

Acta Cryst. (1984), **C40**, 1599–1602

Dichloro-7,7 Diméthyl-1,6 Bicyclo[4.1.0]heptanecarbonitrile-3-*trans*, C₁₀H₁₃Cl₂N, à 109 K

PAR N'DÉDÉ EBBY

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

JACQUES LAPASSET

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France*

ET JEAN-PIERRE AYCARD, LOUIS PIZZALA ET HUBERT BODOT

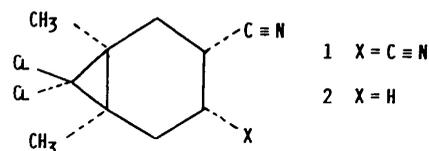
Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille CEDEX 13, France

(Reçu le 5 novembre 1982, accepté le 5 avril 1984)

Abstract. $M_r = 218.14$, orthorhombic, $Cmc2_1$, $a = 7.336$ (2), $b = 11.828$ (3), $c = 11.868$ (3) Å, $V = 1029.2$ (8) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.36$, $D_x = 1.358$ Mg m⁻³, $Mo K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 0.56$ mm⁻¹, $F(000) = 456$, $T = 109$ (2) K, final $R = 0.051$ for 1396 reflections. The molecule is in a special position and is related to its enantiomer by a statistical mirror. The racemate compound crystallizes as a solid solution in perfect disorder. The molecule shows a tendency to be in a sofa conformation. The cyano group is axial and forms dipole–dipole interactions with the C–Cl bonds, which stabilize this conformer.

Introduction. L'étude du dichloro-7,7 diméthyl-1,6 bicyclo[4.1.0]heptanedicarbonitrile-3-*trans*,4-*trans* (Ebby, Lapasset, Pizzala, Aycard & Bodot, 1980) (composé 1) a montré que la conformation du cycle à six chaînons est intermédiaire entre la forme demi-chaise attendue et la forme sofa; dans ces conditions, il est prévisible que celui de la molécule étudiée ici (composé 2) présente une conformation semblable; comme le substituant cyano peut *a priori* adopter une position équatoriale ou axiale, un des buts de cette étude était de préciser quel est le conformère présent à l'état solide.

De plus, une étude RMN du composé en solution (Pizzala, 1979) a montré que les deux conformères ont même énergie; ce résultat est à opposer à la prépondérance du composé (1) par rapport à ses diastéréoisomères après mise en équilibre chimique (Pizzala, Aycard & Bodot, 1977).



Un intérêt supplémentaire *a posteriori* de la structure cristalline de ce composé réside dans le fait que le produit synthétisé sous forme de racémate cristallise sous forme d'une solution solide parfaite, dans laquelle les molécules des deux énantiomères occupent les mêmes sites cristallins, avec un taux de 50%, les faisant ainsi apparaître comme étant reliées par un plan de symétrie statistique.

Partie expérimentale. D_m mesuré par flottation. Cristal parallélépipédique à base losange de dimensions inférieures à $0,24 \times 0,4 \times 0,4$ mm. Diffractomètre Enraf–Nonius CAD-3 équipé du dispositif LT–Nonius de refroidissement par jet d'azote gazeux. 20 réflexions pour déterminer les paramètres de maille. Pas de corrections d'absorption. $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 0,595$ Å⁻¹. Une réflexion de référence mesurée chaque 60 mesures; pas de variations systématiques observées. 1436 réflexions indépendantes collectées, parmi lesquelles 1396 conservées [$I > 3\sigma(I)$]. h 0–12, k 0–20, l 0–20. La valeur de D_m conduit à la présence de quatre molécules dans la maille. Comme le groupe $Cmc2_1$ comporte huit positions équivalentes, il s'ensuit que la molécule doit se trouver en position particulière, résultat paradoxal compte tenu du fait que le motif de base ne possède pas de plan symétrie. Détermination de la structure par méthodes directes [programme *MULTAN* (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1976)]

* Laboratoire associé au CNRS, LA 233.

montre que la molécule se trouve effectivement dans sa plus grande partie, en position particulière sur un miroir passant par Cl(71), Cl(72) et C(7); C(1), C(2) et C(11) sont les symétriques de C(6), C(5), C(61) respectivement, par rapport à ce même miroir. Par contre, C(3) et C(4), ainsi que C(32) du groupement C≡N apparaissent nettement dédoublés avec des hauteurs de pics correspondant à des 'demi-atomes'. L'azote du groupement cyano, qui occupe des positions très voisines dans les deux configurations, donne un seul pic très allongé dans la direction **a**, perpendiculaire au miroir. Ces observations nous ont conduit à l'hypothèse de l'existence d'un désordre statistique parfait dans le cristal, chaque site moléculaire pouvant être occupé aléatoirement par une molécule droite ou gauche; les atomes Cl(71), Cl(72), C(7), C(1), C(2), C(5), C(6), C(11), C(61) et N(320) occupant exactement le même emplacement dans les deux cas. Une étude préalable avait été entreprise à l'aide de mesures collectées à la température ambiante; l'agitation thermique observée, nettement plus élevée, n'avait pas permis de résoudre en deux pics séparés les demi-atomes C(61) du groupement cyano; c'est pour cette raison que nous avons entrepris l'étude à basse température, objet de ce mémoire. Affinement par moindres carrés (Busing, Martin & Levy, 1962); quantité minimisée: $\sum w |F_o| - |F_c|$. Hydrogènes localisés par série différence, sauf les 'demi-hydrogènes' H(31), H(41) et H(42) placés en position théorique. Agitation thermique anisotrope pour les atomes lourds. Hydrogènes affectés du B_{eq} des atomes porteurs. Facteur de diffusion de Doyle & Turner (1968) pour les atomes lourds, et de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les hydrogènes. Pas de schéma de pondération ($w = 1$). R final de 0,051.* Max. $\Delta/\sigma = 0,1$, max. et min. de la densité électronique de la série de Fourier des différences = 0,0 et 0,4 e Å⁻³.

Discussion. Les coordonnées atomiques sont données dans le Tableau 1 et les principaux angles de valence et longueurs de liaison dans le Tableau 2. La Fig. 1 montre une représentation de la structure.

Désordre statistique. Cette étude montre que le produit étudié se présente sous la forme d'une solution solide parfaite d'un énantiomère dans l'autre, dans la proportion de 50%; le plan de symétrie observé est en réalité un miroir introduit par le caractère 'parfait du désordre'. Des solutions solides de ce type ont été mises en évidence dans plusieurs composés organiques (Chion, Lajzerowicz, Bordeaux, Collet & Jacques,

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et les coordonnées d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39376: 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.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique équivalents avec écarts-type entre parenthèses*

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} (\mathbf{a}_i, \mathbf{a}_j) \quad (ij = 1, 2, 3).$$

| | x | y | z | $B_{eq}(\text{Å}^2)$ |
|--------|-------------|-------------|------------|----------------------|
| C(1) | 0,6050 (3) | 0,1988 (2) | 0,8158 (2) | 0,99 (4) |
| C(2) | 0,7050 (4) | 0,1475 (2) | 0,7150 (3) | 1,35 (5) |
| C(3) | 0,5884 (9) | 0,0554 (5) | 0,6576 (5) | 1,45 (10) |
| C(4) | 0,4101 (10) | 0,1075 (5) | 0,6156 (5) | 1,57 (11) |
| C(7) | 0,5 | 0,3076 (3) | 0,8010 (3) | 1,01 (6) |
| C(11) | 0,7075 (4) | 0,1798 (3) | 0,9250 (3) | 1,57 (5) |
| C(32) | 0,5487 (9) | -0,0415 (5) | 0,7324 (6) | 1,80 (11) |
| N(320) | 0,5 | -0,1152 (5) | 0,7928 (7) | 2,95 (11) |
| Cl(71) | 0,5 | 0,4097 (1) | 0,9097 | 1,55 (2) |
| Cl(72) | 0,5 | 0,3775 (1) | 0,6688 (1) | 1,46 (2) |

Les atomes déduits par symétrie par rapport au miroir n'ont pas été reportés dans le tableau.

Tableau 2. *Principaux angles de valence (°) et longueurs de liaison (Å) avec écarts-type entre parenthèses*

| | | | |
|-----------------|-----------|--------------------|-----------|
| C(1)–C(2) | 1,530 (4) | C(3)–C(4) | 1,534 (9) |
| C(1)–C(6) | 1,547 (3) | C(3)–C(32) | 1,479 (8) |
| C(1)–C(7) | 1,512 (4) | C(4)–C(5) | 1,528 (7) |
| C(1)–C(11) | 1,516 (4) | C(32)–N(320) | 1,184 (9) |
| C(2)–C(3) | 1,545 (7) | | |
| C(1)–C(2)–C(3) | 110,9 (3) | C(11)–C(1)–C(6) | 119,8 (2) |
| C(2)–C(3)–C(4) | 109,6 (4) | C(11)–C(1)–C(7) | 118,7 (2) |
| C(2)–C(3)–C(32) | 113,1 (5) | C(1)–C(7)–C(6) | 61,5 (2) |
| C(3)–C(4)–C(5) | 110,4 (4) | C(1)–C(7)–Cl(71) | 119,8 (2) |
| C(6)–C(1)–C(2) | 118,8 (2) | C(1)–C(7)–Cl(72) | 119,9 (2) |
| C(7)–C(1)–C(2) | 119,5 (2) | Cl(71)–C(7)–Cl(72) | 109,1 (2) |
| C(11)–C(1)–C(2) | 111,7 (2) | C(3)–C(32)–N(320) | 173,6 (6) |
| C(7)–C(1)–C(6) | 59,2 (1) | | |

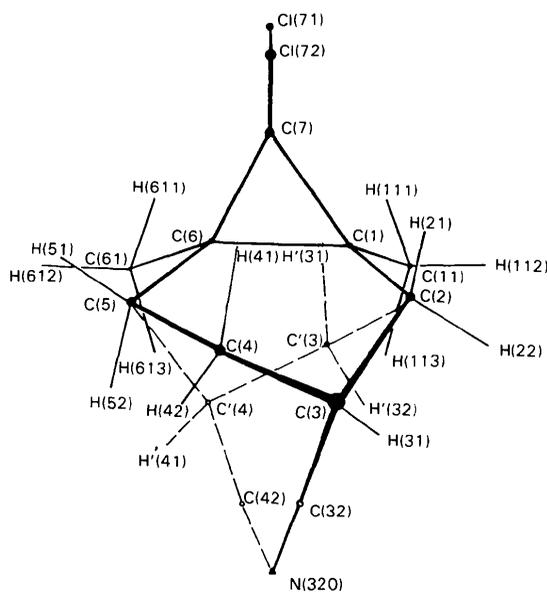


Fig. 1. Représentation de la structure selon **c** indiquant les positions relatives des deux énantiomères et la numérotation des atomes.

Tableau 3. Angles de torsion endocycliques ($^{\circ}$) expérimentaux et théoriques (Bucourt, 1974)

| | Φ_{12} | Φ_{23} | Φ_{34} | Φ_{45} | Φ_{56} | Φ_{61} |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Expérience | -27,3 (3) | 60,2 (5) | -65,4 (5) | 36,8 (5) | -4,7 (4) | 0,0 (3) |
| Demi-chaise | -15,1 | 46 | -63 | 46 | -15,1 | 0 |
| Sofa | -20 | 51 | -58 | 32 | 0 | 5,7 |

1978). Notons cependant dans notre cas une particularité intéressante: les atomes de la partie symétrique de la molécule se correspondent parfaitement par rapport au miroir statistique; les autres atomes, à l'exception de l'azote, sont bien résolus, ce qui nous a permis d'utiliser les programmes classiques d'affinement, et d'obtenir la géométrie de la molécule avec des longueurs de liaison et des angles de valence tout à fait comparables à ceux obtenus précédemment lors de l'étude du composé (1). Il serait intéressant d'obtenir séparément les deux énantiomères afin de connaître la structure cristalline d'un énantiomère pur, et celle de mélanges dans des proportions différentes de 50%. Il est probable que nous nous trouverons alors dans le cas I correspondant à des énantiomères à l'état solide, miscibles à toutes concentrations, de la classification indiquée dans l'article de Chion, Lajzerowicz, Bordeaux, Collet & Jacques (1978).

Géométrie de la molécule. Nous avons trouvé pour l'azote N(320), placé sur le plan de symétrie, une agitation thermique relativement faible [$B_{\text{eq}} = 2,95$ (11) \AA^2], qui prouve que la position trouvée doit être proche de la position réelle de cet atome; l'ellipsoïde d'agitation thermique est fortement allongé suivant la direction **a**, perpendiculaire au miroir: l'agitation dans cette direction correspond en fait à la superposition des deux pics atomiques. Un calcul semi-empirique (Ebbly, 1980) montre que l'on peut prévoir, dans une certaine mesure, la position correcte de l'atome d'azote, rétablissant la rectitude du cyano ainsi qu'une distance $\text{C}\equiv\text{N}$ normale (1,16 \AA).

En ce qui concerne la géométrie proprement dite de la molécule, le groupement cyano a été trouvé en position axiale; la plus grande stabilité de ce conformère a été expliquée par les interactions dipôle-dipôle du cyano avec les liaisons C-Cl (Pizzala, 1978; Pizzala, Aycard & Bodot, 1977). Parmi les conformations les plus probables du cycle à six chaînons, nous devons considérer les formes demi-chaises et sofa (Bucourt, 1974), cette dernière étant caractérisée par la coplanéité de cinq atomes du cycle, l'atome C(3) ou C(4) étant hors de ce plan. L'examen de la position relative de ces deux atomes, par rapport au plan moyen des atomes C(1), C(2), C(5) et C(6) (ces atomes sont coplanaires avec un écart maximal de 0,0001 \AA), montre que ceux-ci sont respectivement à 0,66 (1) et 0,11 (1) \AA de part et d'autre du plan. La position de C(4), pratiquement dans le plan, indique une tendance vers la forme sofa. Cette tendance est confirmée par l'évolution de l'angle dièdre Φ_{56} qui est indiquée dans le Tableau 3.

Ces évolutions résultent principalement des interactions stériques entre le chlore Cl(72) en position *endo* et les hydrogènes H(21) et H(41). Pour le composé (2) étudié ici, les distances correspondantes (Fig. 2) sont un peu plus longues que celles du composé (1), respectivement 2,57 et 2,65 \AA . Dans ces conditions, il apparaît que l'évolution vers la forme sofa se fait plus aisément pour le composé (2); il est vraisemblable que l'augmentation de l'interaction entre les deux groupements cyano rend cette évolution plus difficile dans le composé (1).

Interactions de non-liaison. Nous avons fait ressortir sur la Fig. 2 un certain nombre de distances entre atomes non liés, susceptibles de traduire les interactions intra- et intermoléculaires. En particulier, les distances Cl(72)-H(41) et Cl(72)-H(21) sont nettement inférieures à la valeur $d_0 = 3,08$ \AA (Allinger, 1976) qui correspond à une valeur nulle du potentiel de non-liaison (Hill, 1948); les interactions correspondantes sont donc fortement répulsives. Par contre, les distances C(32)···H(113) et C(32)···C(11) correspondant à la somme des rayons de van der Waals [3,13 (8) et 3,67 (1) \AA respectivement] sont attractives et doivent, dans une certaine mesure, compenser l'interaction répulsive *syn*-1,3 diaxiale C(32)-H(52) ($d = 2,79$ $\text{\AA} < d_0 = 2,99$ \AA). Cette possibilité de stabilisation est à rapprocher de la prépondérance du conformère axial mise en évidence lors de l'étude par RMN du dichloro-7,7 bicyclo[4.1.0]heptanecarbonitrile-3r (Pizzala, 1978).

Empilement moléculaire. Si on fait le bilan de quelques interactions caractéristiques observées sur la structure cristalline, et en particulier si nous considérons les interactions dipôle-dipôle entre le groupement cyano d'une molécule [par exemple molécule (ii) de la Fig. 2] et le groupement *gem*-dichloro de la molécule voisine (i), il est évident qu'elles ne dépendent pas de la chiralité de cette dernière qui peut être 3R ou 3S.

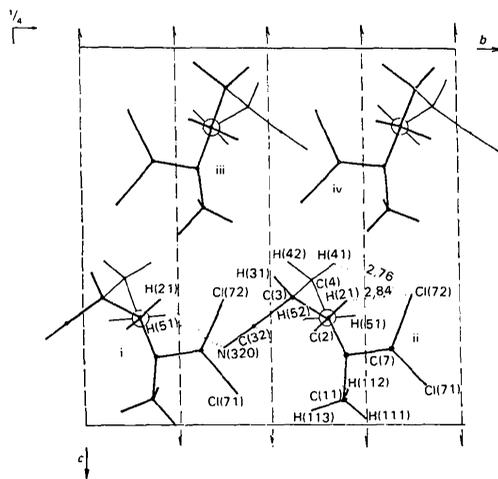


Fig. 2. Empilement moléculaire projeté suivant **a**. (i) (x, y, z) ; (ii) $(-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z)$; (iii) $(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z)$; (iv) $(x, 1-y, -\frac{1}{2}+z)$.

De plus, l'azote N(320) [molécule (ii)] présente des interactions stériques différentes avec les hydrogènes pseudo-équatoriaux ou pseudo-axiaux liés aux carbones C(2) ou C(5) des molécules (i) de chiralité opposées. Mais les distances correspondantes sont peu différentes (3,08 et 2,85 Å respectivement).

L'empilement moléculaire apparaît donc, ce qui est normal, relativement indépendant du désordre statistique.

Références

ALLINGER, N. L. (1976). *Adv. Phys. Org. Chem.* **13**, 1–82.

BUCOURT, R. (1974). *Top. Stereochem.* **8**, 159–224.

BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*.

Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

CHION, B., LAJZEROWICZ, J., BORDEAUX, D., COLLET, A. & JACQUES, J. (1978). *J. Phys. Chem.* **82**, 2682–2688.

DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.

EBBY, N. (1980). Thèse d'Etat. Univ. d'Abidjan.

EBBY, N., LAPASSET, J., PIZZALA, L., AYCARD, J. P. & BODOT, H. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 184–186.

HILL, T. L. (1948). *J. Chem. Phys.* **16**, 399–404.

MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCO, J. P. (1976). *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. (1978). Thèse d'Etat. Univ. de Provence, Marseille.

PIZZALA, L. (1979). Communication personnelle.

PIZZALA, L., AYCARD, J. P. & BODOT, H. (1977). *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, **285**, 9–12.

STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 1602–1605

Polymorphisme du Dihydro-5,6 Pyrimidino[5,4-*c*]carbazole, C₁₄H₁₁N₃. II. Structure de la Forme Monoclinique II

PAR NGUYEN-HUY DUNG

Laboratoire de Chimie Minérale et Structurale, UER des Sciences Pharmaceutiques, 1 rue Vaubénard, 14032 Caen CEDEX, France

BERNARD VIOSSAT

Laboratoire de Chimie Générale, UER de Médecine et de Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes, 86034 Poitiers CEDEX, France

ET JEAN-CHARLES LANCELOT ET MAX ROBBA

Laboratoire de Chimie Thérapeutique, UER des Sciences Pharmaceutiques, Université de Caen, 1 rue Vaubénard, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 17 janvier 1984, accepté le 10 mai 1984)

Abstract. $M_r = 221.3$, monoclinic, $C2/c$, $a = 11.996$ (9), $b = 12.219$ (7), $c = 15.54$ (1) Å, $\beta = 100.95$ (6)°, $V = 2236$ (3) Å³, $Z = 8$, $D_m = 1.30$ (2), $D_x = 1.31$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7110$ Å, $\mu = 0.088$ mm⁻¹, $F(000) = 928$, $T = 294$ K. Final $R = 0.066$ for 1411 independent observed reflections. In the structure of the monoclinic form II, the molecules are linked together by N–H...N hydrogen bonds, thus leading to infinite ribbons as observed in the monoclinic form I previously described. The molecules, related by a centre of symmetry, overlap more or less as in $2C_{14}H_{11}N_3 \cdot 2CH_3OH \cdot [Co(C_{14}H_{11}N_3)_2(CH_3OH)_4(NO_3)_2]$, a coordination compound where the title compound acts as a ligand linked to Co²⁺ or as a solvate. The 1,3-cyclohexadiene ring remains in a skew-chair conformation but its deviation from planarity is intermediate between that of the monoclinic form I and that of the heterocycles either linked to Co²⁺ or acting as a solvate.

Introduction. Dans deux mémoires précédents, nous avons décrit les structures cristallines du dihydro-5,6 pyrimidino[5,4-*c*]carbazole (que nous désignerons par la suite sous l'appellation abrégée de DPC) lorsqu'il cristallise dans la forme monoclinique I (Nguyen-Huy Dung, Viossat, Lancelot & Robba, 1984) ou lorsqu'il se présente sous la forme d'une composé de coordination avec Co^{II} comme ion métallique central; il joue alors un double rôle de ligand et de solvate pour former le dihydro-5,6 pyrimidino[5,4-*c*]carbazole-méthanol-nitrate de bis(dihydro-5,6 pyrimidino[5,4-*c*]carbazole-*N*³)tétrakis(méthanol)cobalt(II) (2/2/1). Le composé de coordination sera désigné par la suite sous l'appellation abrégée Co-4 DPC (Viossat, Nguyen-Huy Dung, Lancelot & Robba, 1984). Les dérivés du DPC se sont montrés au cours d'essais préliminaires, actifs sur la leucémie lymphocytaire P388 de la souris. Or, différentes variétés polymorphiques de ce composé ont pu