

The N–N ordinary bond length of 1.444 (2) Å in the 1-methylhydrazinium cation in (I) is shorter than the corresponding distance of 1.463 (3) Å in 1,1,1-trimethylhydrazinium chloride [(III), Giordano, Palenik & Sisler, 1976]. The C–N bond length of 1.475 (3) Å is shorter than the average C–N bond length of 1.494 (4) Å in (III), but coincides with the standard value of 1.479 (5) Å (Sutton, 1965).

The N(2)–H(2N2)···O(1) and N(2)–H(1N2)···O(2^{iv}) hydrogen bonds (Table 3) link alternating anions and cations in infinite zigzag chains along the *c* axis. These chains are joined pairwise into ribbons *via* the weaker N(1)–H(1N1)···O(1^v) hydrogen bonds (Fig. 1). The fourth active hydrogen atom H(2N1) of the cation forms a close contact with the O(2ⁱⁱⁱ) atom in the adjacent ribbon. However, the angle N(1)H(2N1)–O(2ⁱⁱⁱ) of 124 (2)° is unfavourable for an N(1)–H(2N1)···O(2ⁱⁱⁱ) hydrogen bond, although the H(2N1)···O(2ⁱⁱⁱ) distance of 2.47 (3) Å allows such interaction.

In the crystal of (I) there are also a number of F···N and F···H interionic contacts (Table 3) shorter

than the sums of the van der Waals radii of 3.02 and 2.67 Å, respectively (Bondi, 1964). However, the values of the angles N(1)H(1N1)F(1), 104 (1)°, N(2)–H(1N2)F(3), 107 (1)°, and N(2)H(2N2)F(3), 108 (1)°, do not suggest the presence of N–H···F hydrogen bonding.

References

- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 GERR, R. G., YANOVSKY, A. I. & STRUCHKOV, YU. T. (1983). *Kristallografiya*, **28**, 1029–1030.
 GIORDANO, T. J., PALENIK, G. J. & SISLER, H. H. (1976). *Inorg. Chem.* **15**, 751–754.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 NAHRINGBAUER, I., LUNDGREN, J.-O. & ANDERSEN, E. K. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 508–511.
 SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Suppl. 1956–1959. London: The Chemical Society

Acta Cryst. (1985). **C41**, 736–739

Détermination Structurale à 205 K du Monomère Bis[(*o*-méthoxyphényl)carbamate] de Hexadiyne-2,4 Diyle-1,6, C₂₂H₂₀N₂O₆

PAR ANNICK WHULER, MARIE-CLAUDE SICHÈRE, PIERRE SPINAT ET CATHERINE BROUTY

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie des Universités Pierre et Marie Curie (Paris VI) et Paris VII, associé au CNRS (LA 09), 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 12 septembre 1984, accepté le 12 décembre 1984)

Abstract. $M_r = 408.4$, orthorhombic, *Pbca*, $a = 21.051$ (3), $b = 8.281$ (3), $c = 11.364$ (1) Å, $V = 1981$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.37$ Mg m⁻³, $Cu K\alpha$, $\lambda = 1.54178$ Å, $\mu = 0.82$ mm⁻¹, $F(000) = 856$, $T = 205$ K, $R = 0.050$ for 1225 *hkl* with $F_o \geq \sigma(F_o)$. There are no unusual bond distances or angles. The absence of solid-state reactivity in this compound is clearly explained by the crystal packing. The intermolecular cohesion is assured only by van der Waals contacts.

Introduction. La plupart des composés diacétyléniques $R-C\equiv C-C\equiv C-R$ ont la propriété de se polymériser à l'état cristallin, soit thermiquement, soit sous irradiation (γ , UV, X) par 1,4 *trans-trans* addition (Wegner, 1972). Des problèmes stériques liés à la nature du radical *R* ou à l'empilement des chaînes diacétyléniques peuvent faire obstacle à cette polymérisation. Il semble que ce soit le cas du bis[(*o*-méthoxyphényl)-

carbamate] de hexadiyne-2,4 diyle-1,6 ($R = -CH_2-O-CONHC_6H_4OCH_3$). En effet, ce composé, appelé également HDoMPU [soit hexadiyne-2,4 bis(*o*-méthoxyphényluréthane)-1,6] est inactif puisque ses cristaux restent incolores sous irradiation X (Patel, Duesler, Curtin & Paul, 1980). La détermination structurale doit permettre d'expliquer son inactivité; cette étude a été effectuée à 205 K uniquement pour limiter les effets de l'agitation thermique.

Partie expérimentale. Composé préparé par G. N. Patel,* recristallisation dans éthanol, plaquette 0,03 × 0,15 × 0,18 mm; étude à 205 K; diffractomètre Philips PW 1100, monochromateur graphite; refroidissement par jet d'azote gazeux; méthode 'flying step-scan'; 1320

* Allied Chemical Corporation, Chemical Company PO Box 6, Solvay, New York 13209, Etats-Unis.

réflexions indépendantes mesurées dont 1225 non nulles [$F_o > \sigma(F)$]; $0 \leq h \leq 23$, $0 \leq k \leq 9$, $0 \leq l \leq 12$, $2 \leq \theta \leq 57^\circ$; stabilité des mesures contrôlée par la mesure de trois réflexions de référence toutes les heures; corrections de Lorentz-polarisation, pas de correction d'absorption. Résolution par méthodes directes (programme *MULTAN*; Germain, Main & Woolfson, 1971); facteurs de diffusion atomique (Cromer & Mann, 1968); affinement en matrice complète basé sur F sans pondération (programme *AFFINE* dérivé de *ORFLS*; Busing, Martin & Levy, 1962); atomes H positionnés sur section de Fourier-différence et affinés; coefficients d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes sauf H; résidu de densité électronique sur sections de Fourier-différence finales $0,15 \text{ e } \text{Å}^{-3}$; $\Delta/\sigma < 0,01$ au dernier affinement.*

Discussion. Le Tableau 1 donne les paramètres atomiques.

La molécule de HDoMPU est rigoureusement centrosymétrique. Les longueurs de liaison observées le long de la chaîne diacétylène uréthane (Tableau 2) sont en bon accord avec celles obtenues pour le HDpCPU ($R = -\text{CH}_2\text{OCONHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$; Brouty, Spinat & Whuler, 1983), le HDmTU ($R = -\text{CH}_2\text{OCONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$; Patel, Duesler, Curtin & Paul, 1980) et le TCDU [$R = -(\text{CH}_2)_4\text{OCONHC}_6\text{H}_5$; Gross, Sixl, Kröhnke & Enkelmann, 1980]. A l'intérieur du cycle benzénique, les distances C-C sont équivalentes comme dans le MBS ($R = -\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$; Fisher, Ando, Bloor & Hursthouse, 1979) dont le groupement méthoxy est en position *para*.

L'ensemble de la molécule de HDoMPU (Fig. 1) n'est pas plan; par contre le radical R présente une très bonne planéité puisque l'écart maximum des atomes à son plan moyen est $0,25 \text{ (2) } \text{Å}$. L'angle observé entre les fonctions uréthane et diacétylène étant de 84 (2) ° , la molécule de HDoMPU se présente sous une conformation coude voisine de celle du HDmTU (110°), donc beaucoup moins développée que celles du HDpCPU (15°) ou du HDPU (7 et 14° ; $R = -\text{CH}_2\text{OCONHC}_6\text{H}_5$; Whuler, Spinat & Brouty, 1984). Une autre caractéristique conformationnelle est l'angle entre le plan phényle et la fonction uréthane: il est sensiblement plus faible dans le HDoMPU [13 (1) °] que dans le HDmTU (26°) et le HDpCPU (31°).

La position *ortho* du groupement méthoxy entraîne l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'atome d'azote et l'oxygène du radical OCH_3 ,

* Les listes des facteurs de structure, des coefficients d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes H et des distances intra- et intermoléculaires concernant le groupement méthoxy ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39968: 10 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. Positions atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \beta_{ii} / a_i^{*2}.$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
C(1)	4913 (1)	4470 (4)	438 (3)	2,4 (0,1)
C(2)	4754 (1)	3560 (4)	1197 (3)	2,3 (0,1)
C(3)	4529 (1)	2450 (4)	2110 (3)	2,4 (0,1)
O(1)	3954 (1)	3073 (3)	2654 (2)	2,1 (0,1)
C(4)	4050 (1)	4181 (4)	3511 (3)	1,9 (0,1)
O(2)	4565 (1)	4666 (3)	3813 (2)	2,7 (0,1)
N	3484 (1)	4636 (3)	3949 (2)	2,0 (0,1)
C(P1)	3366 (1)	5592 (4)	4965 (3)	1,9 (0,1)
C(P2)	3827 (1)	6168 (4)	5721 (3)	2,0 (0,1)
C(P3)	3645 (2)	7002 (4)	6724 (3)	2,8 (0,1)
C(P4)	3012 (2)	7260 (4)	6974 (3)	3,0 (0,1)
C(P5)	2546 (2)	6705 (4)	6208 (3)	2,4 (0,1)
C(P6)	2723 (1)	5883 (4)	5211 (3)	2,0 (0,1)
O(3)	2311 (1)	5268 (3)	4385 (2)	2,7 (0,1)
C(5)	1646 (1)	5334 (5)	4654 (3)	2,4 (0,1)

Tableau 2. Longueurs (Å) et angles ($^\circ$) de liaison dans la molécule de HDoMPU

C-H = 1,01 (3), N-H = 0,88 (3) Å; angles H-C-C, H-C-O, H-N-C, H-C-H: 114 (4) $^\circ$; (i) (1-x, 1-y, z).

C(1)-C(1')	1,377 (3)	C(1')-C(1)-C(2)	179 (1)
C(1)-C(2)	1,193 (4)	C(1)-C(2)-C(3)	177 (2)
C(2)-C(3)	1,465 (4)	C(2)-C(3)-O(1)	110 (1)
C(3)-O(1)	1,453 (3)	C(3)-O(1)-C(4)	115 (1)
O(1)-C(4)	1,353 (3)	O(1)-C(4)-O(2)	124 (1)
C(4)-O(2)	1,206 (3)	O(1)-C(4)-N	109 (1)
C(4)-N	1,346 (3)	O(2)-C(4)-N	127 (1)
N-C(P1)	1,422 (3)	C(4)-N-C(P1)	128 (1)
C(P1)-C(P2)	1,381 (4)	N-C(P1)-C(P2)	125 (1)
C(P2)-C(P3)	1,387 (4)	N-C(P1)-C(P6)	115 (1)
C(P3)-C(P4)	1,380 (4)	C(P6)-C(P1)-C(P2)	120 (1)
C(P4)-C(P5)	1,390 (4)	C(P1)-C(P2)-C(P3)	119 (1)
C(P5)-C(P6)	1,373 (4)	C(P2)-C(P3)-C(P4)	121 (1)
C(P6)-O(3)	1,376 (3)	C(P3)-C(P4)-C(P5)	120 (1)
O(3)-C(5)	1,434 (4)	C(P4)-C(P5)-C(P6)	119 (1)
		C(P5)-C(P6)-C(P1)	121 (1)
		O(3)-C(P6)-C(P1)	114 (1)
		O(3)-C(P6)-C(P5)	125 (1)
		C(P6)-O(3)-C(5)	117 (1)

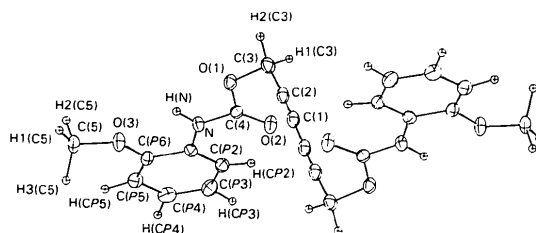


Fig. 1. Projection de la molécule de HDoMPU, perpendiculairement à [001] (ORTEP; Johnson, 1965).

[N-O(3) = 2,573 (3), O(3)-H(N) = 2,18 (1) Å, \angle N-H(N)-O(3) = 107 (2) $^\circ$]. De plus, la conformation de la molécule est telle qu'il existe des contacts de van der Waals intramoléculaires entre les atomes de la chaîne diacétylénique et les atomes du groupement uréthane [C(2)-C(4) = 3,061 (8), C(2)-O(2) = 3,135 (7), C(1)-O(1) = 3,428 (7) Å]. Les molécules de HDoMPU se répartissent sur les centres de symétrie

situés aux sommets et aux centres des faces de la maille. Les chaînes diacétyléniques ne sont pas parallèles entre elles [79 (1)°] et sont distantes (centre à centre) de $d_1 = 7,031$ (4) Å au minimum. De plus, la distance entre atomes C(2) et C'(2) susceptibles de se lier en cas de polymérisation est $D = 5,95$ (1) Å. Ces caractéristiques qui sont à la fois très éloignées des critères de polymérisabilité établis par Baughman (1974) (chaînes parallèles, $3,54 < D < 4,02$ Å) et des distances observées expérimentalement dans des cristaux modérément actifs tels que le HDpCPU ($d_1 = 4,79$ Å, $D = 4,31$ Å, chaînes parallèles) ou le HDmTU (angle entre chaînes: 72°, $D = 3,61$ Å et $d_1 = 4,68$ Å) justifient l'inactivité du HDoMPU. Son arrangement structural n'est donc absolument pas propice au phénomène de polymérisation.

Contrairement aux autres composés uréthane précédemment étudiés (HDPU, HDpCPU, HDmTU, TCDU...) il n'existe pas de liaison hydrogène entre molécules de HDoMPU; la cohésion intermoléculaire est assurée uniquement par des forces de van der Waals. Les contacts les plus courts se situent (Fig. 2), d'une part, entre les atomes du diacétylène et les atomes des radicaux des molécules voisines [C(3)—O(2)($1-x, y-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$) = 3,170 (7) et C(1)—C(5)($\frac{1}{2}-x, 1-y, z-\frac{1}{2}$) = 3,403 (8) Å], d'autre part, entre le groupement uréthane et les radicaux adjacents [O(2)—O(2)($1-x, 1-y, 1-z$) = 3,307 (6), O(1)—C(5)($\frac{1}{2}-x, y-\frac{1}{2}, z$) = 3,451 (7) Å].

Lors de l'étude structurale de molécules comportant un groupement méthyle en bout de chaîne, on observe

généralement une libre rotation du CH₃ et donc une délocalisation de ses atomes d'hydrogène.

En ce qui concerne la molécule de HDoMPU, l'examen des cartes de densité électronique montre que les positions des atomes d'hydrogène du CH₃ sont parfaitement définies; le même phénomène existe d'ailleurs pour le HDmTU et le MBS. L'arrangement structural du HDoMPU doit donc présenter des interactions de van der Waals suffisamment fortes pour bloquer tout mouvement du méthyle autour de la liaison O(3)—C(5). L'étude de l'environnement des atomes d'hydrogène du groupe méthyle montre que les interactions* les plus fortes se situent sur H2(C5) et H3(C5) et sont, à la fois, de types intramoléculaire et intermoléculaire. La considération des distances intermoléculaires les plus courtes montre que les atomes H2(C5) et H3(C5) subissent principalement les interactions, l'un d'un groupement phényle, l'autre d'un groupement uréthane de deux molécules voisines.

Une étude de la variation de l'énergie potentielle liée aux interactions de van der Waals, en fonction de la rotation du groupement méthyle autour de la liaison O(3)—C(5), a été effectuée sur ordinateur, à partir des données expérimentales du CH₃, en tenant compte de son environnement [constantes d'interactions calculées par Bartell (1960)]. La Fig. 3 montre l'existence de trois puits de potentiel situés à 120° les uns des autres. Le premier se trouve à l'origine: les positions atomiques déterminées pour les hydrogènes du méthyle correspondent donc bien à un minimum d'énergie. Les deux autres puits de potentiel coïncident avec les positions équivalentes obtenues par application du pseudo axe ternaire du CH₃. De plus, les barrières de potentiel observées sont suffisamment importantes pour interdire toute libre rotation.

Nous remercions très vivement Dr Patel de nous avoir fourni ce composé. Nous remercions également B. Bachet pour sa contribution efficace aux mesures diffractométriques et A. Soulard pour l'étude concernant les potentiels d'interaction.

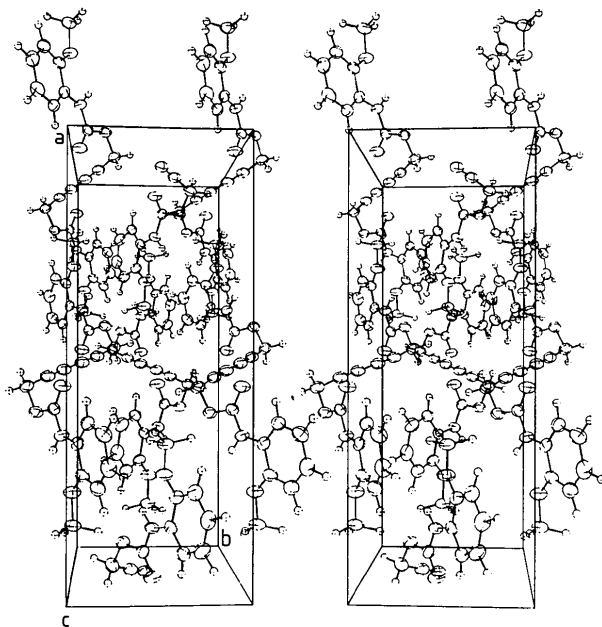


Fig. 2. Vue stéréoscopique de l'environnement d'une molécule de HDoMPU (pour plus de clarté, seules les molécules nécessaires ont été introduites).

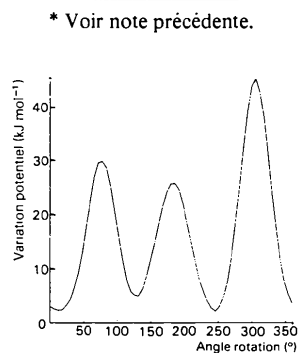


Fig. 3. Variation de l'énergie potentielle d'interactions de van der Waals en fonction de la rotation du groupement méthyle autour de la liaison O(3)—C(5).

Références

- BARTELL, L. S. (1960). *J. Chem. Phys.* **32**, 827–831.
 BAUGHMAN, R. H. (1974). *J. Polym. Sci.* **12**, 1511–1535.
 BROUTY, C., SPINAT, P. & WHULER, A. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 594–597.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 FISHER, D. A., ANDO, D. J., BLOOR, D. & HURSTHOUSE, M. B. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2075–2079.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 GROSS, H., SIXL, H., KRÖHNKE, C. & ENKELMANN, V. (1980). *Chem. Phys.* **45**, 15–26.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 PATEL, G. N., DUESLER, E. N., CURTIN, D. Y. & PAUL, I. C. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 461–466.
 WEGNER, G. (1972). *Makromol. Chem.* **154**, 35–48.
 WHULER, A., SPINAT, P. & BROUTY, C. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 693–696.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 739–741

9 α ,10 α -Epoxy-5-methyl-19-nor-5 β -cholest-1-ene-3,6-dione, C₂₇H₄₀O₃

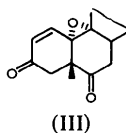
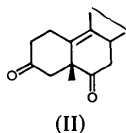
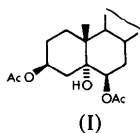
BY JAMES M. COXON, PATRICK D. QUAID AND PETER J. STEEL

Chemistry Department, University of Canterbury, Christchurch, New Zealand

(Received 24 October 1984; accepted 14 December 1984)

Abstract. $M_r = 412.6$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 15.539$ (3), $b = 19.840$ (4), $c = 7.931$ (2) Å, $V = 2445$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.13$ (1), $D_x = 1.12$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 0.66$ cm⁻¹, $F(000) = 904$, $T = 293$ K, final $R = 0.048$ for 1430 observed reflections. The structure determination establishes the configuration of the epoxy oxygen as 9 α ,10 α and locates the position of the double bond. The A–C rings are respectively in half-chair, half-boat and chair conformations whilst the D ring exists in a conformation intermediate between a 13 β -envelope and 13 β ,14 α -half-chair. The 17 β -side chain is in the most common extended conformation. Bond lengths and angles are normal.

Introduction. Westphalen's (1915) attempt to force acetylation of the tertiary hydroxyl group of (I) resulted in dehydration with rearrangement. Hydrolysis and oxidation of the product gave a non-conjugated diketone in which the position of the double bond was controversial but which is now well established to have structure (II) on the basis of chemical and spectroscopic studies (Coxon, Hoskins & Ridley, 1977).



During the course of other studies we epoxidized diketone (II) with *m*-chloroperbenzoic acid and obtained the expected, previously reported epoxide

(Shafiullah, Ghaffari & Ali, 1980) along with a minor unsaturated epoxide (III), for which we now report a single-crystal X-ray structure analysis. The crystal structure is of interest for determination of the ring conformations in the uncommon 5 β ,9 α ,10 α steroid skeleton. A number of chemical and spectroscopic studies have attempted to deduce the conformations of Westphalen steroids (Glötter, Rabinsohn & Ozari, 1975) but to our knowledge no crystal structures have been reported.

Experimental. Colourless crystal, 0.63 × 0.17 × 0.15 mm, from petroleum ether. D_m by flotation (aqueous potassium iodide solution). Nicolet R3m automated four-circle diffractometer, graphite-monochromated Mo $K\alpha$, lattice parameters from 24 reflections in range $23 < 2\theta < 26^\circ$; $2\theta_{\text{max}} = 46^\circ$, standard reflections (no change) 800, 060, 002; 1979 unique reflections measured, 1430 with $I > 2\sigma(I)$ used in refinement, h 0–17, k 0–21, l 0–8, no absorption correction; structure solved by direct methods, blocked-cascade least-squares refinement, all non-H atoms anisotropic, H atoms included in calculated positions with isotropic thermal parameters equal to isotropic equivalent of their carrier atoms (C–H 0.96 Å); 271 parameters refined, function minimized $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, $R = 0.048$, $wR = 0.046$, $w = [\sigma^2(F) + 0.00045F^2]^{-1}$, $S = 1.36$, max. (Δ/σ) value = 0.04 [$U_{12}C(20)$], av. $(\Delta/\sigma) = 0.01$, $\Delta\rho$ in final difference map = –0.18 to +0.15 e Å⁻³. All calculations on a Nova 4X computer using *SHELXTL* (Sheldrick, 1983), atomic scattering factors of *SHELXTL* used (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974).