et 0,050. Et pour les 859 mesures de (3E): 0,032 et 0,043. La pondération utilisée a été du type $w = (a|F_o| + b)^{-2}$ calculée à partir des courbes classiques de variation de $|\Delta F|_{moyen}$ en fonction de $|F_o|_{moyen}$. Les paramètres atomiques affinés sont présentés dans les Tableaux 1, 2 et 3.*

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les trois composés ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36719: 60 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. Iodure (1E): coordonnées relatives avec écarts-type et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalente

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
I	0,84426 (6)	-0,17041 (7)	0,63857 (4)	5,2 (1)
N(1)	0,5504 (8)	-0,0435 (7)	0,5193 (4)	3,7 (3)
N(2)	0,4639 (8)	0,0227 (7)	0,4808 (4)	3,5 (3)
C(1)	0,3481 (9)	-0,0012 (8)	0,4816 (4)	3,5 (3)
C(2)	0,2732 (13)	-0,0935 (12)	0,5142 (7)	5,1 (4)
C(3)	0,2736 (9)	0,0795 (9)	0,4409 (5)	3,7 (3)
C(4)	0,3054 (9)	0,2046 (10)	0,4339 (5)	3,5 (3)
C(5)	0,2402 (10)	0,2810 (10)	0,3973 (6)	4,8 (4)
C(6)	0,1412 (10)	0,2329 (11)	0,3658 (6)	5,0 (5)
C(7)	0,1092 (11)	0,1083 (13)	0,3714 (5)	5,2 (3)
C(8)	0,1750 (10)	0,0335 (9)	0,4089 (5)	4,0 (4)
C(9)	0,6760 (11)	0,0155 (13)	0,5045 (7)	5,0 (4)
C(10)	0,5251 (12)	-0,0178 (14)	0,5819 (6)	4,8 (5)
C(11)	0,5601 (12)	-0,1798 (9)	0,5067 (7)	5,0 (4)

Tableau 3. Iodure (3E): coordonnées relatives avec écarts-type et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalente

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

Position de Wyckoff		x	y	z	B_{eq} (Å ²)
N(1)	4(c)	0,3609 (4)	$\frac{1}{4}$	-0,0288 (4)	2,8 (3)
N(2)	4(c)	0,4235 (4)	$\frac{1}{4}$	0,0802 (4)	3,2 (3)
C(1)	4(c)	0,3841 (5)	$\frac{1}{4}$	0,1824 (5)	3,0 (4)
C(2)	4(c)	0,2738 (6)	$\frac{1}{4}$	0,2272 (7)	4,2 (4)
C(3)	4(c)	0,4689 (6)	$\frac{1}{4}$	0,2751 (6)	4,2 (5)
C(4)	8(d)	0,4631 (6)	0,4101 (11)	0,3481 (5)	6,1 (4)
C(5)	4(c)	0,2446 (6)	$\frac{1}{4}$	-0,0249 (7)	4,8 (6)
C(6)	8(d)	0,3971 (5)	0,4042 (8)	-0,0912 (4)	4,4 (3)

Tableau 2. Iodure (2): coordonnées relatives avec écarts-type et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalente

Les paramètres des atomes analogues des deux cations indépendants sont sur une même ligne.

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

Position de Wyckoff		x	y	z	B_{eq} (Å ²)	x	y	z	B_{eq} (Å ²)	
4(c)	I(1)	-0,45931 (7)	$\frac{1}{4}$	0,41788 (3)	4,7 (1)	I(2)	-0,08322 (7)	$\frac{1}{4}$	0,59463 (4)	5,5 (1)
1er cation					2ème cation					
4(c)	N(1)	-0,4472 (7)	$\frac{1}{4}$	0,6169 (3)	3,4 (3)	N(3)	-0,0430 (7)	$\frac{1}{4}$	0,4145 (3)	3,8 (3)
4(c)	N(2)	-0,5602 (7)	$\frac{1}{4}$	0,6396 (4)	4,4 (4)	N(4)	-0,0326 (7)	$\frac{1}{4}$	0,3525 (4)	4,9 (4)
4(c)	C(1)	-0,6426 (9)	$\frac{1}{4}$	0,6086 (5)	4,0 (5)	C(8)	0,0593 (8)	$\frac{1}{4}$	0,3297 (4)	3,9 (4)
4(c)	C(2)	-0,6537 (9)	$\frac{1}{4}$	0,5458 (5)	4,1 (5)	C(9)	0,1743 (9)	$\frac{1}{4}$	0,3548 (6)	5,4 (6)
4(c)	C(3)	-0,7480 (11)	$\frac{1}{4}$	0,6429 (6)	6,4 (8)	C(10)	0,0549 (11)	$\frac{1}{4}$	0,2663 (6)	5,8 (8)
4(d)	C(4)	-0,4225 (7)	0,3759 (9)	0,5836 (4)	4,8 (4)	C(11)	-0,0005 (10)	0,3787 (12)	0,4410 (4)	6,6 (5)
4(c)	C(5)	-0,3794 (11)	$\frac{1}{4}$	0,6684 (6)	5,8 (6)	C(12)	-0,1684 (13)	$\frac{1}{4}$	0,4228 (8)	7,4 (8)
8(d)	C(6)	-0,7117 (9)	0,3806 (11)	0,5265 (4)	5,8 (4)	C(13)	0,2325 (8)	0,3788 (17)	0,3374 (8)	8,1 (5)
8(d)	C(7)	-0,7580 (14)	0,3796 (23)	0,6771 (6)	9,8 (6)	C(14)	-0,0041 (11)	0,3847 (16)	0,2483 (5)	8,6 (6)

Description des structures

(1) Iodure (1E)

Le composé qui s'identifie au motif asymétrique a été dessiné par le programme ORTEP (Johnson, 1965) (Fig. 2). Les longueurs et angles principaux de liaison intramoléculaires sont dans le Tableau 4.

On calcule que les atomes N(1), N(2), C(1), C(2), C(3) s'écartent très peu de leur plan moyen (Tableau 4). L'atome C(9) appartient à ce plan et les atomes C(10) et C(11) sont presque à égale distance du plan. On peut ainsi considérer qu'il constitue un pseudo-miroir pour le cation, groupe phényle excepté. On note que le plan moyen du groupe phényle fait un angle de 38,1 (7)° avec celui du pseudo-miroir.

Le groupe *N,N,N*-triméthyl-ammonium est axé autour de la liaison N(2)–N(1) de manière à éloigner au maximum ses groupes méthyle de la zone du

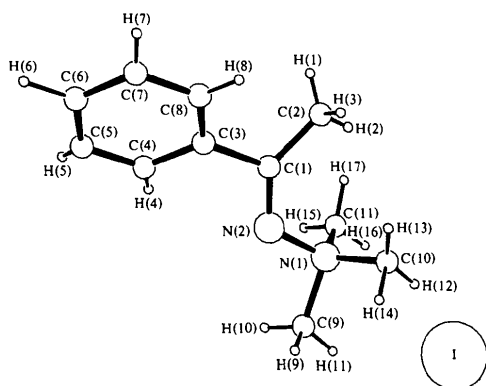


Fig. 2. Iodure de *N,N,N*-triméthyl-hydrazone de l'acétophénone (1E).

Tableau 4. Iodure (1E): principales longueurs (Å) et principaux angles (°) de liaison intramoléculaires; distances (Å) au plan moyen des atomes N(1), N(2), C(1), C(2), C(3)

N(2)–N(1)	1,463 (10)	C(7)–C(6)	1,383 (17)		
C(1)–N(2)	1,267 (13)	C(8)–C(3)	1,378 (14)		
C(2)–C(1)	1,475 (15)	C(8)–C(7)	1,369 (16)		
C(3)–C(1)	1,501 (14)	C(9)–N(1)	1,523 (14)		
C(4)–C(3)	1,391 (15)	C(10)–N(1)	1,488 (16)		
C(5)–C(4)	1,364 (15)	C(11)–N(1)	1,491 (12)		
C(6)–C(5)	1,383 (16)				
N(2)–N(1)–C(9)	102,9 (8)	C(2)–C(1)–C(3)	114,4 (9)		
N(2)–N(1)–C(10)	112,3 (8)	C(1)–C(3)–C(4)	119,7 (9)		
N(2)–N(1)–C(11)	113,6 (9)	C(1)–C(3)–C(8)	122,3 (9)		
C(9)–N(1)–C(10)	107,4 (1,0)	C(4)–C(3)–C(8)	118,0 (1,0)		
C(9)–N(1)–C(11)	107,5 (9)	C(3)–C(4)–C(5)	121,5 (1,0)		
C(10)–N(1)–C(11)	112,3 (1,0)	C(4)–C(5)–C(6)	119,4 (9)		
N(1)–N(2)–C(1)	120,9 (8)	C(5)–C(6)–C(7)	120,1 (1,0)		
N(2)–C(1)–C(2)	132,4 (1,0)	C(6)–C(7)–C(8)	119,6 (1,1)		
N(2)–C(1)–C(3)	113,2 (8)	C(7)–C(8)–C(3)	121,4 (1,0)		
Equation du plan: $1,536x - 7,170y - 16,729z + 7,515 = 0$					
N(1)	-0,015 (8)	N(2)	0,022 (8)	C(1)	0,002 (8)
C(2)	0,033 (14)	C(3)	-0,011 (11)	C(9)	0,001 (14)
C(10)	-1,285 (14)	C(11)	1,187 (13)		

carbone C(2). Néanmoins l'effet stérique agrandit l'angle N(2)–C(1)–C(2) [132,4 (1,0)°] et diminue les angles N(2)–C(1)–C(3) [113,2 (8)°] et C(2)–C(1)–C(3) [114,4 (9)°]. On observe à l'intérieur du groupe hydrazone que les angles N(2)–N(1)–C(10) [112,3 (8)°] et N(2)–N(1)–C(11) [113,6 (9)°] sont plus ouverts que l'angle N(2)–N(1)–C(9) [102,9 (8)°] ce qui peut aussi être attribué à l'encombrement stérique.

(2) Iodure (2)

Il y a deux cations cristallographiquement indépendants mais isostructuraux. Chacun est traversé par un même miroir du groupe et possède donc la symétrie *m*. Les longueurs et angles principaux de liaison sont dans le Tableau 5. Un des cations, le premier numéroté, est représenté sur la Fig. 3. La position (i) est $(x, \frac{1}{2} - y, z)$.

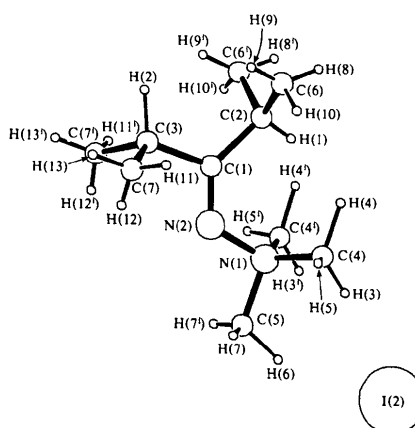


Fig. 3. Iodure de *N,N,N*-triméthyl-hydrazone de la diméthyl-2,4-pentanone-3 (2) (1er cation seulement).

Tableau 5. Iodure (2): principales longueurs (Å) et principaux angles (°) de liaison intramoléculaires

1er cation		2ème cation	
N(2)–N(1)	1,488 (12)	N(4)–N(3)	1,487 (13)
C(1)–N(2)	1,254 (14)	C(8)–N(4)	1,253 (13)
C(2)–C(1)	1,507 (17)	C(9)–C(8)	1,533 (15)
C(3)–C(1)	1,533 (17)	C(10)–C(8)	1,517 (17)
C(4)–N(1)	1,494 (10)	C(11)–N(3)	1,500 (12)
C(5)–N(1)	1,485 (16)	C(12)–N(3)	1,551 (17)
C(6)–C(2)	1,530 (12)	C(13)–C(9)	1,503 (17)
C(7)–C(3)	1,510 (22)	C(14)–C(10)	1,560 (15)
C(4)–N(1)–C(5)	109,2 (6)	C(11)–N(3)–C(12)	106,9 (7)
C(4)–N(1)–C(4')	110,5 (9)	C(11)–N(3)–C(11')	113,6 (1,2)
N(2)–N(1)–C(4)	112,5 (5)	N(4)–N(3)–C(11)	113,1 (6)
N(2)–N(1)–C(5)	102,7 (9)	N(4)–N(3)–C(12)	102,3 (1,0)
N(1)–N(2)–C(1)	122,3 (9)	N(3)–N(4)–C(8)	120,8 (9)
N(2)–C(1)–C(2)	131,5 (1,1)	N(4)–C(8)–C(9)	131,1 (1,1)
N(2)–C(1)–C(3)	111,3 (1,1)	N(4)–C(8)–C(10)	113,8 (1,0)
C(2)–C(1)–C(3)	117,2 (1,1)	C(9)–C(8)–C(10)	115,1 (1,1)
C(6)–C(2)–C(1)	110,1 (7)	C(13)–C(9)–C(8)	109,2 (8)
C(6)–C(2)–C(6')	112,6 (1,1)	C(13)–C(9)–C(13')	113,3 (1,4)
C(7)–C(3)–C(1)	111,0 (1,0)	C(14)–C(10)–C(8)	107,1 (8)
C(7)–C(3)–C(7')	113,7 (1,6)	C(14)–C(10)–C(14')	114,7 (1,5)

L'effet stérique dû au groupe triméthylammonium est tel que les groupements méthyle du groupe isopropyle *syn* sont repoussés à 'l'intérieur' de l'angle C(2)–C(1)–C(3); par contre ceux du groupe isopropyle *anti* sont repoussés à l'intérieur de l'angle N(2)–C(1)–C(3) (Fig. 3). Comme dans l'iodure (1E), il y a deux groupes méthyle du groupe triméthylammonium opposés au groupe situé en *syn*, et on observe les mêmes déformations angulaires: l'angle du type N(2)–C(1)–C(2) est agrandi [valeur moyenne pour les deux cations indépendants: 131,3 (1,1)°] et les deux angles du type C(2)–C(1)–C(3) et N(2)–C(1)–C(3) sont diminués [valeur des moyennes respectives: 116,1 (1,1) et 112,6 (1,1)°].

Concernant le groupe hydrazone, comme dans l'iodure (1E), on retrouve un angle N(2)–N(1)–C(5) nettement plus fermé [valeur moyenne: 102,5 (1,0)°] que les deux autres: N(2)–N(1)–C(4) et N(2)–N(1)–C(4¹) égaux par symétrie dans chaque cation et de valeur moyenne: 112,8 (5)°. Les valeurs obtenues dans l'iodure (2) pour ces trois types d'angles sont respectivement quasi-égales à celles obtenues dans (1E).

Enfin, on peut noter que les deux ions iodure indépendants ont des rôles différents dans la structure: I(2) est *grosso modo* aligné avec les atomes d'azote de chacun des deux cations indépendants, faisant face chaque fois aux trois groupes méthyle du groupement ammonium. Dans les structures des iodures (1E) et (3E) un ion iodure est toujours dans cette disposition mais n'intéresse qu'un seul cation.

(3) Iodure (3E)

Le composé est représenté sur la Fig. 4; la position (i) est $(x, \frac{1}{2} - y, z)$. Les longueurs et angles principaux de liaison sont dans le Tableau 6. Un miroir du groupe traverse le cation qui possède donc la symétrie *m* comme ceux de l'iodure (2).

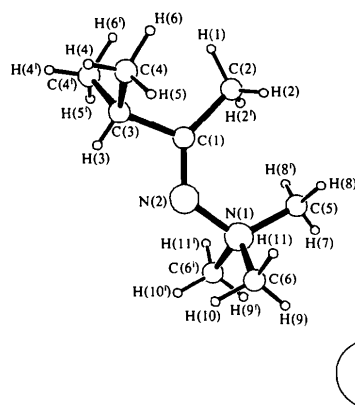


Fig. 4. Iodure de *N,N,N*-triméthyl-hydrazone de la méthyl-3 butanone-2 (3E).

Tableau 6. Iodure (3E): principales longueurs (Å) et principaux angles (°) de liaison intramoléculaires

N(2)–N(1)	1,486 (7)	C(4)–C(3)	1,514 (8)
C(1)–N(2)	1,277 (7)	C(5)–N(1)	1,485 (9)
C(2)–C(1)	1,499 (10)	C(6)–N(1)	1,482 (6)
C(3)–C(1)	1,519 (10)		
N(2)–N(1)–C(5)	120,8 (5)	N(2)–C(1)–C(2)	133,3 (6)
N(2)–N(1)–C(6)	103,9 (3)	N(2)–C(1)–C(3)	111,3 (5)
C(5)–N(1)–C(6)	109,1 (4)	C(2)–C(1)–C(3)	115,4 (6)
C(6 ¹)–N(1)–C(6)	109,7 (6)	C(1)–C(3)–C(4)	110,7 (5)
N(1)–N(2)–C(1)	124,2 (5)	C(4)–C(3)–C(4 ¹)	112,4 (7)

Comme dans les iodures (1E) et (2) l'effet stérique du groupe *N,N,N*-triméthyl-ammonium élargit l'angle N(2)–C(1)–C(2) à une valeur supérieure à 130° [133,3 (6)°]; les angles C(2)–C(1)–C(3) et N(2)–C(1)–C(3) sont de ce fait réduits à des valeurs comparables à celles observées dans (1E) et (2): 115,4 (4) et 111,3 (5)°. D'autre part le groupe méthyle en *syn* ne semble ni produire, ni répercuter d'effet stérique accusé sur le groupe isopropyle *anti* puisque ses deux groupes méthyles sont à 'l'intérieur' de l'angle C(2)–C(1)–C(3).

Par rapport aux iodures (1E) et (2) le groupement hydrazone présente la particularité d'avoir subi une quasirotation d'environ 60° autour de la liaison N(1)–N(2) et de n'opposer ainsi qu'un groupe méthyle au groupe *syn*. Ce fait expliquerait peut-être pourquoi les groupes méthyle du groupe isopropyle *anti* restent à 'l'intérieur' de l'angle C(2)–C(1)–C(3). En tout cas le changement de nature du groupe *anti* effectué en passant de l'iodure (1E) à l'iodure (3E) est à lui-seul capable de provoquer cette rotation du groupe hydrazone autour de la liaison entre les atomes d'azote. Enfin, comme pour les iodures (1E) et (2), pour le groupe méthyle opposé au groupe *syn* il y a ouverture de l'angle N(2)–N(1)–C(5) [120,8 (5)°] mais beaucoup plus largement sans doute à cause de la position sur le même miroir des deux atomes de carbone méthylé. Les deux autres angles égaux par symétrie: N(2)–N(1)–C(6) et N(2)–N(1)–C(6¹) ont une valeur très voisine de celles observées pour les iodures (1E) et (2): 103,9 (3)°.

Discussion

Etant donné les écarts peu significatifs constatés d'un cation à l'autre pour les angles du système des cinq atomes N(1), N(2), C(1), C(2), C(3), il est justifié d'en calculer les valeurs moyennes, d'autant plus que les cinq atomes sont coplanaires. La Fig. 5, où elles sont portées, résume ainsi les déformations angulaires attribuables à l'effet stérique du groupe *N,N,N*-triméthyl-ammonium dans le système plan des cinq atomes. En RMN du carbone-13, si ces déformations

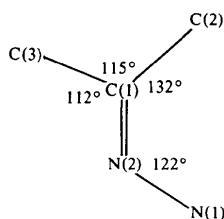


Fig. 5. Valeur moyenne des angles pour les trois iodures.

angulaires peuvent influencer sur les déplacements chimiques des carbones porteurs des groupes en *syn* et en *anti* de l'ammonium, on peut admettre que l'effet en est identique dans les trois hydrazoniums puisqu'elles sont les mêmes. Par conséquent la comparaison des résultats obtenus en RMN pour les trois cations apparaît raisonnable.

Concernant l'hydrazonium (3*E*), si le blindage du carbone méthylé *syn* C(2) semble résulter de l'encombrement stérique du groupe ammonium, il est vraisemblable au vu de la structure (Fig. 4) qu'il existe aussi une interaction γ entre le groupe isopropyle et ce carbone C(2); la position des méthyles de ce groupe à 'l'intérieur' de l'angle C(2)—C(1)—C(3) et la position de l'hydrogène H(1) la rendent possible sinon probable. Ainsi le blindage de C(2) résulterait de deux effets stériques simultanés. Par ailleurs on peut remarquer que le carbone méthinique C(3) est libre de toute interaction stérique dans le système des atomes N(2), C(1), C(3) ce qui contribuerait à la valeur importante de son déplacement chimique.

Pour l'hydrazonium (1*E*), par analogie avec (3*E*) et compte tenu que le déplacement chimique de l'atome C(2) a presque la même valeur, on peut tout aussi vraisemblablement interpréter le blindage par deux interactions stériques, l'une avec le groupement ammonium et l'autre avec le groupement phényle.

Enfin pour le cation (2) la suggestion que chacun des carbones méthiniques C(2) et C(3) subisse un effet de blindage semble devoir être confirmée. En effet pour l'atome C(2) il s'agirait du blindage par interaction stérique avec l'ammonium constaté aussi dans les cations (1*E*) et (3*E*). Pour l'atome C(3) le blindage proviendrait d'une interaction γ avec le groupe isopropyle *syn*, étant donné la position de l'hydrogène H(2) et celles des méthyles de l'isopropyle *syn* à 'l'intérieur' de l'angle C(2)—C(1)—C(3) (Fig. 3). Autrement dit il s'agirait d'un effet d'engrenage induit par effet stérique de l'ammonium, responsable des conformations privilégiées observées pour les deux groupes isopropyle. Cet effet d'engrenage n'existant ni dans la diméthyl-2,4 pentanone-3 ni dans l'hydrazonium (3*E*), les atomes de carbone méthinique de ces deux composés doivent donc être déblindés par rapport à ceux de (2): c'est effectivement ce que nous avons observé.

Références

- ARSENIYADIS, S., LAURENT, A. & MISON, P. (1980). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 233–245.
 DALLING, D. K. & GRANT, D. M. (1967). *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6612–6622.
 GORENSTEIN, D. G. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2254–2258.
 GRANT, D. M. & CHENEY, B. V. (1967). *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5315–5318.
 GROVER, S. H., GUTHRIE, J. P., STOTHERS, J. B. & TAN, C. T. (1973). *J. Magn. Reson.* **10**, 227–230.
 HAWKES, G. E., HERWIG, K. & ROBERTS, J. D. (1974). *J. Org. Chem.* **39**, 1017–1028.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 SCHNEIDER, H. J. & HOPPEN, V. (1974). *Tetrahedron Lett.* pp. 579–582.
 WEHRLI, F. W. & WIRTHLIN, T. (1976). *Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra*, pp. 27–29. London: Heyden.

Acta Cryst. (1982). B**38**, 2190–2196

Structure of 2,3,4 α ,4 $\alpha\beta$,6,7,8 $\alpha\beta$ -Heptamethyl-4 $\alpha\beta$,5,8,8 $\alpha\beta$ -tetrahydro-1-naphthoquin-4 β -ol* and a Comparison with Four Other Derivatives

BY ANTHONY S. SECCO AND JAMES TROTTER

Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada V6T 1Y6

(Received 20 November 1981; accepted 22 February 1982)

Abstract

Crystals of C₁₇H₂₆O₂, *M_r* = 262.4, are monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 7.497 (2), *b* = 16.792 (3), *c* =

* IUPAC name: 4 β -hydroxy-2,3,4 α ,4 $\alpha\beta$,6,7,8 $\alpha\beta$ -heptamethyl-4 $\alpha\beta$,5,8,8 $\alpha\beta$ -tetrahydro-1(4*H*)-naphthalenone.

12.687 (3) Å, β = 105.30 (1)°, *Z* = 4, *D_c* = 1.141, *D_o* = 1.140 g cm⁻³. The structure was solved by direct methods and the subsequent structural refinement yielded a final *R* value of 0.041 for 1934 reflections. Despite the *syn* hydroxyl group, the bulkier methyl causes the molecules to adopt a conformation typical of