

2*H*-Benzocyclobutène-1 Oxime

PAR B. VIOSSAT

Laboratoire de Chimie Minérale, UFR de Médecine et de Pharmacie, 34 Rue du Jardin des Plantes,
86034 Poitiers CEDEX, France

N. RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Rue J.-B. Clément,
92290 Châtenay-Malabry, France

ET J. ANDRIEUX ET M. PLAT

Laboratoire de Pharmacie Chimique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Rue J.-B. Clément,
92290 Châtenay-Malabry, France

(Reçu le 13 septembre 1985, accepté le 16 janvier 1986)

Abstract. C_8H_7NO , $M_r = 133.15$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 15.349$ (4), $b = 5.2595$ (8), $c = 8.704$ (1) Å, $\beta = 103.86$ (2)°, $V = 682.2$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.27$ (2), $D_x = 1.296$ Mg m⁻³, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 0.081$ mm⁻¹, $F(000) = 280$, $T = 295$ (1) K, final $R = 0.039$ for 786 independent reflections. The molecules are planar. In the crystal, they exist as hydrogen-bonded dimers. The structure can be regarded as constituted of columns of molecules parallel to the b axis. In the same column, the distance between the planes of two neighbouring molecules is 3.133 (2) Å.

Introduction. L'étude des facteurs qui conditionnent l'évolution de la réaction de Baeyer–Villiger (Carey & Sundberg, 1984), lorsqu'on l'applique à la 2*H*-benzocyclobutène-1, nous a conduit à déterminer les longueurs des liaisons qui constituent le cycle à quatre atomes présent dans la molécule de ce composé. Celui-ci étant liquide à la température du laboratoire, l'étude structurale a été réalisée sur son oxime. Les cristaux utilisés ont été obtenus par évaporation d'une solution dans l'éther-oxyde d'éthyle additionné de cyclohexane. Ils fondent dans l'intervalle 378–382 K et se subliment à la température ordinaire. Le spectre de RMN du proton montre qu'il s'agit du mélange, en proportions comparables, des deux isomères géométriques.

Partie expérimentale. Masse volumique par flottaison. Cristal parallélépipédique: $0,30 \times 0,15 \times 0,10$ mm. Dimensions de la maille déterminées sur monocristal avec 25 réflexions telles que $4,10 \leq \theta \leq 12,37^\circ$. Diffractomètre Enraf–Nonius CAD-4. $0,037 \leq (\sin \theta/\lambda) \leq 0,617$ Å⁻¹; $-18 \leq h \leq 18$; $0 \leq k \leq 6$; $0 \leq l \leq 10$. Réflexions de contrôle: 212, 400 et $\bar{2}13$. $\sigma(I)/I$ (réflexions de contrôle): 4×10^{-3} . 1342 réflexions

indépendantes mesurées, 556 réflexions inobservées [$I < \sigma(I)$]. Pas de corrections d'absorption. Méthodes directes, programme *MULTAN11/82* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982) et série de Fourier des ΔF . Affinement sur F . Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Paramètres affinés: x, y, z de tous les atomes, β_{ij} de O, N et C et B de H. $wR = 0,039$; $w = 1/\sigma^2(F)$; $S = 1,24$; $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,00$; $|\Delta\rho|_{\max} = 0,12$ (3) e Å⁻³. Programmes de calcul du système *SDP* (Frenz, 1982).*

Discussion. Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau 1, les principales distances interatomiques et les angles valenciels dans le Tableau 2. La Fig. 1 représente la structure vue parallèlement à l'axe b et indique les numéros utilisés pour désigner les atomes contenus dans la molécule.

Les huit atomes de carbone constituant les cycles A et B (Fig. 1) sont tous situés dans un même plan. La distance de l'un d'entre eux au plan moyen correspondant [plan $P(AB)$] ne dépasse pas $0,002$ (2) Å. Les atomes N et O du groupement oxime s'écartent peu du plan $P(AB)$. Ils en sont distants respectivement de $0,010$ (1) et de $0,043$ (1) Å.

Dans le cycle B , les distances C–C entre deux atomes voisins vont de $1,375$ (3) à $1,386$ (2) Å [moyenne: $1,379$ (2) Å]. Les angles formés par trois atomes de carbone consécutifs diffèrent tous de 120° de

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42763: 9 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.

quantités supérieures aux incertitudes. Leurs valeurs (Tableau 2) indiquent un allongement du cycle *B* dans la direction C(3)–C(6). Dans le cycle *A*, la liaison C(1)–C(6a) [1,467 (2) Å] est un peu courte pour une liaison Csp^2-Csp^2 . En fait, sa longueur paraît influencée par deux phénomènes dont les effets sont de sens

opposés. La conjugaison entre les électrons π de C(1)–N et ceux du cycle *B* produit un raccourcissement qui compense partiellement l'allongement dû aux tensions existant dans le cycle *A*. Les mêmes tensions expliquent que C(1)–C(2) [1,524 (3) Å] et C(2)–C(2a) [1,527 (3) Å] soient relativement grandes pour des liaisons Csp^2-Csp^3 et que le cycle *B* soit déformé.

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température isotropes équivalents et écarts-types

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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
O	0,08883 (8)	0,7755 (3)	0,2609 (2)	4,72 (3)
N	0,06990 (9)	0,5650 (3)	0,3478 (2)	3,75 (3)
C(1)	0,1420 (1)	0,4835 (4)	0,4375 (2)	3,29 (4)
C(2)	0,1600 (1)	0,2596 (4)	0,5520 (2)	4,39 (5)
C(2a)	0,2574 (1)	0,3474 (4)	0,5818 (2)	3,68 (4)
C(3)	0,3442 (1)	0,2994 (4)	0,6651 (2)	4,73 (5)
C(4)	0,4090 (1)	0,4628 (4)	0,6371 (2)	4,93 (5)
C(5)	0,3888 (1)	0,6621 (4)	0,5324 (2)	4,75 (5)
C(6)	0,3019 (1)	0,7116 (4)	0,4477 (2)	4,21 (5)
C(6a)	0,2378 (1)	0,5479 (4)	0,4768 (2)	3,26 (4)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å), angles valentiels (°) et écarts-types

O–N	1,410 (2)	C(2)–C(2a)	1,527 (3)
N–C(1)	1,267 (2)	C(2a)–C(3)	1,378 (2)
C(1)–C(6a)	1,467 (2)	C(3)–C(4)	1,381 (3)
C(1)–C(2)	1,524 (3)	C(4)–C(5)	1,375 (3)
C(6a)–C(2a)	1,381 (2)	C(5)–C(6)	1,386 (2)
C(6a)–C(6)	1,376 (3)		
O–N–C(1)	109,5 (1)	C(2a)–C(3)–C(4)	116,1 (2)
N–C(1)–C(6a)	138,1 (2)	C(3)–C(4)–C(5)	122,3 (2)
N–C(1)–C(2)	131,2 (2)	C(4)–C(5)–C(6)	122,1 (2)
C(6a)–C(1)–C(2)	90,6 (1)	C(6a)–C(6)–C(5)	115,1 (2)
C(6a)–C(2a)–C(2)	93,9 (1)	C(1)–C(6a)–C(2a)	91,5 (1)
C(6a)–C(2a)–C(3)	121,2 (2)	C(1)–C(6a)–C(6)	145,3 (2)
C(2)–C(2a)–C(3)	144,8 (2)	C(2a)–C(6a)–C(6)	123,2 (1)
C(1)–C(2)–C(2a)	83,9 (1)		

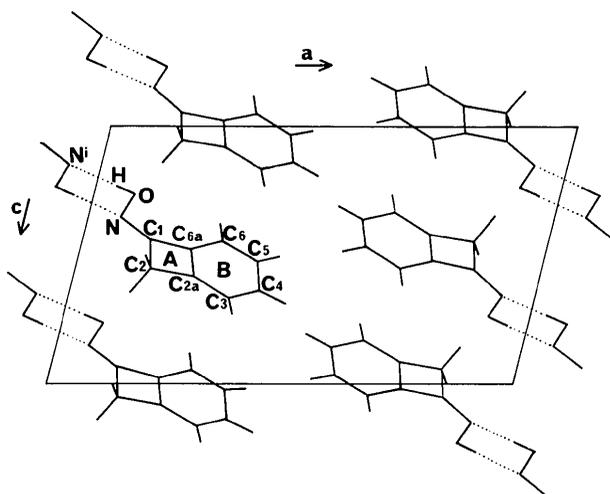


Fig. 1. Vue de la structure parallèlement à l'axe *b* et numérotation des atomes. Les traits en pointillé représentent les liaisons hydrogène.

Les distances C(1)–N [1,267 (2) Å] et N–O [1,410 (2) Å] sont comparables à leurs homologues respectives dans d'autres oximes. Il en est de même pour l'angle C(1)–N–O. Par exemple, dans la *N,N*-diméthyl-acétamide-oxime, Bright, Plessius & de Boer (1973) ont trouvé les valeurs suivantes: C–N 1,284 (2), N–O 1,430 (2) Å et C–N–O 111,8 (2)°. Dans la triméthyl-2,4,7 perhydroisoxazolo[2,3-*a*]pyridinedi-carbaldéhyde-2,7 dioxime (Ota, Masuda, Tanaka, Inazawa & Kido, 1983), on a 1,248 (6) et 1,263 (6) Å pour C–N, 1,414 (5) et 1,419 (5) Å pour N–O, 110,7 (4) et 108,9 (4)° pour l'angle C–N–O.

Les liaisons C(1)–C(6a) et C(1)–C(2) aboutissant au même groupement, la classification du composé étudié en isomère *syn* ou en isomère *anti* paraît exclue. Toutefois, si l'on considère que le plan de la liaison C–N partage le groupement benzocyclobutyl en deux fragments inégaux et que le plus important de ces fragments se trouve du même côté du plan de la liaison que le groupement OH, on est conduit à admettre, si l'on adopte la convention utilisée par Allinger, Cava, de Jongh, Johnson, Lebel & Stevens (1976), qu'il s'agit de l'isomère *syn*.

Les molécules sont associées deux par deux par les liaisons hydrogène O–H...Nⁱ et Oⁱ–Hⁱ...N [2,836 (2) Å, 170 (2)°] [(i): $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$]. La Fig. 1 montre que la structure peut être considérée comme formée de colonnes de molécules parallèles à l'axe *b*. Dans une même colonne, la distance entre les plans *P*(*AB*) de deux molécules consécutives est de 3,133 (2) Å.

Références

- ALLINGER, N. L., CAVA, M. P., DE JONGH, D. C., JOHNSON, C. R., LEBEL, N. A. & STEVENS, C. L. (1976). *Organic Chemistry*, 2ème éd., p. 564. New York: Worth Publishers Inc.
- BRIGHT, D., PLESSIUS, H. A. & DE BOER, J. (1973). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 15, 2106–2109.
- CAREY, F. A. & SUNDBERG, R. J. (1984). *Advanced Organic Chemistry*, 2ème éd., partie B, p. 520. New York: Plenum.
- FRENZ, B. A. (1982). *Structure Determination Package*. B. A. Frenz & Associates Inc., College Station, Texas, et Enraf-Nonius, Delft.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- OTA, T., MASUDA, S., TANAKA, H., INAZAWA, Y. & KIDO, M. (1983). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 56, 487–490.