

Structure Cristalline et Moléculaire d'un Dérivé de l'Acide Barbiturique: *N,N*-Dicyclohexyl Diallylmalonyluree, $C_{22}H_{32}O_3N_2$

PAR L. DUPONT ET D. DIDEBERG

Laboratoire de Cristallographie-Institut de Physique, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

ET DANUTA PYZALSKA

Laboratoire de Radiocristallographie, Institut de Chimie, Université A. Mickiewicza de Poznań,
ul. Grundwaldzka 6, Poznań, Pologne

(Reçu le 20 mai 1974, accepté le 7 juin 1974)

The structure of 2,4,6-trioxo-5,5-diallyl-*N,N*-dicyclohexyl-1,3-diazine ($C_{22}H_{32}O_3N_2$) has been solved by direct methods. The positions of all atoms, including hydrogen, have been refined to $R=0.088$ using anisotropic thermal factors for carbon, oxygen and nitrogen atoms (1347 observed reflexions). Crystal data: monoclinic, space group $C2/c$, $Z=4$, $a=19.659$ (3), $b=8.191$ (2), $c=13.899$ (2) Å, $\beta=109.26^\circ$. The twofold axis $(0, y, \frac{1}{4})$ is also the molecular symmetry axis. All bond distances and angles are in good agreement with expected values. Cohesion of the crystal is the result of van der Waals interactions.

Introduction

B. Bobranski de l'Académie médicale de Wrocław a synthétisé et hydrolysé des dérivés de l'acide diallyl-5,5 β -hydroxypropyl barbiturique différemment substitués sur la position 3 d'une part et disubstitués sur les positions 1,3 d'autre part.

Il a montré que, sous l'action de l'eau, les dérivés monosubstitués par des groupements volumineux se transformaient en α -allyl α -alkylallopényl γ -valérolactones, tandis qu'au contraire, dans les mêmes conditions, les dérivés disubstitués-1,3 ne subissaient pas la même transformation.

On pense que cet effet est le résultat de la conservation de la conformation plane du cycle barbiturique dans les acides disubstitués-1,3 alors que ce n'est pas le cas pour les dérivés monosubstitués.

Pour confirmer cette hypothèse, la détermination de la structure cristalline du dérivé *N,N*-dicyclohexyl diallyl-5,5 barbiturique a été entreprise (Fig. 1).

Expérimentation

L'échantillon cristallin utilisé pour les mesures d'intensités avait comme dimensions $0,35 \times 0,35 \times 0,35$ mm. Il a été obtenu au laboratoire de Cristallographie du Professeur Kosturkiewicz de Poznań.

Les principales données physiques et cristallographiques sont reprises dans le Tableau 1. Les extinctions systématiques sont compatibles avec deux groupes d'espace: $C2/c$ et Cc ; c'est le groupe centrosymétrique qui a conduit au meilleur affinement. Les intensités de 1555 réflexions indépendantes ont été mesurées au moyen d'un diffractomètre Hilger et Watts à 4 cercles; parmi celles-ci 1347 ont été considérées comme observées ($I > 2\sigma$). Les intensités mesurées ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation; il n'y a pas eu de correction d'absorption ($\mu = 6,22 \text{ cm}^{-1}$).

Tableau 1. Données cristallographiques et physiques

$C_{22}H_{32}O_3N_2$
Monoclinique
$C2/c$
$a = 19,659$ (3) Å
$b = 8,191$ (2)
$c = 13,899$ (2)
$\beta = 109,26^\circ$
$Z = 4$
$V = 2112,85$ Å ³
$\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1,5418$ Å
$D_m = 1,16$ g cm ⁻³
$D_x = 1,12$ g cm ⁻³
$F(000) = 808$
$\mu = 6,22$ cm ⁻¹
Masse moléculaire: 372,51

Détermination et affinement de la structure

La structure a été déterminée par méthode directe, au moyen du programme *MULTAN* de Germain, Main & Woolfson (1973). L'utilisation de cette méthode dans le groupe Cc a fourni une série de solutions toutes identiques, mais ne correspondant pas à la solution correcte; par contre, dans $C2/c$, la solution obtenue fournissait les positions de tous les atomes sauf C(10). Le facteur correspondant $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ calculé pour les 1347 réflexions observées était alors égal à 35%. Une synthèse de Fourier-différence a donné les coordonnées de C(10). Après quelques cycles d'affinement ($R = 19\%$), les facteurs de température anisotrope ont été introduits dans le processus, puis ($R = 13,5\%$) les positions des atomes H dont les coordonnées ont été obtenues par Fourier-différence. La convergence dans le groupe $C2/c$ s'est poursuivie jusqu'à un R final égal à 8,8%. Dans les derniers cycles, les positions des atomes H ont été gardées fixes. L'affinement des paramètres a également été effectué dans le groupe Cc , mais le facteur R s'est rapidement stabilisé à une valeur minima égale à 9,4%, ce qui nous

Tableau 2. Coordonnées et facteurs de température ($\times 10^4$) des atomes non hydrogène, avec les déviations standard

Le facteur d'agitation thermique est égal à $\exp [-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{12}hk + B_{23}kl + B_{13}hl)]$.

	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
C(1)	1070 (2)	3202 (4)	1925 (2)	23 (1)	134 (4)	78 (2)	7 (5)	51 (2)	11 (3)
C(2)	1547 (2)	4278 (4)	2774 (3)	27 (1)	189 (6)	75 (2)	-1 (6)	36 (3)	-12 (4)
C(3)	2129 (2)	5082 (6)	2430 (4)	30 (1)	218 (7)	126 (4)	-2 (8)	59 (4)	-34 (5)
C(4)	1810 (2)	6022 (5)	1446 (4)	42 (2)	173 (7)	123 (4)	28 (7)	77 (4)	-33 (5)
C(5)	1328 (3)	4956 (6)	598 (3)	47 (2)	223 (7)	94 (3)	61 (7)	77 (4)	0 (6)
C(6)	744 (2)	4144 (4)	938 (3)	32 (1)	190 (6)	69 (2)	12 (6)	45 (3)	-15 (4)
C(7)	522 (2)	591 (4)	2138 (2)	33 (1)	108 (4)	65 (2)	5 (4)	44 (2)	15 (3)
C(8)	457 (2)	-1486 (4)	3385 (3)	43 (2)	135 (5)	82 (2)	46 (5)	49 (3)	22 (4)
C(9)	901 (3)	-518 (5)	4288 (3)	48 (2)	220 (8)	80 (3)	43 (7)	38 (3)	5 (6)
C(10)	1588 (4)	-364 (9)	4570 (5)	58 (2)	427 (16)	108 (4)	43 (13)	25 (5)	-12 (10)
C(11)	0 (0)	-363 (5)	2500 (0)	33 (2)	104 (6)	65 (3)	0 (0)	49 (3)	0 (0)
C(12)	0 (0)	3140 (5)	2500 (0)	22 (1)	114 (6)	61 (2)	0 (0)	41 (3)	0 (0)
O(1)	0 (0)	4625 (3)	2500 (0)	33 (1)	111 (5)	104 (3)	0 (0)	69 (3)	0 (0)
O(2)	934 (2)	-90 (3)	1797 (2)	51 (1)	132 (4)	127 (2)	-7 (4)	110 (3)	21 (3)
N(1)	516 (1)	2286 (3)	2223 (2)	24 (1)	99 (4)	71 (2)	6 (3)	49 (2)	-2 (2)

a conduit à adopter définitivement le groupe de symétrie $C2/c$ pour le composé étudié.

Le processus d'affinement a été réalisé en utilisant l'approximation des blocs diagonaux (9×9 et 4×4 pour les H); dans les derniers cycles, la fonction à minimiser $\sum w(F_o - F_c)$ était pondérée suivant le schéma de Cruickshank (1960). Les programmes utilisés pour l'affinement et l'analyse de la structure sont ceux d'Ahmed, Hall, Pippy & Saunderson (1967). Les facteurs de diffusion sont ceux proposés par Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964). Tous les calculs ont été effectués sur IBM 370/155 au Centre de Calcul de l'Université de Liège.*

Description de la structure

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température des atomes non-hydrogène sont donnés dans les Tableaux 2 et 3.

Tableau 3. Coordonnées des atomes H et leurs déviations standard ($\times 10^3$)

	x	y	z
H(1)	143 (4)	246 (9)	171 (6)
H(21)	167 (4)	347 (9)	338 (6)
H(22)	130 (4)	507 (10)	309 (5)
H(31)	237 (4)	434 (9)	213 (5)
H(32)	249 (4)	602 (9)	282 (6)
H(41)	217 (4)	669 (9)	124 (6)
H(42)	150 (4)	710 (10)	155 (6)
H(51)	164 (4)	412 (9)	76 (5)
H(52)	112 (4)	560 (9)	-5 (5)
H(61)	38 (4)	481 (10)	97 (5)
H(62)	37 (4)	334 (9)	47 (5)
H(81)	80 (4)	-218 (10)	315 (6)
H(82)	13 (4)	-223 (9)	367 (5)
H(9)	55 (4)	-25 (10)	473 (5)
H(101)	183 (4)	-45 (10)	510 (5)
H(102)	180 (4)	-131 (9)	421 (5)

* La liste des valeurs finales des facteurs de structure a été déposée aux archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30523: 11pp., 1 microfiche). Des copies peuvent être obtenus en s'adressant à The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Les Figs. 2 et 3 montrent respectivement les projections (100) et (001) de la structure. L'axe d'ordre 2 ($0, y, \frac{1}{2}$) est aussi un axe de symétrie moléculaire. La Fig. 4 montre la molécule vue suivant la normale au plan bc ; les atomes non-hydrogène y sont représentés par leur ellipsoïde d'agitation thermique à 50% de probabilité (programme ORTEP de Johnson, 1965).

Les distances interatomiques et les angles des liaisons sont repris dans les Tableaux 4 et 5, respectivement. Les longueurs des liaisons dans le cyclohexane s'écartent de moins de 3σ des valeurs attendues $C(sp^3)-C(sp^3)$: 1,533 Å (Bonham & Bartell, 1959); C(8)-C(11): 1,561 Å est plus longue que prévue; C(8)-C(9) et C(7)-C(11) sont bien des liaisons sp^3-sp^2 (1,505 Å d'après Bartell & Bonham, 1960); C(9)-C(10) est plus courte qu'une liaison sp^2-sp^2 normale: 1,337 Å suivant Allen & Plyler (1958); mais C(10) est en bout de chaîne et a des paramètres d'agitation élevés, ce qui se traduit également par une moins bonne précision des coordonnées. Les valeurs des angles du cyclohexane (moyenne: 111,2°) sont légèrement plus grandes (1 à 2°) que la valeur théorique 109,5°. L'hétérocycle est légèrement déformé par rapport à l'hexagone, avec trois angles consécutifs valant 117°, deux valant 123°, et le dernier 119°.

Tableau 4. Longueurs des liaisons (Å) et leurs déviations standard

C(1)-C(2)	1,523 (5)	C(8)-C(11)	1,561 (4)
C(1)-C(6)	1,520 (5)	C(9)-C(10)	1,282 (9)
C(2)-C(3)	1,528 (6)	C(1)-N(1)	1,489 (4)
C(3)-C(4)	1,513 (7)	C(12)-N(1)	1,387 (3)
C(4)-C(5)	1,521 (6)	C(7)-N(1)	1,394 (4)
C(5)-C(6)	1,531 (7)	C(12)-O(1)	1,217 (5)
C(7)-C(11)	1,503 (4)	C(7)-O(2)	1,201 (5)
C(8)-C(9)	1,498 (6)		

L'examen des angles de torsion (Tableau 6) et le calcul de quelques plans moyens (Tableaux 7 et 8) permettent de compléter la description de la molécule.

Les valeurs des angles de torsion du cyclohexane admettent un écart maxima de 0,8° par rapport à leur moyenne (55,3°); les angles de la configuration chaise théorique valent $\pm 60^\circ$. Ceci confirme le léger

aplatissement du cycle. L'hétérocycle est pratiquement plan; bien que C(1) et C(7) s'écartent de plus de 3σ du plan moyen. Les atomes C(12) et C(7) ont chacun leurs trois liaisons dans un plan, dans les limites de σ ; N(1) lui, forme trois liaisons légèrement hors plan. Le tétraèdre formé par les atomes liés à C(11) est légèrement déformé: l'angle entre les plans C(8)–C(11)–C(8') et C(7)–C(11)–C(7') est égal à $88,7^\circ$.

Arrangement cristallin

Les plus courtes distances intermoléculaires sont données dans le Tableau 9. La cohésion du cristal est assurée par des contacts de van der Waals, principalement entre les oxygènes et les atomes C(8) et C(9) de la chaîne allyl. Les molécules se disposent en feuillets parallèlement à l'axe *b*.

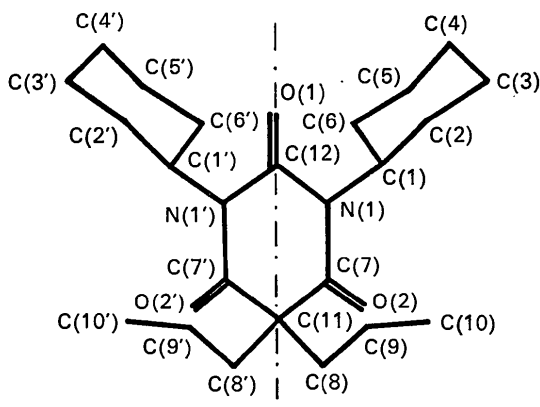


Fig. 1. La molécule de *N,N*-dicyclohexyl diallyl-5,5 barbiturique avec la numérotation des atomes.

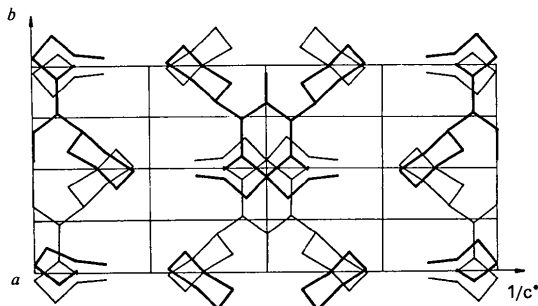


Fig. 2. Projection (100) de la structure.

Tableau 5. Angles des liaisons ($^\circ$) et leurs déviations standard

C(2)–C(1)–C(6)	112,0 (3)	C(9)–C(8)–C(11)	111,9 (3)
C(2)–C(1)–N(1)	113,4 (3)	C(8)–C(9)–C(10)	124,9 (5)
C(6)–C(1)–N(1)	112,1 (3)	C(7)–C(11)–C(8)	106,9 (2)
C(1)–C(2)–C(3)	109,9 (3)	C(7)–C(11)–C(8')	108,8 (2)
C(2)–C(3)–C(4)	111,8 (4)	C(7)–C(11)–C(7')	117,3 (2)
C(3)–C(4)–C(5)	112,1 (4)	O(1)–C(12)–N(1)	120,3 (2)
C(4)–C(5)–C(6)	110,4 (4)	N(1)–C(12)–N(1')	119,4 (2)
C(1)–C(6)–C(5)	111,3 (3)	C(1)–N(1)–C(7)	116,7 (3)
C(11)–C(7)–O(2)	120,9 (3)	C(1)–N(1)–C(12)	119,4 (2)
C(11)–C(7)–N(1)	117,6 (3)	C(7)–N(1)–C(12)	123,7 (2)
O(2)–C(7)–N(1)	121,5 (3)	C(8)–C(11)–C(8')	107,8 (2)

Tableau 6. Angles de torsion ($^\circ$)

Cyclohexane	
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	55,2
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	–55,8
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	54,8
C(4)–C(5)–C(6)–C(1)	–54,7
C(5)–C(6)–C(1)–C(2)	56,1
C(6)–C(1)–C(2)–C(3)	–55,5
Hétérocycle	
C(11)–C(7)–N(1)–C(12)	–8,4
C(7)–N(1)–C(12)–N(1')	4,5
C(7')–C(11)–C(7)–N(1)	3,9
Oxygènes	
O(1)–C(12)–N(1)–C(7)	–175,5
O(1)–C(12)–N(1)–C(1)	0,0
O(2)–C(7)–C(11)–C(7')	–176,8
O(2)–C(7)–C(11)–C(8)	60,8
O(2)–C(7)–C(11)–C(8')	–55,4
O(2)–C(7)–N(1)–C(12)	172,4
O(2)–C(7)–N(1)–C(1)	–3,2
Chaîne allyl	
C(11)–C(8)–C(9)–C(10)	–108,7
C(8')–C(11)–C(8)–C(9)	–178,7
C(7')–C(11)–C(8)–C(9)	–62,7
C(7)–C(11)–C(8)–C(9)	64,9
Autres angles	
N(1)–C(1)–C(6)–C(5)	–175,1
N(1)–C(1)–C(2)–C(3)	176,3
C(6)–C(1)–N(1)–C(7)	109,2
C(6)–C(1)–N(1)–C(12)	–66,6
C(2)–C(1)–N(1)–C(7)	–122,7
C(2)–C(1)–N(1)–C(12)	61,4
C(1)–N(1)–C(12)–N(1')	180,0
C(1)–N(1)–C(7)–C(11)	176,0
N(1)–C(7)–C(11)–C(8)	–118,5
N(1)–C(7)–C(11)–C(8')	125,4

Tableau 7. Equations de quelques plans moyens

Les équations sont de la forme $lx + my + nz = p$ où x, y, z et p sont exprimés en Å par rapport au système d'axes a, b, c^* . Les valeurs de l, m, n et p sont multipliées par 10^4 .

Plan	Atomes	<i>l</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>p</i>
1	N(1)C(7)C(11)C(7')N(1')C(12)	–3396	0	–9406	–26963
2	N(1)C(12)O(1)N(1')	–3037	0	–9528	–27773
3	C(1)N(1)C(12)C(7)	–3045	429	–9516	–26703
4	N(1)C(7)O(2)C(11)	–3972	553	–9161	–25650

Tableau 8. Distances ($\times 10^3 \text{ \AA}$) des atomes aux plans moyens et leurs déviations standard

	1	2	3	4
C(1)	-94 (3)	-1 (3)	7 (3)	
C(1')	94 (3)	1 (3)		
C(7)	42 (3)		8 (3)	4 (3)
C(7')	-42 (3)			
C(8)	-1260 (4)			
C(8')	1260 (4)			
C(11)	0			-1 (1)
C(12)	0	0	8 (1)	
N(1)	-45 (2)	0 (2)	-23 (2)	-1 (2)
N(1')	45 (2)	0 (2)		
O(11)	0	0		
O(2)	134 (3)			-1 (3)
O(2')	-134 (3)			

Tableau 9. Distances intermoléculaires ($< 3.7 \text{ \AA}$)

Les notations adoptées sont les suivantes. C(6)-C(6): 2/010 signifie que le premier atome C(6) étant en position équivalente 1, le second se trouve en position 2, mais traduite de une maille suivant b. Les positions équivalentes sont 1: x, y, z ; 2: $-x, -y, -z$; 3: $x, -y, \frac{1}{2} + z$; 4: $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

C(3)-O(2)	4/000	3,602 (6) Å
C(6)-C(6)	2/010	3,506 (5)
C(8)-O(1)	1/0 $\bar{1}$ 0	3,426 (4)
C(9)-O(2)	3/000	3,502 (5)

Les auteurs remercient MM les Professeurs H. Brasseur, J. Toussaint et S. Kosturkiewicz pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & SAUNDERSON, C. P. (1967). NRC Crystallographic Programs for the IBM 360 system, National Research Council, Ottawa, Canada.
- ALLEN, H. C. & PLYLER, E. K. (1958). *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 2673-2676.
- BARTELL, L. S. & BONHAM, R. A. J. (1960). *J. Chem. Phys.* **32**, 824-826.
- BONHAM, R. A. J. & BARTELL, L. S. (1959). *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 3491-3496.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1960). Dans *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, édité

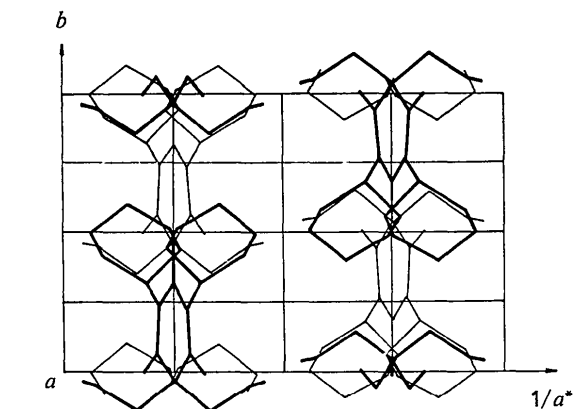
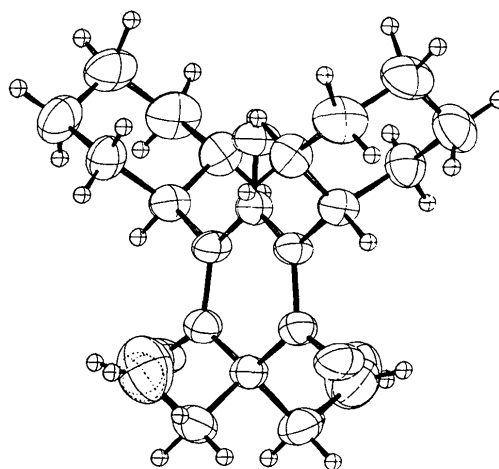


Fig. 3. Projection (001) de la structure.

Fig. 4. Molécule vue suivant la normale au plan bc .

- par PEPINSKY, R., ROBERTSON, J. M. & SPEAKMAN, J. C. Oxford: Pergamon Press.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOLFSON, M. M. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 231-234.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040-1044.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.