

liaison hydrogène, la distance interatomique est beaucoup plus longue que les précédentes [1,97 (7) Å] et l'angle O(25)—H(44)···O(24) prend pour valeur 118 (5)°.

Références

- ADAMS, J. E. & MORSI, S. E. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1345–1347.
- BACON, G. E. & JUDE, R. J. (1973). *Z. Kristallogr.* **138**, 19–40.
- BRASSY, C., BODO, B. & MOLHO, D. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2559–2562.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CULBERSON, C. F. (1969). In *Chemical and Botanical Guide to Lichen Products*. Chapel Hill: Univ. North Carolina Press.
- DYER, J. R., BAILLIE, A. C., BALTHIS, V. M. & BERTRAND, J. A. (1967). Abs. Southeastern Regional Meet. Am. Chem. Soc., Atlanta, Georgia, 1–3 novembre.
- GUILHEM, J. (1977). *Cryst. Struct. Commun.* **6**, 33–38.
- KIM, H. S. & JEFFREY, G. A. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1123–1131.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *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.
- PATTABHI, V. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1766–1768.
- SINGH, T. P. & VIJAYAN, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 557–562.
- SUNDARALINGAM, M. & JENSEN, L. H. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1053–1058.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 3128–3130

tert-Butyl-2-*trans* Oxa-7 Bicyclo[4.1.0]heptanecarbonitrile-3-*trans*

PAR N^oDÉDÉ EBBY

Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Nationale de Côte d'Ivoire, 04 BP 322 Abidjan 04, Côte d'Ivoire

JACQUES LAPASSET

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, USTL, place E. Bataillon, 34060-Montpellier CEDEX, France

ET LOUIS PIZZALA ET HUBERT BODOT

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université de Provence, Centre de St Jérôme, 13397-Marseille CEDEX 13, France

(Reçu le 15 janvier 1980, accepté le 21 juin 1982)

Abstract. C₁₁H₁₇NO, $M_r = 179$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 11.47$ (2), $b = 6.67$ (1), $c = 16.10$ (2) Å, $\beta = 120.4$ (2)°, $Z = 4$, $D_c = 1.112$ Mg m⁻³, $\mu = 0.561$ mm⁻¹. Full matrix least-squares refinement converged at $R_w = 0.071$ for 1354 observed reflexions [$I > 3\sigma(I)$]. The six-membered ring is in a half-chair conformation with some puckering. Several structural data are compared with those of the parent cyclohexene, and the differences are justified. A significant intermolecular interaction between the epoxy and the cyano groups is analysed.

Introduction. Le composé étudié a été obtenu par époxydation du *tert*-butyl-3 cyclohexenecarbonitrile-3-*cis* au cours d'une réaction stéréosélective à 100% (Pizzala, Aycard & Bodot, 1977). Le principal objectif de ce travail est de montrer dans quelle mesure

l'introduction du cycle à trois chaînons modifie la structure moléculaire par rapport au cyclohexène correspondant (Viani & Lapasset, 1978; Viani, Lapasset, Aycard & Bodot, 1979).

Le produit étudié se détruisant à l'air libre, nous avons enfermé un monocristal de dimensions 0,29 × 0,21 × 0,17 mm du composé dans un tube de Lindemann scellé. Après une étude préliminaire sur chambre de Weissenberg, qui nous a permis de déterminer les caractéristiques de la maille, nous avons mesuré ($\sin \theta/\lambda < 0,6$ Å⁻¹; balayage $\theta/2\theta$) les intensités de 1601 réflexions indépendantes à la température ambiante sur un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4, avec la radiation Cu $K\alpha$ filtrée par du nickel. Parmi celles-ci, 1354 avec $I > 3\sigma(I)$ ont été considérées comme observées et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous n'avons pas effectué de correction d'absorption ($\mu = 0,561$ mm⁻¹).

0567-7408/82/123128-03\$01.00

© 1982 International Union of Crystallography

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

Les écarts-type entre parenthèses affectent le dernier chiffre des valeurs indiquées.

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + 2\beta_{12}ab \cos \gamma + 2\beta_{13}ac \cos \beta + 2\beta_{23}bc \cos \alpha).$$

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
C(1)	7441 (3)	3546 (5)	8637 (2)	3,7 (1)
C(2)	7071 (3)	5508 (5)	8105 (2)	3,5 (1)
C(3)	6822 (3)	7119 (5)	8682 (2)	3,8 (1)
C(4)	5855 (4)	6317 (6)	8994 (3)	4,7 (1)
C(5)	6472 (4)	4589 (7)	9697 (3)	4,9 (1)
C(6)	7133 (3)	3088 (5)	9395 (2)	4,1 (1)
C(22)	8004 (4)	6088 (6)	7704 (3)	4,3 (1)
C(23)	7605 (5)	8154 (8)	7225 (4)	6,9 (2)
C(24)	9510 (4)	6156 (8)	8481 (3)	6,3 (1)
C(25)	7784 (6)	4560 (10)	6938 (4)	7,9 (2)
C(32)	8059 (4)	7843 (5)	9555 (3)	4,6 (1)
N(320)	8960 (4)	8406 (6)	10247 (3)	6,6 (1)
O(7)	6312 (3)	2237 (4)	8441 (2)	4,8 (1)

La structure, résolue à l'aide de la série des programmes *MULTAN* (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974), a été affinée par la méthode de moindres carrés avec matrice complète (Busing, Martin & Levy, 1962). Au départ les poids de chaque mesure ont été pris égaux à 1. Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir de synthèses de Fourier différence. Ils ont été insérés dans les deux derniers cycles d'affinement en leur affectant un coefficient d'agitation thermique égal au B_{eq} de l'atome auquel ils sont liés. Au cours de ces deux derniers cycles, nous avons utilisé le schéma de pondération de Hughes (1941): nous avons pris les poids $w = (a_w + b_w F_o + c_w F_o^2)^{-1}$ pour toutes les réflexions, avec $a_w = 1,001$; $b_w = 0,32$; $c_w = 0,0002$, de manière à rendre la quantité $w\Delta F$ indépendante de F_o .

Dans ces conditions, nous avons obtenu un facteur d'accord $R_w = 0,071$.

Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux de Doyle & Turner (1968) pour tous les atomes à l'exception des atomes d'hydrogène pour lesquels les valeurs de Stewart, Davidson & Simpson (1965) ont été adoptées.

Les coordonnées atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents sont portés dans le Tableau 1.*

Discussion. La géométrie de la molécule est indiquée sur la Fig. 1. Les valeurs des distances interatomiques, des angles de valence et des angles de torsion

endocycliques le long des liaisons du cycle sont rassemblées dans les Tableaux 2 et 3.

Les principales différences conformationnelles et géométriques entre l'époxyde étudié ici et le cyclohexène correspondant (Viani & Lapasset, 1978; Viani, Lapasset, Aycard & Bodot, 1979) portent:

– sur la longueur de la liaison C(1)–C(6) nettement plus longue (1,46 Å) que celle d'une double liaison (1,31 Å);

– sur la conformation du cycle, très proche d'une conformation demi-chaîse pour l'époxyde, alors que le cyclohexène présente une conformation intermédiaire entre demi-chaîse et sofa; les plus grands écarts portent sur les angles dièdres endocycliques φ_{45} et φ_{56} ($|\Delta\varphi| = 7,0$ et $7,8^\circ$ respectivement);

– sur la rotation du groupement *tert*-butyle; les déviations par rapport à la conformation décalée idéale

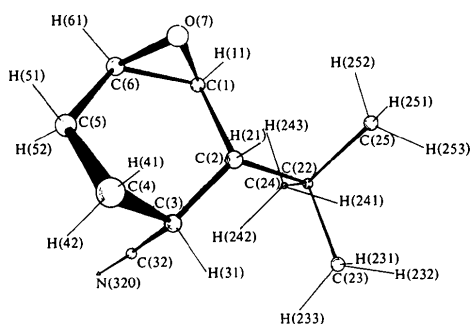


Fig. 1. Représentation de la molécule projetée suivant **b** avec la numérotation des atomes.

Tableau 2. Longueurs de liaison (Å) et angles de valence (°) avec les écarts-type entre parenthèses

C(1)–C(2)	1,502 (5)	C(1)–C(2)–C(3)	110,5 (3)
C(2)–C(3)	1,538 (5)	C(2)–C(3)–C(4)	110,0 (3)
C(3)–C(4)	1,529 (5)	C(3)–C(4)–C(5)	111,6 (3)
C(4)–C(5)	1,516 (6)	C(4)–C(5)–C(6)	113,3 (3)
C(5)–C(6)	1,479 (5)	C(5)–C(6)–C(1)	120,7 (3)
C(6)–C(1)	1,465 (5)	C(6)–C(1)–C(2)	122,7 (3)
C(6)–O(7)	1,450 (4)	O(7)–C(1)–C(2)	115,7 (2)
C(1)–O(7)	1,458 (4)	O(7)–C(1)–C(6)	59,5 (2)
C(2)–C(22)	1,554 (5)	O(7)–C(6)–C(1)	60,0 (2)
C(3)–C(32)	1,484 (5)	O(7)–C(6)–C(5)	116,4 (2)
C(22)–C(23)	1,531 (5)	C(6)–O(7)–C(1)	60,5 (2)
C(22)–C(24)	1,537 (5)	C(1)–C(2)–C(22)	113,5 (3)
C(22)–C(25)	1,519 (7)	C(3)–C(2)–C(22)	117,1 (3)
C(32)–N(320)	1,133 (6)	C(2)–C(22)–C(23)	109,9 (4)
		C(2)–C(22)–C(24)	113,2 (3)
		C(2)–C(22)–C(25)	107,7 (4)
		C(2)–C(3)–C(32)	114,7 (3)
		C(4)–C(3)–C(32)	107,9 (3)
		C(3)–C(32)–N(320)	176,0 (6)

Tableau 3. Angles de torsion endocycliques (°)

	φ_{12}	φ_{23}	φ_{34}	φ_{45}	φ_{56}	φ_{61}
Expérience	19,8 (3)	–49,8 (2)	65,2 (3)	–45,9 (3)	14,8 (3)	–2,0 (3)
Demi-chaîse	15	–46	63	–46	15	0

* Les listes des facteurs de structure, des coordonnées des atomes d'hydrogène et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38024: 11 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.

étant moins accentuées ($\Delta\varphi = 12,4^\circ$) que celles observées pour l'homologue cyclohexénique ($\Delta\varphi = 14,5^\circ$).

Par opposition, il faut insister sur les bonnes concordances entre les valeurs de certains paramètres géométriques caractéristiques de l'époxyde et du cyclohexène correspondant (respectivement pour les deux valeurs données entre parenthèses): C(2)–C(22)–C(24) (113,2 et 113,0°), C(3)–C(2)–C(22) (117,1 et 117,7°), C(2)–C(3)–C(32) (114,7 et 114,1°), C(4)–C(3)–C(32) (107,9 et 109,0°), C(22)–C(2)–C(3)–C(32) (59,97 et 59,9°).

Quant aux distances intermoléculaires courtes analysées selon la méthode déjà utilisée pour les dérivés cyclohexéniques (Viani, Lapasset, Aycard & Bodot, 1979), elles montrent qualitativement une contrainte stérique plus forte dans l'époxyde. En effet il se manifeste pour ce dernier trois interactions C...H fortes: C(23)...H(31) (2,58 Å), C(32)...H(242) (2,46 Å) et (C32)...H(52) (2,69 Å), alors que le dérivé cyclohexénique ne présente qu'une seule interaction forte de ce type (2,67 Å).

Ces comparaisons suggèrent les conclusions suivantes:

- la contrainte du cycle à six chaînons est certainement plus faible dans l'époxyde à cause de la longueur de la liaison C(6)–C(1); cela explique certainement le fait que le cycle soit plus proche de la demi-chaise théorique;

- les différences de rotation du groupement *tert*-butyle peuvent s'expliquer en observant que l'hydrogène H(11) est à égales distances des groupements méthyles C(24) et C(25), alors que l'hydrogène correspondant de l'homologue cyclohexénique est en situation dissymétrique par rapport aux méthyles correspondants, ce qui permet une rotation plus importante du groupement *tert*-butyle.

Dans le domaine des interactions intermoléculaires, la Fig. 2 met en évidence la proximité de l'époxyde d'une molécule avec le groupement cyano de la molécule voisine. La disposition relative de ces groupements est telle que:

- les hydrogènes H(31¹) et H(61) à caractère acide (électrophile) sont proches de l'oxygène O(7) et de l'azote N(320¹) respectivement, tous deux ayant un caractère nucléophile.

- les dipôles des deux groupements [orientés selon m –O(7), m étant le milieu de la liaison C(1)–C(6) et selon C(32¹)–N(320¹)] sont à peu près antiparallèles avec un angle dièdre de 168° et des angles par rapport à O(7)–C(32¹) de 88° et de 103° respectivement. Dans

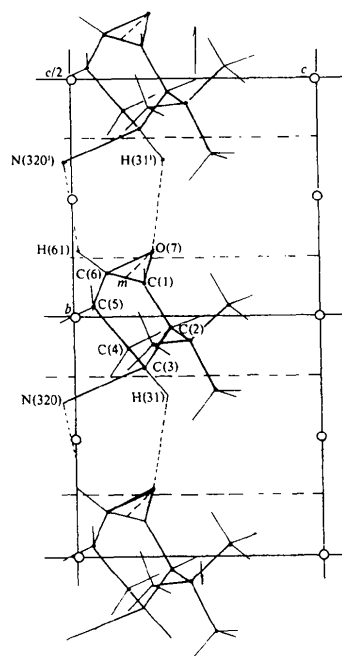


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan yOz . Vue d'un empilement partiel illustrant la proximité de l'époxyde avec le groupement cyano de la molécule de la maille voisine. Le code de symétrie est (i) $x, y - 1, z$.

ces conditions, l'énergie potentielle des deux dipôles (Böttcher, 1973) est bien attractive et correspond à 96% de celle de deux dipôles strictement antiparallèles.

Références

- BÖTTCHER, C. J. F. (1973). *Theory of Electric Polarization*, pp. 113–118. Amsterdam, London, New York: Elsevier.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1737–1752.
- 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-la-Neuve, Belgique.
- PIZZALA, L., AYCARD, J. P. & BODOT, H. (1977). *Mol. Struct.* **39**, 67–77.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- VIANI, R. & LAPASSET, J. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1195–1198.
- VIANI, R., LAPASSET, J., AYCARD, J. P. & BODOT, H. (1979). *J. Org. Chem.* **44**(6), 899–902.