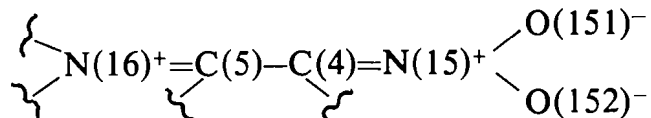


hybridized N atoms. Judging by these parameters, at least some $p-\pi$ overlap between N(16) and the imidazole ring exists. The C(5)–C(4) bond length, 1.376 (4) Å, is by 5σ longer than that in imidazole (Craven *et al.*, 1977). According to these bond distances, the inactivity of N(16) toward protonation can result from the structure of the resonance hybrid:



This is further confirmed by the planarity of this fragment.

In spite of the fact that molecular overcrowding has been lowered by noncoplanarity of the substituents, several short intramolecular contacts have been retained. In particular, very short contacts between N(3) and the nitro group and the methyl group exist: O(151)···N(3) 2.696 (4), N(15)···N(3) 2.417 (4), N(3)···C(14) 2.491 (5) Å. On the basis of the structure determination, a conclusion can be drawn: the protonation of 1-(4-chlorophenacyl)-2-methyl-5-morpholino-4-nitroimidazole is impossible for two reasons:

- (1) electronic effects,
- (2) steric effects due to molecular overcrowding.

The intermolecular contact distances almost coincide with the sum of the van der Waals radii of the corresponding atoms. The packing of molecules is shown in Fig. 2.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 451–453

N-Salicylidène Triméthyl-2,4,6 Aniline

PAR FRÉDÉRIKA MANSILLA-KOBLAVI ET SIKA TOURE

Département de Physique, Université d'Abidjan, 22 BP 582, Abidjan 22, Côte d'Ivoire

JACQUES LAPASSET

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, UA CNRS 233, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier CEDEX, France

ET MICHELINE CARLES ET HUBERT BODOT

Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires, UA CNRS 773, Université de Provence, Centre de Saint-Jerôme, 13397 Marseille CEDEX 13, France

(Reçu le 5 mai 1988, accepté le 22 août 1988)

Abstract. $C_{16}H_{17}NO$, $M_r = 239.3$, monoclinic, $P2_1$, $a = 7.729$ (3), $b = 7.306$ (2), $c = 12.602$ (3) Å, $\beta = 93.89$ (8)°, $V = 709.9$ (4) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.12$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 0.552$ mm⁻¹, $F(000) = 256$, $T = 298$ K, final $R = 0.063$ for 917 unique reflections. The two aromatic rings are per-

This research was partly supported by the project No. RP.II.10.

References

- ADAMS, G. E., AHMED, I., FIELDEN, E. M., O'NEILL, P. & STRATFORD, I. J. (1980). *Cancer Clin. Trials*, **3**, 37–43.
- ASQUITH, J. C., FOSTER, J. L. & WILLSON, R. R. (1973). *Br. J. Radiol.* **46**, 648.
- CHAPMAN, J. O., REUVERS, A. P. & BORSA, J. (1973). *Br. J. Radiol.* **46**, 623–630.
- CRAVEN, B. M., McMULLAN, R. K., BELL, J. D. & FREEMAN, H. C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2585–2589.
- DI RIENZO, F., DOMENICANO, A. & RIVA DI SANSEVERINO, L. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 586–591.
- FUKUYO, M., HIROTSU, K. & HIGUCHI, T. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 640–643.
- HOFFER, M. & RACHLIN, A. (1972). *Rep. Med. Chem.* **7**, 174–189.
- JASKÓLSKI, M. (1982). Fourth Symp. Org. Cryst. Chem. Poznań, September, edited by Z. KAŁUSKI, pp. 70–71.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 580–584.
- McMULLAN, R. K., EPSTEIN, J., RUBLE, J. R. & CRAVEN, B. M. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 688–691.
- MAEDA, K., OSATO, T. & UMEZAWA, H. (1953). *J. Antibiot. Ser. A*, **6**, 182–196.
- MARTINEZ-CARRERA, S. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 783–789.
- POWELL, S. L., McLEOD, J. & WILMOT, A. J. (1966). *Lancet*, pp. 1329–1331.
- SCHOFIELD, K., GRIMMETT, M. R. & KEENE, B. R. T. (1976). *The Azoles*, p. 283. Cambridge Univ. Press.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

pendicular which accounts for the relative weakness of the O–H···N hydrogen bond as previously reported from the $\nu(\text{OH})$ vibrational frequency.

Introduction. Les *N*-salicylidène amines $C_6H_4(\text{OH}-2)-\text{CH}=\text{N}-R$ ont, à l'état cristallisé, des propriétés

thermochromes ou photochromes qui ont été étudiées depuis de nombreuses années (Cohen, Schmidt & Flavian 1964; Hadjoudis, Vittorakis & Moustakali-Mavridis, 1987). Nos expériences récentes montrent, entre autres résultats, que les photoisomérisations font intervenir une tautomerisation [obtention de $C_6H_4(O-2)=CH-NH-R$] et une rotation interne du noyau salicylidène (*s-Z*→*s-E*) (Carles, Eloy, Pujol & Bodot, 1987). La réaction thermique de retour à l'état initial est observée à la température ambiante, ce qui suggère que l'état de transition de la rotation interne ne subit pas de contraintes stériques excessives de la part des molécules voisines, contrairement à ce qui est observé avec les cristaux thermochromes. Pour mieux préciser les rapports entre réactivité et empilement moléculaire, il est nécessaire de disposer des données cristallographiques de certains composés modèles tels que celui étudié dans le présent article. La *N*-salicylidène triméthyl-2,4,6 aniline a été étudiée par spectrométrie IR-TF (Carles *et al.*, 1987) à l'état cristallisé avant et après photoisomérisation.

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

Les écarts types figurent entre parenthèses.

$$B_{eq} = \frac{2}{3}\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

| | x | y | z | $B_{eq}(\text{Å}^2)$ |
|-------|-----------|------------|----------|----------------------|
| C(1) | 3131 (8) | -226 (28) | 4498 (5) | 3,7 (3) |
| C(2) | 1994 (9) | -1609 (28) | 4192 (5) | 4,8 (4) |
| C(3) | 1036 (9) | -2515 (28) | 4921 (6) | 5,5 (5) |
| C(4) | 1262 (9) | -2001 (28) | 5989 (5) | 5,4 (5) |
| C(5) | 2380 (9) | -684 (27) | 6321 (5) | 4,5 (4) |
| C(6) | 3337 (8) | 204 (27) | 5597 (5) | 4,7 (4) |
| C(7) | 4163 (7) | 730 (27) | 3757 (5) | 4,0 (4) |
| C(8) | 5047 (8) | 1357 (28) | 2060 (5) | 4,0 (4) |
| C(9) | 6602 (9) | 627 (28) | 1782 (5) | 4,4 (4) |
| C(10) | 7584 (9) | 1541 (28) | 1101 (5) | 5,0 (4) |
| C(11) | 7048 (9) | 3188 (27) | 654 (5) | 4,9 (4) |
| C(12) | 5495 (10) | 3848 (27) | 907 (5) | 4,9 (4) |
| C(13) | 4426 (8) | 2996 (28) | 1588 (5) | 4,8 (4) |
| C(14) | 7207 (11) | -1251 (28) | 2265 (6) | 6,3 (5) |
| C(15) | 8182 (11) | 4187 (30) | -71 (6) | 7,1 (6) |
| C(16) | 2719 (11) | 3766 (28) | 1844 (6) | 6,9 (6) |
| N | 3983 (7) | 385 (26) | 2756 (4) | 4,8 (3) |
| O | 1708 (8) | -2082 (27) | 3144 (4) | 7,7 (4) |
| H(O) | 2657 | -1159 | 2731 | - |

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

Les écarts types figurent entre parenthèses.

| | | | |
|-----------------|------------|-------------------|------------|
| C(1)–C(2) | 1,377 (8) | C(11)–C(12) | 1,352 (9) |
| C(2)–C(3) | 1,386 (9) | C(12)–C(13) | 1,379 (9) |
| C(3)–C(4) | 1,397 (9) | C(8)–C(13) | 1,407 (9) |
| C(4)–C(5) | 1,341 (10) | C(9)–C(14) | 1,560 (10) |
| C(5)–C(6) | 1,376 (9) | C(11)–C(15) | 1,498 (9) |
| C(6)–C(1) | 1,418 (8) | C(13)–C(16) | 1,490 (10) |
| C(1)–C(7) | 1,448 (8) | C(2)–O | 1,369 (7) |
| C(8)–C(9) | 1,381 (8) | C(7)=N | 1,284 (7) |
| C(9)–C(10) | 1,359 (9) | C(8)–N | 1,431 (8) |
| C(10)–C(11) | 1,381 (11) | | |
| C(6)–C(1)–C(2) | 117,5 (6) | N–C(8)–C(9) | 120,7 (6) |
| C(7)–C(1)–C(2) | 122,9 (6) | N–C(8)–C(13) | 119,2 (6) |
| C(7)–C(1)–C(6) | 119,5 (6) | C(10)–C(9)–C(8) | 120,2 (7) |
| C(3)–C(2)–C(1) | 121,6 (6) | C(14)–C(9)–C(8) | 118,9 (6) |
| O(1)–C(2)–C(1) | 120,9 (6) | C(14)–C(9)–C(10) | 120,9 (7) |
| O(1)–C(2)–C(3) | 117,4 (6) | C(11)–C(10)–C(9) | 121,4 (7) |
| C(4)–C(3)–C(2) | 118,2 (7) | C(12)–C(11)–C(10) | 117,5 (6) |
| C(5)–C(4)–C(3) | 121,9 (6) | C(15)–C(11)–C(10) | 120,1 (7) |
| C(6)–C(5)–C(4) | 119,7 (6) | C(15)–C(11)–C(12) | 122,4 (7) |
| C(5)–C(6)–C(1) | 120,9 (6) | C(13)–C(12)–C(11) | 124,4 (7) |
| N–C(7)–C(8) | 120,7 (6) | C(12)–C(13)–C(8) | 116,5 (6) |
| C(8)–N–C(7) | 118,4 (5) | C(16)–C(13)–C(8) | 120,7 (7) |
| C(13)–C(8)–C(9) | 119,9 (6) | C(16)–C(13)–C(12) | 122,7 (7) |

Partie expérimentale. Composé synthétisé par Carles *et al.* (1987). Cristal parallélépipédique $0,4 \times 0,3 \times 0,3$ mm. Diffractomètre CAD-3 Enraf-Nonius. Monochromateur graphite. Paramètres de la maille obtenus à partir de 20 réflexions enregistrées en balayage θ - 2θ ($\theta < 35^\circ$). Pas de correction d'absorption. $[(\sin\theta)/\lambda]_{\max} = 0,584 \text{ \AA}^{-1}$; $0 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 8$, $-14 \leq l \leq 14$. Réflexion de référence 141 mesurée toutes les 60 réflexions: pas de variation significative. 1113 réflexions mesurées, 917 conservées [$I > 2,5\sigma(I)$]. Détermination par méthodes directes (MULTAN80; Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Affinement par moindres carrés (SHELX76; Sheldrick, 1976) = $\sum(F_o - F_c)^2$. Pondération unitaire. Hydrogènes déterminés par synthèse de Fourier-différence, exception faite de H(O), H(6), H(7), H(143) et H(153) placés en position théorique. Facteurs d'agitation thermique anisotropes pour les atomes lourds et isotropes pour les hydrogènes. Valeurs finales de $R = 0,063$; $wR = 0,063$; $w = 1$. $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,003$, $(\Delta\rho)_{\max} = 0,185$, $(\Delta\rho)_{\min} = -0,21 \text{ e \AA}^{-3}$. Valeurs des facteurs de diffusion issues de SHELX76.*

Discussion. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents sont donnés dans le Tableau 1. Les distances et angles de valence

sont reportés dans le Tableau 2. Les angles dièdres entre les principaux plans moyens sont donnés dans le Tableau 3. La molécule est représentée dans la Fig. 1. La Fig. 2 est une vue perspective des deux molécules dans la maille.

Dans le cycle salicylidène $C_6H_4(OH-2)$, les angles de valence C–C–C varient modérément de $117,5 (6)$ à $121,9 (6)^\circ$. Des perturbations plus importantes sont observées pour les longueurs C–C [$1,34 (1)$ à $1,418 (8) \text{ \AA}$]; la plus courte est celle qui est parallèle à la liaison entre les carbones substitués, et elle se révèle sensible à la nature du groupement *R* puisque, dans les autres salicylidène amines, sa longueur est supérieure à

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des paramètres des atomes d'hydrogène, des distances et angles de valence impliquant ces atomes, des angles dièdres moléculaires ainsi que les écarts aux plans moyens calculés, ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51365: 15 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.

1,34 Å (Bregman, Leiserowitz & Osaki, 1964; Destro, Gavezzotti & Simonetta, 1978; Lindeman, Shklover, Struchkov, Kravcheny & Potapov, 1982) et peut atteindre 1,40 Å (Moustakali-Mavridis, Hadjoudis &

Mavridis, 1978). Si deux autres liaisons C—C de ce cycle varient de façon significative avec la nature de R, il est remarquable que les autres liaisons entre atomes lourds, en particulier les liaisons exocycliques C—CH, C=N et C—O sont très peu sensibles à la nature du substituant R.

Le plan du groupement salicylidène est presque parfaitement perpendiculaire au plan du noyau triméthyl-2,4,6 phényle (Tableau 3). Par rapport aux autres composés déjà étudiés par cristallographie (Bregman *et al.*, 1964; Destro *et al.*, 1978; Moustakali *et al.*, 1978, 1980; Lindeman *et al.*, 1982) qui présentent des angles dièdres correspondants variant de 0 à 51,5°, la molécule que nous étudions correspond donc au plus faible recouvrement des nuages π des deux parties; par contre, le recouvrement entre le doublet libre de l'azote et les électrons du noyau triméthyl-2,4,6 phényle est maximal, suggérant une moins grande disponibilité du doublet libre de l'azote, donc une liaison hydrogène O—H...N moins forte que dans les autres composés, comme le confirme la fréquence de la vibration $\nu(\text{OH})$ (Carles *et al.*, 1987). Cependant, ces différences ne se traduisent pas par des variations significatives de la géométrie du pseudo-cycle impliquant la liaison hydrogène.

Ce travail a été supporté financièrement par un contrat du Ministère de la Coopération français en soutien de la Convention interuniversitaire entre les Universités d'Abidjan et d'Aix-Marseille I. Tous les calculs ont été effectués sur les ordinateurs IBM 4341 de l'Office Central de Mécanographie d'Abidjan que nous remercions.

Tableau 3. Angles (°) entre les principaux plans

| | B | C | D |
|---|-----|-----|------|
| A | 0,8 | 2,9 | 86,6 |
| B | | 2,3 | 87,3 |
| C | | | 89,3 |

Plans moyens définis par:

plan A: C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6)

plan B: O, C(2), C(1), C(7)

plan C: C(1), C(7), N, C(8)

plan D: C(8), C(9), C(10), C(11), C(12), C(13)

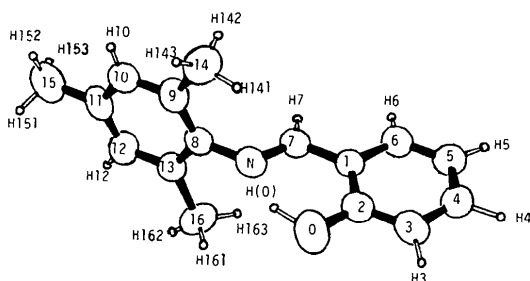


Fig. 1. Représentation de la molécule avec numérotation des atomes.

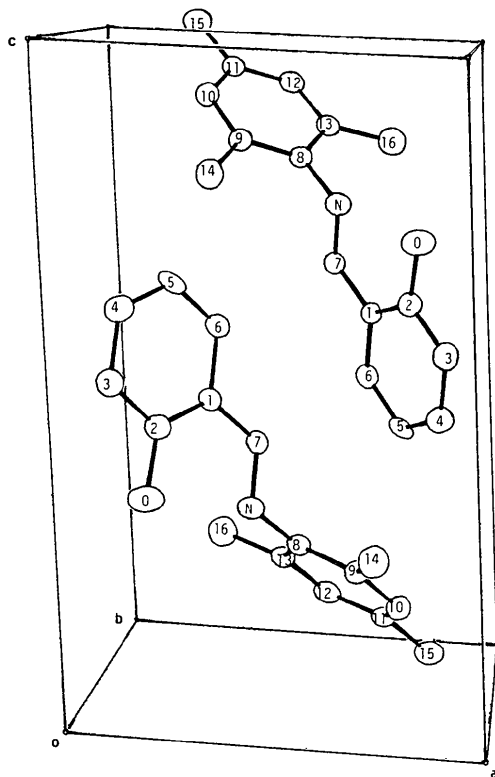


Fig. 2. Vue perspective des deux molécules dans la maille.

Références

- BREGMAN, J., LEISEROWITZ, L. & OSAKI, K. (1964). *J. Chem. Soc.* pp. 2086–2100.
- CARLES, M., ELOY, D., PUJOL, L. & BODOT, H. (1987). *J. Mol. Struct.* **156**, 43–58.
- COHEN, M. D., SCHMIDT, G. M. J. & FLAVIAN, S. (1964). *J. Chem. Soc.* pp. 2041–2051.
- DESTRO, R., GAVEZZOTTI, A. & SIMONETTA, M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2867–2869.
- HADJOUJIS, E., VITTORAKIS, M. & MOUSTAKALI-MAVRIDIS, I. (1987). *Tetrahedron*, **43**, 1345–1360.
- LINDEMAN, S. V., SHKLOVER, V. E., STRUCHKOV, YU. T., KRAVCHENY, S. G. & POTAPOV, V. M. (1982). *Cryst. Struct. Commun.* **11**, 43–47, 49–52.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
- MOUSTAKALI-MAVRIDIS, I., HADJOUJIS, E. & MAVRIDIS, A. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3709–3715.
- MOUSTAKALI-MAVRIDIS, I., HADJOUJIS, E. & MAVRIDIS, A. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1126–1130.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.