

- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP-II*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KISTENMACHER, T. J. & STUCKY, G. D. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1445–1450.
 POPLE, J. A. & SEGAL, G. A. (1966). *J. Chem. Phys.* **44**, 3289–3295.
 MASTROPAOLO, D., CAMERMAN, A. & CAMERMAN, N. (1983). *Mol. Pharmacol.* **23**, 273–277.
 STEWART, J. M. (1976). Editor, *XRAY76*. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 2074–2076

Acide *tert*-Butyl-2 Cyclohexène-3 Carboxylique-1-*trans*, C₁₁H₁₈O₂

PAR ROBERT VIANI

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 – Cristallographie, associé au CNRS (LA233), Université de Montpellier II, Place E. Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

ET JEAN-PIERRE AYCARD

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

(Reçu le 4 janvier 1983, accepté le 20 juillet 1984)

Abstract. $M_r = 182.26$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 6.478$ (5), $b = 13.534$ (8), $c = 12.457$ (8) Å, $\beta = 92.58$ (5)°, $V = 1091$ (2) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.10$ (2), $D_x = 1.110$ Mg m⁻³, $Cu K\alpha$, $\lambda = 1.5418$ Å, $\mu = 0.599$ mm⁻¹, $F(000) = 400$, $T = 292$ K, final $R = 0.058$ for 1612 observed reflexions. The molecular structure shows that the ring conformation is intermediate between half-chair and sofa. The conformation of the carboxy group is governed by intramolecular non-bonded interactions. The eight heavy atoms are coplanar and the molecules associate in pairs which are centrosymmetric.

Introduction. Une série de molécules dérivées du cyclohexène disubstitué (Viani, Lapasset, Aycard, Lafrance & Bodot, 1978; Viani & Lapasset, 1978, 1981; Cossu, Viani & Lapasset, 1981; Viani, Cossu & Lapasset, 1981) présentent une forte interaction *gauche* entre un groupement *tert*-butyle et un substituant cyano vicinal. Une étude par résonance magnétique nucléaire (Aycard & Bodot, 1975; Lafrance, Aycard & Bodot, 1977) a montré l'influence de ces interactions sur les équilibres conformationnels. Des mises en équilibre chimique ont précisé les différences d'enthalpie libre entre diastéréoisomères (Aycard & Bodot, 1973).

Lorsque le groupement cyano est remplacé par un groupement méthoxycarbonyle, comme pour la molécule du présent manuscrit, il apparaît des variations significatives des différences d'enthalpie libre

associées à ces divers équilibres. Ces variations résultent, vraisemblablement, des contraintes stériques accrues qui se manifestent lorsque le groupement carboxylate est situé en position axiale.

L'étude cristallographique de molécules comportant ce groupement présente donc un intérêt certain en vue d'une comparaison des données structurales ainsi acquises.

Partie expérimentale. Préparation donnée par Monnier (1977), par saponification de l'ester correspondant (Aycard & Bodot, 1973). Densité mesurée par flottation, monocristal de dimensions 0,30 × 0,22 × 0,20 mm, diffractomètre Nonius CAD-4. 15 réflexions ont servi à déterminer les paramètres de la maille. 1862 réflexions indépendantes enregistrées en balayage θ - 2θ ($\theta < 65^\circ$); 1613 réflexions conservées [$I > 3\sigma(I)$]; 2 réflexions de référence mesurées toutes les 48 mesures; décroissance des intensités de l'ordre de 24% sur la durée totale de l'enregistrement; correction des intensités par interpolation linéaire. Intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, pas d'absorption. h 0–7, k 0–15, l –14–14. Structure résolue par méthodes directes (*MULTAN*; Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974). Affinement par moindres carrés avec matrice complète (*ORFLS*; Busing, Martin & Levy, 1962) ($\sum_w |F_o| - |F_c|^2$ minimisé). Hydrogènes localisés par Fourier différence sauf H(121) lié à O(12). Agitation thermique anisotrope

des atomes lourds. Hydrogènes affectés du B_{eq} des atomes porteurs. Pas d'affinement des paramètres relatifs aux hydrogènes. Réflexion 110 entachée d'extinction, exclue des derniers cycles d'affinement. Poids déterminés par la méthode de Hughes (1941) (F_0 min = 0,1). Dans le dernier cycle $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,2$; dans la dernière série différence $(\Delta\rho)_{\text{max}} = 0,5 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. R final de 0,058 pour 1612 réflexions.* Facteurs de diffusion de Doyle & Turner (1968) pour les atomes lourds et de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les hydrogènes.

Discussion. Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau 1 et les longueurs de liaison et angles de valence dans le Tableau 2. La Fig. 1 donne une vue de la molécule avec la numérotation des atomes. Les angles de torsion endocycliques décrivent une conformation caractérisée par l'angle dièdre $\varphi_{23} = -7,4 (6)^\circ$ [liaison centrale C(2)–C(3)] et intermédiaire entre les structures demi-chaîse ($\varphi_{23} = -16^\circ$; Scharpen, Wollrab & Ames, 1968) et sofa ($\varphi_{23} = 0^\circ$; Bucourt, 1974).

L'étude de l'empilement moléculaire confirme l'association des molécules deux à deux dans un système centrosymétrique et selon le schéma classique du pseudo-cycle des dimères ainsi associés observés en phase gazeuse (Beagley, 1975). Comme dans ces 'dimères' (Beagley, 1973; Speakman, 1976), les huit atomes lourds sont sensiblement coplanaires; l'écart maximal par rapport au plan moyen est de 0,04 Å et la liaison C(4)–C(11) est alignée avec le centre de symétrie M : C(4)–C(11)– $M = 176,5 (4)^\circ$.

La conformation du groupement carboxyle [projection selon C(11)–C(4)], ne révèle pas d'éclipsage de la liaison C=O avec une des liaisons vicinales; pour des molécules d'acides carboxyliques de structure simple, et pour la phase gazeuse, cet éclipsage est préférentiel, mais les barrières de rotation interne sont faibles (Allinger & Chang, 1977). Dans ces conditions, la conformation du groupement carboxyle est aisément influencée par les interactions intra- et/ou intermoléculaires.

La forte interaction stérique entre les groupements carboxyle et *tert*-butyle est exclusivement déterminée par les courtes distances C(11)–C(8) [2,97 (1) Å] et C(11)–H(82) [2,54 (8) Å].

Nous tenons à remercier le Professeur Bodot (Université de Provence, Marseille) pour l'intérêt

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, les tableaux des coordonnées réduites et des distances relatives aux atomes d'hydrogène, ainsi qu'une figure donnant une sélection des projections de Newman, ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39646: 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.

constant qu'il a porté à ce travail, le Dr Monnier qui a fourni les monocristaux, le Professeur Kern et son équipe (Université d'Aix-Marseille III) pour avoir mis à notre disposition le diffractomètre CAD-4 et l'Office Central de Mécanographie d'Abidjan sur les ordinateurs duquel ont été effectués les calculs.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents

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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
C(1)	−507 (8)	2508 (4)	1933 (4)	4,8 (2)
C(2)	1238 (8)	2908 (3)	2309 (4)	4,0 (2)
C(3)	2683 (7)	2509 (3)	3199 (4)	3,3 (1)
C(4)	1642 (7)	1609 (3)	3717 (4)	3,3 (1)
C(5)	464 (8)	963 (4)	2877 (4)	4,6 (2)
C(6)	−1226 (9)	1529 (5)	2300 (5)	5,7 (2)
C(7)	3384 (8)	3339 (3)	3985 (4)	4,0 (2)
C(8)	4716 (11)	2926 (4)	4921 (5)	6,2 (2)
C(9)	1540 (10)	3882 (4)	4424 (5)	5,1 (2)
C(10)	4741 (9)	4070 (4)	3388 (4)	5,8 (2)
C(11)	3146 (8)	939 (3)	4288 (4)	3,6 (2)
O(12)	2556 (6)	540 (3)	5174 (3)	5,1 (1)
O(13)	4828 (6)	709 (3)	3916 (3)	5,0 (1)

Tableau 2. Longueurs de liaison (Å) et angles de valence ($^\circ$)

C(1)–C(2)	1,320 (7)	C(7)–C(8)	1,525 (8)
C(2)–C(3)	1,517 (6)	C(7)–C(9)	1,525 (7)
C(3)–C(4)	1,548 (6)	C(7)–C(10)	1,536 (7)
C(4)–C(5)	1,539 (6)	C(4)–C(11)	1,489 (6)
C(5)–C(6)	1,494 (7)	C(11)–O(13)	1,243 (6)
C(6)–C(1)	1,484 (8)	C(11)–O(12)	1,300 (5)
C(3)–C(7)	1,544 (6)		
C(3)–C(2)–C(1)	127,1 (5)	C(3)–C(7)–C(10)	108,6 (4)
C(2)–C(1)–C(6)	122,2 (5)	C(3)–C(7)–C(9)	111,4 (4)
C(1)–C(6)–C(5)	111,9 (5)	C(3)–C(7)–C(8)	110,0 (4)
C(6)–C(5)–C(4)	111,5 (4)	C(8)–C(7)–C(9)	109,1 (4)
C(5)–C(4)–C(3)	112,1 (4)	C(9)–C(7)–C(10)	109,7 (4)
C(4)–C(3)–C(2)	108,6 (4)	C(8)–C(7)–C(10)	106,8 (5)
C(4)–C(3)–C(7)	115,5 (4)	C(4)–C(11)–O(13)	122,7 (4)
C(2)–C(3)–C(7)	111,0 (4)	C(4)–C(11)–O(12)	116,6 (4)
C(3)–C(4)–C(11)	113,0 (4)	O(13)–C(11)–O(12)	120,5 (4)
C(5)–C(4)–C(11)	105,8 (4)		

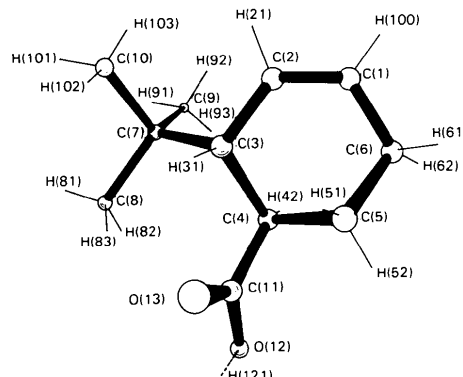


Fig. 1. Représentation de la molécule selon une direction normale au plan moyen C(6), C(1), C(2) et C(3). Pour faciliter la comparaison, la numérotation adoptée est en accord avec les précédents articles de la série.

Références

- ALLINGER, N. L. & CHANG, S. H. M. (1977). *Tetrahedron*, **33**, 1561–1567.
- AYCARD, J. P. & BODOT, H. (1973). *Can. J. Chem.* **51**, 741–747.
- AYCARD, J. P. & BODOT, H. (1975). *Org. Magn. Reson.* **7**, 226–236.
- BEAGLEY, B. (1973). *Molecular Structure by Diffraction Methods*, Tome 1, p. 93. London: The Chemical Society.
- BEAGLEY, B. (1975). *Molecular Structure by Diffraction Methods*, Tome 3, p. 66. London: The Chemical Society.
- BUCOURT, R. (1974). *Top. Stereochem.* **8**, 159–224.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COSSU, M., VIANI, R. & LAPASSET, J. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 481–483.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1737–1752.
- LAFRANCE, R., AYCARD, J. P. & BODOT, H. (1977). *Org. Magn. Reson.* **9**, 253–259.
- 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.
- MONNIER, M. (1977). Thèse de Spécialité (Chimie Organique). Univ. de Provence, Marseille, France.
- SCHARPEN, L. H., WOLLRAB, J. E. & AMES, D. P. (1968). *J. Chem. Phys.* **49**, 2368–2372.
- SPEAKMAN, J. C. (1976). *Molecular Structure by Diffraction Methods*, Tome 4, p. 66. London: The Chemical Society.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- VIANI, R., COSSU, M. & LAPASSET, J. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 484–486.
- VIANI, R. & LAPASSET, J. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1195–1198.
- VIANI, R. & LAPASSET, J. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 477–480.
- VIANI, R., LAPASSET, J., AYCARD, J. P., LAFRANCE, R. & BODOT, H. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1190–1194.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 2076–2078

1,3,4,6-Tetramethyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazine, C₆H₁₂N₄

BY GUY W. BEMIS, ROBERT R. WHITTLE, STEPHEN L. MAYO AND R. A. OLOFSON

Department of Chemistry, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania 16802, USA

(Received 16 April 1984; accepted 8 August 1984)

Abstract. $M_r = 140.19$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 10.612$ (3), $b = 6.820$ (1), $c = 10.975$ (2) Å, $\beta = 95.31$ (2)°, $V = 790.9$ (5) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.13$ (5) (floatation), $D_x = 1.177$ g cm⁻³, $Mo K\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 0.848$ cm⁻¹, $F(000) = 304$, $T = 295$ K, $R = 0.077$ for 704 observed reflections. This potentially antiaromatic or homoaromatic ring system has a flattened boat conformation with both N-methyls in equatorial positions. Bond angles and distances (excluding H's) predicted to be symmetry equivalent exhibit variations of 0.002–0.014 Å and 0.0–2.0°. Substantial delocalization of the electron lone pairs of N(1) and N(4) is found.

Introduction. In the past, planar antiaromatic (1), homoaromatic (2) and nonaromatic (3a), (3b) formulations as well as boat shapes (4) have been considered for the 8 π -electron-available 1,4-dialkyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazines (Kohn & Olofson, 1972; Hoskin, Wooden & Olofson, 1982). In a boat conformation, both N-alkyl groups may be axial, both equatorial or one axial and one equatorial (4a)–(4c). Previous NMR studies indicate that in solution the system is either symmetrical or rapidly inverting (Kohn & Olofson, 1972). An earlier attempt to resolve the structural ambiguity by solving the structure of 1,4-

dimethyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazine failed because the molecule was disordered in the crystal (Hoskin, 1981). A single-crystal X-ray diffraction study of the 1,3,4,6-tetramethyl-substituted 1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazine [(1)–(4), $R = R' = \text{Me}$] is presented here.

