

## Structure Cristalline et Moléculaire de l'Acide *N*-Cyclohexyl Diallyl-5,5 Barbiturique, $C_{16}H_{22}O_3N_2$

PAR O. DIDEBERG ET L. DUPONT

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

ET D. PYZALSKA

Laboratoire de Cristallographie – Institut de Chimie, Université A. Mickiewicza, 6 ul. Grundwaldzka, Poznan, Pologne

(Reçu le 12 septembre 1974, accepté le 9 octobre 1974)

The crystal and molecular structure of  $C_{16}H_{22}O_3N_2$  has been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. The crystals are monoclinic, space group  $P2_1/a$ , with  $a=16.017$ ,  $b=7.105$  and  $c=15.056$  Å,  $\beta=112.62^\circ$ ;  $Z=4$ . The structure was solved by direct methods. The parameters were refined by a block-diagonal least-squares method with 2399 observed intensities collected with a Hilger–Watts four-circle diffractometer. The final  $R$  value is 0.069. In the crystal, molecules related symmetrically by a centre are linked together by  $N-H\cdots O$  hydrogen bonds to form dimers; there are also some van der Waals interactions.

### Introduction

Ce travail fait suite à l'étude de la structure du *N,N*-dicyclohexyl diallyl-5,5 barbiturique,  $C_{22}H_{32}O_3N_2$  (Dupont, Dideberg & Pyzalska, 1974). Ces dérivés ont été synthétisés au laboratoire du Professeur B. Bobranski de l'Académie Médicale de Wrocław; celui-ci a montré que, sous l'action de l'eau, les dérivés monosubstitués par des groupements volumineux, se transforment en  $\alpha$ -allyl- $\alpha$ -alkylallophenyl  $\gamma$ -valerolactone.

L'analyse des structures d'un dérivé disubstitué et d'un dérivé monosubstitué permet notamment de comparer les conformations des deux cycles barbituriques.

### Données expérimentales

Le composé étudié a été cristallisé au laboratoire du Professeur Kosturkiewicz (Université de Poznan). L'échantillon cristallin utilisé pour les mesures avait les dimensions suivantes:  $0,45 \times 0,30 \times 0,25$  mm.

Les données cristallographiques sont reprises dans le Tableau 1. Les intensités diffractées de 2722 réflexions indépendantes ont été mesurées au moyen d'un diffractomètre Hilger–Watts à quatre cercles; parmi celles-ci, 323 ont été considérées comme inobservées [ $I < 2\sigma(I)$ ]. Les intensités ont été corrigées des facteurs de polarisation et de Lorentz; il n'y a pas eu de correction d'absorption.

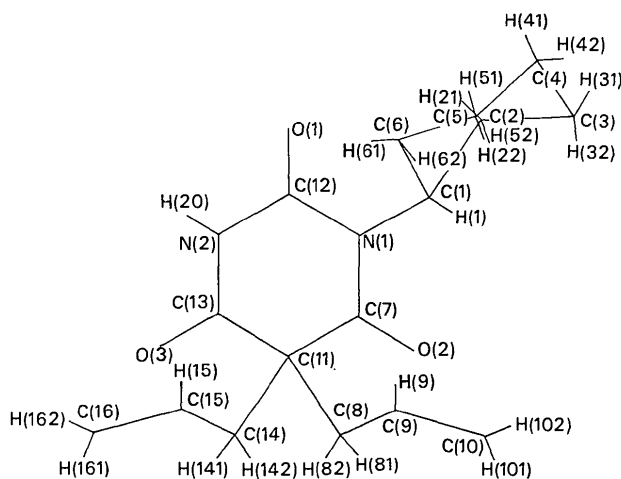


Fig. 1. Représentation de la molécule montrant la numérotation des atomes.

Tableau 1. Données cristallographiques

$C_{16}H_{22}O_3N_2$	$a = 16,017$ (3) Å
Monoclinique	$b = 7,105$ (2)
$P2_1/a$	$c = 15,056$ (3)
$Z = 4$	$\beta = 112,62^\circ$
$V = 1581,58$ Å <sup>3</sup>	$F(000) = 624$
$\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1,5418$	$\mu = 6,91$ cm <sup>-1</sup>
$D_m = 1,20$ g cm <sup>-3</sup>	$M = 290,363$
$D_x = 1,21$	

### Détermination et affinement de la structure

La structure a été résolue par méthode directe (programme MULTAN: Declercq, Germain, Main & Woolfson, 1973; Koch, 1974). Parmi les huit solutions affinées par la formule de la tangente, celle correspondant à la meilleure valeur du critère COMBINED FOM (défini par exemple dans Dideberg, Dupont & Campsteyn, 1974) a conduit à une synthèse des  $E_H$  (499 valeurs  $E_H > 1,31$ ) où apparaissaient tous les atomes

Tableau 2. Coordonnées et paramètres d'agitation thermique ( $\times 10^4$ ) des atomes non hydrogène avec leurs déviations standardLe facteur d'agitation thermique est égal à:  $\exp [-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{12}hk + B_{23}kl + B_{13}hl)]$ .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>11</sub>	<i>B</i> <sub>22</sub>	<i>B</i> <sub>33</sub>	<i>B</i> <sub>23</sub>	<i>B</i> <sub>13</sub>	<i>B</i> <sub>12</sub>
C(1)	1100 (3)	5841 (7)	3117 (3)	41 (2)	243 (10)	33 (2)	18 (7)	25 (3)	-16 (7)
C(6)	1504 (4)	4086 (7)	3705 (3)	65 (3)	216 (11)	44 (2)	32 (8)	37 (4)	0 (9)
C(5)	1110 (4)	3793 (9)	4473 (3)	71 (3)	300 (14)	46 (2)	69 (9)	34 (4)	-49 (10)
C(4)	1264 (4)	5526 (10)	5118 (3)	60 (3)	397 (17)	37 (2)	38 (9)	35 (4)	-27 (11)
C(3)	848 (4)	7265 (9)	4529 (4)	62 (3)	367 (16)	50 (2)	3 (10)	54 (4)	26 (11)
C(2)	1221 (3)	7586 (7)	3739 (3)	57 (3)	241 (11)	48 (2)	1 (8)	50 (4)	10 (8)
C(7)	2338 (3)	6674 (6)	2562 (3)	39 (2)	186 (9)	37 (2)	-15 (6)	20 (3)	-15 (6)
C(8)	3590 (3)	6895 (8)	1961 (3)	43 (2)	277 (12)	55 (2)	-12 (9)	38 (4)	-42 (8)
C(9)	3741 (4)	4833 (9)	1877 (5)	47 (3)	320 (15)	85 (4)	-23 (12)	37 (5)	17 (10)
C(10)	4202 (6)	3752 (12)	2553 (7)	75 (4)	330 (20)	161 (8)	50 (20)	4 (10)	11 (15)
C(11)	2607 (3)	7439 (6)	1762 (3)	41 (2)	182 (9)	40 (2)	-8 (6)	27 (3)	-26 (7)
C(12)	858 (3)	5778 (6)	1400 (3)	38 (2)	160 (8)	33 (2)	-1 (6)	15 (3)	6 (6)
C(13)	1997 (3)	6771 (6)	770 (3)	47 (2)	170 (9)	38 (2)	-3 (6)	33 (3)	1 (6)
C(14)	2527 (4)	9619 (7)	1778 (4)	76 (3)	173 (10)	56 (3)	-26 (8)	50 (5)	-46 (9)
C(15)	1594 (5)	10344 (8)	1600 (5)	99 (4)	170 (11)	93 (4)	-12 (10)	103 (7)	17 (11)
C(16)	1084 (6)	11173 (10)	806 (6)	100 (5)	260 (16)	120 (6)	32 (15)	85 (9)	90 (14)
N(1)	1446 (2)	6137 (5)	2336 (2)	36 (2)	191 (7)	33 (1)	6 (5)	17 (2)	-12 (5)
N(2)	1182 (2)	6002 (5)	685 (2)	40 (2)	197 (8)	32 (1)	-17 (6)	20 (3)	-13 (5)
O(1)	85 (2)	5243 (5)	1205 (2)	35 (1)	282 (8)	40 (1)	-22 (5)	15 (2)	-25 (5)
O(2)	2878 (2)	6672 (5)	3390 (2)	39 (1)	349 (9)	33 (1)	-18 (6)	7 (2)	-36 (6)
O(3)	2191 (2)	6938 (5)	79 (2)	61 (2)	297 (9)	41 (1)	-16 (6)	52 (3)	-27 (6)

non-hydrogène ( $R=32,1\%$ ). Leurs paramètres ont été affinés jusqu'à  $R=16,7\%$ , avec des facteurs de température isotrope. Les positions des atomes H [calculées sauf pour l'hydrogène de la liaison N-H dont les coordonnées ont été obtenues par synthèse ( $F_o - F_c$ )] ont ensuite été introduites dans le processus, ainsi que les facteurs de température anisotrope des atomes C, O et N. La valeur finale du facteur  $R$  calculée pour 2344 facteurs de structures est égale à 0,069.\* Ceux-ci

étaient pondérés, dans les derniers cycles d'affinement, suivant le schéma de Cruickshank (1960). Le programme d'Ahmed, Hall, Pippy & Saunderson (1967) a été utilisé pour affiner les paramètres par moindres carrés avec l'approximation des blocs diagonaux ( $9 \times 9$ ,  $4 \times 4$ ). Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux proposés par Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964).

### Description de la structure

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température des atomes non-hydrogène sont repris dans le Tableau 2. Les positions des atomes H sont calculées, à partir des pics importants de la synthèse ( $F_o - F_c$ ) remis à des distances et angles compatibles avec la

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30717: 19 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 3. Coordonnées des atomes H ( $\times 10^3$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H(1)	37 (4)	560 (8)	273 (4)
H(61)	224 (3)	423 (8)	405 (4)
H(62)	136 (5)	284 (12)	324 (6)
H(51)	141 (6)	257 (13)	491 (6)
H(52)	38 (6)	358 (13)	412 (6)
H(41)	199 (4)	574 (9)	550 (4)
H(42)	98 (4)	530 (9)	567 (4)
H(31)	98 (6)	848 (14)	500 (6)
H(32)	12 (5)	705 (13)	420 (6)
H(21)	192 (5)	798 (11)	406 (5)
H(22)	85 (6)	878 (15)	328 (7)
H(81)	401 (6)	739 (14)	269 (7)
H(82)	380 (4)	771 (10)	146 (4)
H(9)	342 (6)	421 (15)	115 (7)
H(101)	428 (6)	224 (13)	248 (6)
H(102)	452 (6)	432 (13)	331 (6)
H(141)	273 (5)	1017 (11)	123 (5)
H(142)	299 (7)	1009 (16)	248 (7)
H(15)	137 (7)	1016 (16)	221 (7)
H(161)	37 (7)	1165 (17)	70 (8)
H(162)	126 (7)	1134 (16)	19 (8)
H(20)	81 (3)	564 (6)	11 (3)

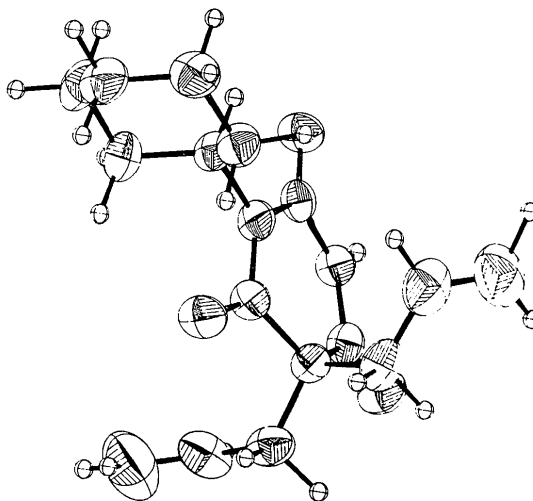


Fig. 2. Vue en perspective de la molécule.

stéréochimie. Seul l'atome H(20) varie pendant les derniers cycles d'affinement. Les coordonnées des atomes hydrogène sont données dans le Tableau 3, leurs facteurs de température isotrope sont gardés fixes ( $B=3,0 \text{ \AA}^2$ ). La Fig. 1 rappelle la numérotation adoptée dans cet article et la Fig. 2 montre la conformation de la molécule. Dans cette dernière, les atomes (exceptés les hydrogènes) sont représentés par leur ellipsoïde de vibration thermique à 50% de probabilité (programme ORTEP, Johnson, 1965). Les distances intramoléculaires et les angles des liaisons sont repris dans les Figs. 3 et 4. Les longueurs des liaisons  $C(sp^3)-C(sp^3)$  sont compatibles avec la valeur attendue: 1,533

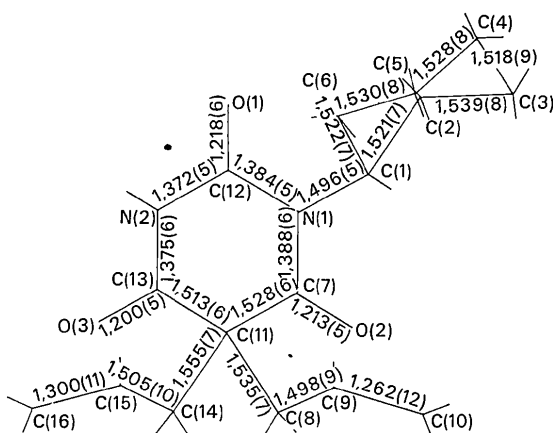


Fig. 3. Distances interatomiques avec leurs déviations standard.

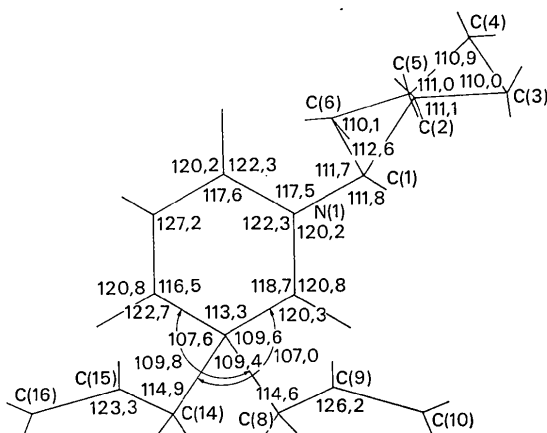


Fig. 4. Angles des liaisons (les déviations standard sont comprises entre 0,4 et 0,8°).

Å (Bonham & Bartell, 1959). Seul C(11)-C(14) s'en écarte de  $2\sigma$ ; un allongement analogue avait été observé pour la structure du dérivé disubstitué. Pour les

Tableau 4. Angles de torsion (°)

Cyclohexane	
C(1)—C(2)—C(3)—C(4)	54,2
C(2)—C(3)—C(4)—C(5)	56,3
C(3)—C(4)—C(5)—C(6)	57,8
C(4)—C(5)—C(6)—C(1)	-56,4
C(5)—C(6)—C(1)—C(2)	55,1
C(6)—C(1)—C(2)—C(3)	-54,2
Hétérocycle	
C(11)—C(7)—N(1)—C(12)	18,1
C(11)—C(13)—N(2)—C(12)	0,2
C(7)—N(1)—C(12)—N(2)	-1,1
C(13)—N(2)—C(12)—N(1)	-8,7
C(7)—C(11)—C(13)—N(2)	15,8
C(13)—C(11)—C(7)—N(1)	-24,7
Oxygènes	
O(1)—C(12)—N(1)—C(7)	177,4
O(1)—C(12)—N(1)—C(1)	0,1
O(1)—C(12)—N(2)—C(13)	172,7
O(1)—C(12)—N(2)—H(20)	-5,1
O(2)—C(7)—C(11)—C(13)	160,8
O(2)—C(7)—C(11)—C(8)	37,7
O(2)—C(7)—C(11)—C(14)	-80,8
O(2)—C(7)—N(1)—C(12)	-167,5
O(2)—C(7)—N(1)—C(1)	9,7
O(3)—C(13)—C(11)—C(7)	-166,2
O(3)—C(13)—C(11)—C(14)	75,7
O(3)—C(13)—C(11)—C(8)	-43,3
O(3)—C(13)—N(2)—H(20)	-0,1
O(3)—C(13)—N(2)—C(12)	-177,8
Chaînes allyl	
C(11)—C(8)—C(9)—C(10)	-114,5
C(11)—C(14)—C(15)—C(16)	-107,9
C(14)—C(11)—C(8)—C(9)	-174,8
C(8)—C(11)—C(14)—C(15)	-179,5
C(7)—C(11)—C(8)—C(9)	68,2
C(7)—C(11)—C(14)—C(15)	-60,8
C(13)—C(11)—C(8)—C(9)	-56,9
C(13)—C(11)—C(14)—C(15)	61,2
Autres angles	
N(1)—C(1)—C(6)—C(5)	179,1
N(1)—C(1)—C(2)—C(3)	-178,1
C(6)—C(1)—N(1)—C(7)	-70,7
C(6)—C(1)—N(1)—C(12)	107,0
C(2)—C(1)—N(1)—C(7)	57,0
C(2)—C(1)—N(1)—C(12)	-125,7
C(1)—N(1)—C(12)—N(2)	-178,3
C(1)—N(1)—C(7)—C(11)	-164,8
N(1)—C(7)—C(11)—C(8)	-147,8
N(1)—C(7)—C(11)—C(14)	93,7
H(20)—N(2)—C(12)—N(1)	173,4
H(20)—N(2)—C(13)—C(11)	178,0
N(2)—C(13)—C(11)—C(8)	138,7
N(2)—C(13)—C(11)—C(14)	-102,3

Tableau 5. Equations de quelques plans moyens

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

Plan	Atomes	$l$	$m$	$n$	$p$
1	N(1), C(7), C(11), C(13), N(2), C(12)	-3785	9217	-0848	33419
2	N(1), C(12), N(2), C(13), O(3)	-3236	9417	-0917	35060
3	C(11), C(8), C(14)	1945	0315	-9804	-16195

liaisons C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>2</sup>) (valeur attendue: 1,505 Å; Bartell & Bonham, 1960), seul C(11)-C(7) est plus grand. Nous remarquons que pour cette structure, l'angle de torsion autour de C(11)-C(7) est aussi plus élevé (-24,7°). Les deux liaisons C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>2</sup>) sont plus courtes que la valeur normale: 1,337 Å, mais C(10) et C(11) sont en bout de chaîne et leurs paramètres d'agitation thermique sont élevés. Les longueurs des liaisons C=O indiquent une participation de ces liaisons à un système conjugué. Les quatre distances C-N sont partiellement doubles. La comparaison de cette molécule avec celles décrites par Wunderlich (1973) montre que les distances et les angles du cycle pyrimidine ne présentent pas de variation significative. Les valeurs des angles du cyclohexane (moyenne: 111,1°) sont normales. L'hétérocycle est déformé par rapport à un hexagone régulier. Nous remarquons C(13)-C(11)-C(7)=113,3°: le C(13) a une hybridation très proche du sp<sup>3</sup> théorique.

Les angles de torsion sont repris dans le Tableau 4, ils indiquent que le cyclohexane a tourné de 187° par rapport à la position observée dans le dérivé disubstitué. Les principaux plans moyens sont indiqués dans le Tableau 5. Les écarts des atomes de l'hétérocycle, par rapport au plan moyen, consignés dans le Tableau 6, montrent que ces atomes ne sont pas coplanaires. Le groupe 2 défini à partir d'une partie du cycle pyrimidine est presque plan. L'angle entre les plans 1 et 3 est égal à 87,8°. L'ensemble de ces résultats indique clairement, qu'il y a des distorsions importantes dans le cycle pyrimidine.

Tableau 6. Distances ( $\times 10^3$  Å) des atomes au plan moyen 1 et leurs déviations standard

C(1)	132 (5)	C(13)	-40 (4)
N(1)	37 (4)	O(3)	-118 (4)
C(12)	64 (4)	C(11)	128 (4)
O(1)	163 (3)	C(14)	1605 (5)
N(2)	-58 (4)	C(8)	-805 (6)
H(20)	-120 (50)	C(7)	-129 (4)
		O(2)	-374 (4)

Les plus courtes distances intermoléculaires sont données dans le Tableau 7. Nous relevons une liaison hydrogène, N(2)-H(20)···O(1), de 2,925 Å. L'angle N-H···O est égal à 178°. L'empilement des molécules est caractéristique. Les molécules, qui se correspon-

Tableau 7. Distances intermoléculaires (< 3,6 Å)

Les notations adoptées sont les suivantes: C(5)-O(2): 2/0 $\bar{1}$ 1 signifie que le premier atome C(5) étant en position équivalente 1, le second se trouve en position 2, mais traduite d'une maille suivant -b et d'une suivant c. Les positions équivalentes sont: 1: x, y, z, 2:  $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \bar{z}$ .

C(5)-O(2)	2/0 $\bar{1}$ 1	3,353 Å
C(4)-O(2)	2/0 $\bar{1}$ 1	3,473
C(9)-O(3)	2/0 $\bar{1}$ 0	3,428
C(14)-O(3)	2/000	3,421
C(16)-N(2)	1/010	3,443
C(16)-O(1)	1/010	3,467
C(16)-O(3)	2/000	3,542
N(2)-O(1)	1/010	2,924

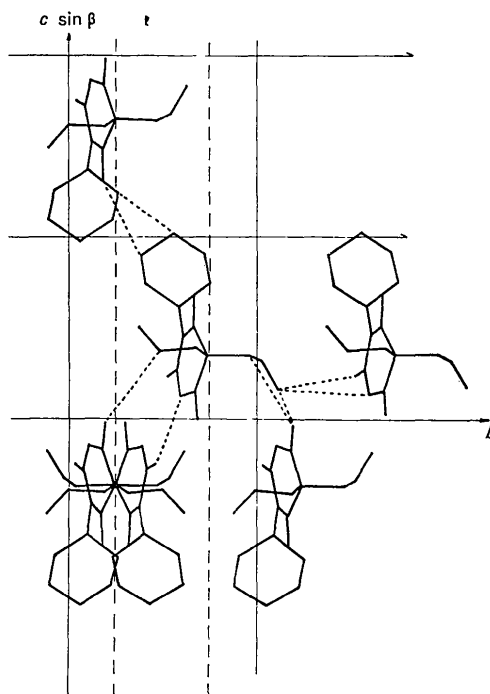


Fig. 5. Projection (100) de la structure.

dent par un centre de symétrie, forment des dimères liés par deux liaisons NH-O (Fig. 5). La cohésion du cristal est assurée uniquement par des contacts de van der Waals entre dimères.

Les auteurs remercient MM les Professeurs Z. Kosturkiewicz, H. Brasseur et J. Toussaint pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, ainsi que M. Vermeire pour la sélection de l'échantillon.

#### 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.
- 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 par R. PEPINSKY, J. M. ROBERTSON & J. C. SPEAKMAN. Oxford: Pergamon Press.
- DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1973). *Acta Cryst.* **A9**, 231-234.
- DIDEBERG, O., DUPONT, L. & CAMPSTEYN, H. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 702-710.
- DUPONT, L., DIDEBERG, O. & PYZALSKA, D. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2447-2450.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040-1044.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- KOCH, M. H. J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 67-70.
- WUNDERLICH, H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 168-173.