

Structure Cristalline et Moléculaire d'un Nouvel Hydrocarbure Tetracyclique: le 'Lépidoptère'

PAR JACQUES GAULTIER ET CHRISTIAN HAUW

Laboratoire de Cristallographie et Physique Cristalline associé au CNRS,
Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

ET HENRI BOUAS-LAURENT

Laboratoire de Chimie Organique
Université de Bordeaux I, 351 cours de libération, 33405 Talence, France

(Reçu le 8 juillet 1975, accepté le 22 septembre 1975)

X-ray structural analysis shows that the colourless by-product obtained from the reactions of peroxides with 9-methylanthracene or Grignard reagents with 9-halogenomethylanthracenes is a new tetracyclic hydrocarbon called lepidoptere, a name suggested by its structure. Crystals are triclinic. $a = 9.826$, $b = 10.037$, $c = 14.298$ Å, $\alpha = 127.70$, $\beta = 65.08$, $\gamma = 100.86^\circ$, space group $P\bar{1}$, $Z = 2$ (there are two independent molecules). The structure has been solved by direct methods; refinement by block-diagonal least-squares cycles gave $R = 0.04$ for 1984 reflexions collected on a Siemens single-crystal diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation. The dimensions and conformations of the two crystallographically independent molecules agree with each other.

Introduction

Parmi les produits de la réaction des peroxydes sur le méthyl-9 anthracène (Roitt & Waters, 1952) et des organo-magnésiens sur les halogénométhyl-9 anthracènes (Stewart, 1961, 1968) on isole un sous produit inattendu cristallisé et incolore de formule brute $(C_{15}H_{11})_x$. Les auteurs précédents n'ont pas déterminé la structure. Cependant Henderson (1962) dans sa thèse a proposé la formule correcte comme nous le montrons dans cet article mais qui n'a pas été publiée sans doute parce que l'auteur ne donnait pas de preuves suffisantes.

Nous avons repris récemment (Félix, Lapouyade, Castellan & Bouas-Laurent, 1975) l'étude de la réaction de l'iodure de méthylmagnésium sur le chlorométhyl-9 anthracène et isolé entre autres, le composé incolore ($F \approx 300^\circ C$) déjà observé par les auteurs précédents (Fig. 1). En raison de l'intérêt théorique présenté par la connaissance de la structure (Félix *et al.*, 1975), nous avons entrepris l'analyse structurale par diffraction X d'un monocristal incolore obtenu par cristallisation à partir du xylène; ce sont les résultats de cette étude que nous exposons ici.

Ce composé, qui s'est avéré être une molécule polycyclique, a été appelé lépidoptère en raison de sa forme.

Données expérimentales

Le cristal analysé cristallisé dans le xylène, est de forme prismatique allongée (0,3 mm) de base $0,2 \times 0,2$ mm, incolore. Les intensités X diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique Siemens. La maille a

été calculée par une méthode de moindres carrés appliquée aux mesures des angles θ, χ, φ de dix réflexions indépendantes choisies arbitrairement dans l'espace réciproque. Nous avons obtenu: $a = 9,826$ (4), $b = 10,037$ (4), $c = 14,298$ (6) Å, $\alpha = 127,70$ (7), $\beta = 65,08$ (6), $\gamma = 100,86$ (6)°, $Z = 2$ groupe spatial $P\bar{1}$, système triclinique. 1984 réflexions indépendantes ont été mesurées avec le rayonnement Cu $K\alpha$. 1608 réflexions sont observées. La sphère de résolution a été limitée à $\theta_{max} = 50^\circ$. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée. La réflexion -213 a été utilisée comme référence et son intensité mesurée périodiquement toutes les cinquante réflexions. L'écart relatif entre les valeurs extrêmes $I_{max} - I_{min}/I$ observé pour la réflexion de référence est 4,6 %.

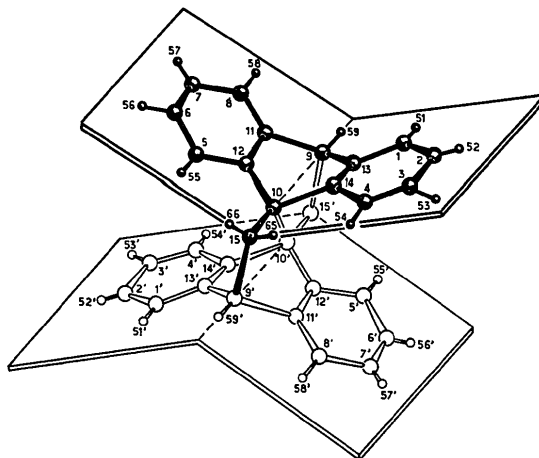


Fig. 1. La molécule de lépidoptère - numérotation.

Détermination de la structure

La répartition des valeurs de E^2 indique sans ambiguïté une structure centrée. 0,6% des E ont une valeur absolue supérieure à 3; 5,4% d'entre eux sont tels que $|E| \geq 2$; 28,6% $|E| \geq 1$. La structure a été déterminée par une méthode statistique directe. L'origine a été définie par les réflexions $-523, 0-83$ et $4, -7, 11$. Des symboles ont été attribués aux réflexions $4-39, 8-11, 831, -5-55, 7-58$ et $3, -1, 10$. Un affinement par la méthode de la tangente a conduit à la détermination des signes de 292 réflexions. Les 30 atomes de carbone ont été positionnés sans ambiguïté sur les sections de

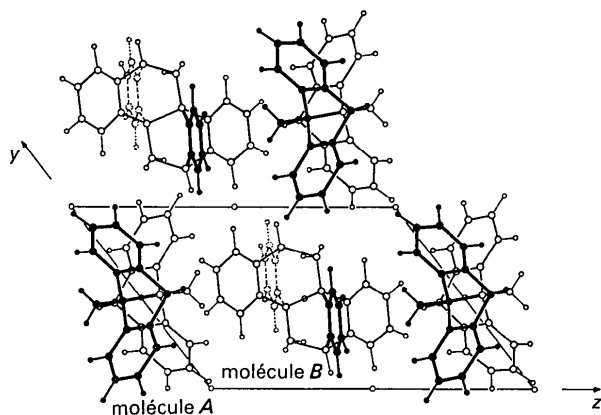


Fig. 2. Projection de la structure parallèlement à la rangée [100].

Fourier effectuées avec ces réflexions. Un premier calcul des facteurs de structure a donné $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ égal à 0,38. En fin d'affinement lorsque ont été optimisés les positions atomiques des atomes de carbone, leurs coefficients β_{ij} d'agitation, les positions atomiques des atomes d'hydrogène et leurs coefficients d'agitation isotrope, nous obtenons $R=0,04$.

La Fig. 2 représente la projection de la structure parallèlement à la rangée [100].

Le Tableau 1 donne les coordonnées finales et les paramètres d'agitation thermique des atomes.*

Conformation moléculaire

Nous remarquons que la maille cristalline contient deux molécules indépendantes que nous désignons par les lettres *A* et *B*. En fait, nous avons déterminé les conformations de deux demi-molécules car chacune d'elle est répartie centrosymétriquement autour d'un centre du réseau. Pour la molécule *A* nous avons convenu de la numérotation indiquée sur le Fig. 1. Pour la molécule *B*, tous ces nombres sont accrus de la constante 20 (par exemple l'atome de carbone C(1) de la molécule *A* devient, pour la molécule *B*, l'atome C(21) etc...). Les atomes des demi-molécules centro-

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31402: 21 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 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique ($\times 10^4$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C(1)	1918 (4)	7757 (4)	715 (3)	106 (5)	152 (7)	87 (4)	-26 (9)	-93 (8)	142 (9)
C(2)	1584 (4)	9296 (4)	1921 (4)	133 (6)	145 (7)	100 (4)	-7 (10)	-97 (9)	142 (9)
C(3)	2124 (4)	9547 (4)	2763 (3)	126 (6)	132 (7)	83 (4)	-46 (10)	-90 (8)	105 (9)
C(4)	3004 (4)	8253 (4)	2413 (3)	89 (5)	161 (7)	74 (4)	-58 (9)	-80 (7)	132 (9)
C(5)	3133 (4)	2465 (4)	404 (3)	103 (5)	162 (7)	77 (4)	15 (10)	-48 (8)	138 (9)
C(6)	2285 (4)	1135 (4)	-138 (4)	149 (6)	139 (7)	105 (4)	-16 (10)	-76 (9)	155 (10)
C(7)	1719 (4)	967 (4)	-937 (4)	129 (6)	127 (7)	101 (4)	-27 (10)	-97 (9)	99 (9)
C(8)	1998 (4)	2116 (4)	-1211 (3)	101 (5)	133 (7)	79 (4)	8 (9)	-71 (8)	97 (9)
C(9)	3259 (3)	4755 (4)	-915 (3)	79 (5)	159 (7)	67 (4)	-23 (9)	-75 (7)	128 (9)
C(10)	4316 (3)	5169 (4)	652 (3)	72 (5)	163 (7)	59 (3)	-9 (9)	-47 (6)	130 (8)
C(11)	2842 (3)	3445 (4)	-672 (3)	70 (5)	125 (6)	64 (4)	3 (8)	-43 (7)	95 (8)
C(12)	3403 (3)	3647 (4)	159 (3)	71 (5)	134 (6)	60 (3)	18 (9)	-28 (7)	103 (8)
C(13)	2785 (3)	6470 (4)	370 (3)	74 (5)	133 (6)	67 (4)	-36 (9)	-60 (7)	119 (8)
C(14)	3337 (3)	6707 (4)	1211 (3)	66 (5)	144 (6)	63 (3)	-46 (9)	-52 (7)	125 (8)
C(15)	4994 (4)	5407 (4)	1538 (3)	89 (5)	186 (7)	68 (4)	-14 (9)	-63 (7)	147 (9)
C(21)	7807 (4)	7591 (4)	4014 (3)	144 (6)	156 (7)	93 (4)	-103 (10)	-125 (9)	165 (9)
C(22)	9121 (4)	6585 (5)	2993 (4)	97 (5)	247 (9)	105 (4)	-120 (11)	-92 (8)	239 (11)
C(23)	9166 (4)	4863 (5)	2344 (3)	88 (5)	222 (8)	87 (4)	-7 (10)	-52 (8)	175 (10)
C(24)	7908 (4)	4125 (4)	2690 (3)	93 (5)	157 (7)	74 (4)	5 (9)	-56 (7)	132 (9)
C(25)	2702 (4)	4523 (5)	3908 (3)	105 (5)	219 (8)	87 (4)	-52 (11)	-77 (8)	195 (10)
C(26)	1604 (4)	5464 (6)	4107 (4)	96 (6)	353 (11)	125 (5)	-37 (13)	-87 (9)	308 (13)
C(27)	1600 (4)	7178 (6)	4767 (4)	118 (6)	343 (11)	126 (5)	133 (13)	-32 (9)	285 (13)
C(28)	2702 (4)	8000 (5)	5239 (4)	148 (6)	207 (8)	95 (4)	115 (12)	-31 (9)	176 (10)
C(29)	5078 (4)	7805 (4)	5499 (3)	132 (6)	92 (6)	77 (4)	-11 (9)	-67 (8)	103 (8)
C(30)	5118 (3)	4524 (4)	4252 (3)	89 (5)	92 (6)	58 (3)	-16 (8)	-55 (7)	84 (7)
C(31)	3827 (4)	7078 (4)	5029 (3)	106 (5)	149 (7)	69 (4)	36 (9)	-35 (8)	129 (9)
C(32)	3839 (3)	5325 (4)	4359 (3)	81 (5)	144 (6)	59 (3)	-4 (9)	-39 (7)	117 (8)
C(33)	6547 (4)	6863 (4)	4366 (3)	101 (5)	128 (6)	70 (4)	-39 (9)	-69 (7)	130 (8)
C(34)	6578 (3)	5112 (4)	3706 (3)	79 (5)	118 (6)	61 (3)	-10 (8)	-54 (7)	109 (8)
C(35)	5133 (4)	2601 (4)	3567 (3)	117 (5)	108 (6)	62 (4)	-19 (9)	-57 (7)	86 (8)

Tableau 1 (suite)

	x	y	z	B _i
H(51)	1553 (36)	7576 (38)	88 (30)	4,5 Å ²
H(52)	964 (37)	10192 (39)	2166 (31)	4,7
H(53)	1874 (36)	10635 (39)	3627 (31)	4,5
H(54)	3370 (33)	8467 (35)	3039 (28)	3,5
H(55)	3552 (35)	2552 (37)	950 (30)	4,1
H(56)	2117 (39)	336 (42)	60 (33)	5,6
H(57)	1086 (35)	14 (38)	-1319 (30)	4,3
H(58)	1605 (36)	2023 (39)	-1786 (31)	4,5
H(71)	7758 (38)	8834 (41)	4487 (33)	5,1
H(72)	9998 (40)	7083 (43)	2761 (34)	5,6
H(73)	10097 (40)	4140 (42)	1628 (34)	5,7
H(74)	7964 (36)	2895 (39)	2228 (31)	4,5
H(75)	2680 (35)	3312 (37)	3459 (30)	3,9
H(76)	840 (42)	4875 (45)	3761 (37)	6,4
H(77)	812 (44)	7853 (48)	4920 (38)	6,9
H(78)	2743 (41)	9233 (44)	5713 (35)	6,0
H(59)	2828 (32)	4608 (34)	-1500 (27)	3,2
H(65)	4641 (34)	6521 (36)	2378 (29)	3,7
H(66)	4708 (33)	4541 (36)	1684 (28)	3,6
H(79)	5078 (34)	9038 (36)	5925 (29)	3,8
H(85)	4317 (35)	2135 (38)	3231 (30)	4,3
H(86)	6089 (34)	2041 (37)	2812 (29)	4,0

symétriques sont numérotés avec l'index prime ('). Les Tableaux 2 et 3 donnent respectivement les distances et angles de liaisons pour les molécules A et B. Les valeurs moyennes sont portées Fig. 3.

Tableau 2. Distances interatomiques intramoléculaires (Å)

	Molécule A	Molécule B	Valeur moyenne molécule avec plan de symétrie	$\sigma \times 10^3$ moyen
C(1)—C(2)	1,388	1,385	1,383	3
C(7)—C(8)	1,378	1,380	1,379	3
C(2)—C(3)	1,382	1,372	1,375	3
C(6)—C(7)	1,380	1,365	1,373	3
C(3)—C(4)	1,396	1,382	1,389	3
C(5)—C(6)	1,392	1,391	1,391	3
C(13)—C(1)	1,385	1,380	1,383	3
C(11)—C(8)	1,387	1,391	1,389	3
C(4)—C(14)	1,387	1,389	1,388	3
C(5)—C(12)	1,384	1,395	1,389	3
C(13)—C(14)	1,396	1,396	1,396	3
C(11)—C(12)	1,405	1,397	1,401	3
C(9)—C(13)	1,507	1,508	1,507	3
C(9)—C(11)	1,501	1,501	1,501	3
C(10)—C(14)	1,533	1,522	1,527	3
C(10)—C(12)	1,528	1,522	1,525	3
C(10)—C(15)	1,544	1,540	1,542	4
C(15)—C(9')	1,552	1,546	1,549	4
C(10)—C(10')	1,639	1,645	1,642	4
C(1)—H(51)	1,00	0,99	0,99	0,02
C(8)—H(58)	1,00	0,98	0,99	0,02
C(2)—H(52)	0,97	0,95	0,96	0,02
C(7)—H(57)	1,01	0,99	1,00	0,02
C(3)—H(53)	0,99	0,98	0,98	0,02
C(6)—H(56)	0,97	0,97	0,97	0,02
C(4)—H(54)	0,99	0,98	0,98	0,02
C(5)—H(55)	0,98	0,97	0,97	0,02
C(9)—H(59)	1,01	0,99	1,00	0,03
C(15)—H(65)	0,98	1,00	0,99	0,02
C(15)—H(66)	0,98	0,98	0,98	0,02

Tableau 3. Angles entre liaisons intramoléculaires (°)

	Molécule A	Molécule B	Molécule moyenne	σ
C(13)—C(1)—C(2)	119,23	120,12	119,7	0,2
C(11)—C(8)—C(7)	119,58	119,93	119,7	0,2
C(1)—C(2)—C(3)	120,30	119,59	120,0	0,2
C(8)—C(7)—C(6)	120,10	120,10	120,1	0,2
C(2)—C(3)—C(4)	120,46	120,59	120,3	0,2
C(7)—C(6)—C(5)	120,60	120,86	120,7	0,2
C(3)—C(4)—C(14)	119,61	120,67	120,1	0,2
C(6)—C(5)—C(12)	120,16	119,95	120,1	0,2
C(4)—C(14)—C(13)	119,36	118,28	118,7	0,2
C(5)—C(12)—C(11)	118,59	118,66	118,6	0,2
C(14)—C(13)—C(1)	121,02	120,74	120,8	0,2
C(12)—C(11)—C(8)	120,92	120,46	120,7	0,2
C(9)—C(13)—C(14)	114,18	113,38	113,9	0,2
C(9)—C(11)—C(12)	114,07	113,87	113,9	0,2
C(13)—C(14)—C(10)	113,82	114,01	113,8	0,2
C(11)—C(12)—C(10)	113,77	113,58	113,7	0,2
C(14)—C(10)—C(15)	115,28	115,22	115,3	0,2
C(12)—C(10)—C(15)	115,44	115,15	115,3	0,2
C(11)—C(9)—C(13)	107,78	107,96	107,9	0,2
C(12)—C(10)—C(14)	106,86	107,33	107,1	0,2
C(10)—C(15)—C(9')	110,57	110,33	110,4	0,2
C(15)—C(10)—C(10')	109,28	108,95	109,1	0,2
C(14)—C(10)—C(10')	104,40	104,36	104,5	0,2
C(12)—C(10)—C(10')	104,49	104,78	104,6	0,2
C(13)—C(1)—H(51)	120,02	119,48	119,7	1,2
C(11)—C(8)—H(58)	118,67	117,49	118,1	1,2
C(2)—C(1)—H(51)	120,73	120,38	120,6	1,2
C(7)—C(8)—H(58)	121,74	122,56	122,1	1,2
C(1)—C(2)—H(52)	119,15	120,35	119,7	1,2
C(8)—C(7)—H(57)	119,20	118,84	119,0	1,2
C(3)—C(2)—H(52)	120,54	120,02	120,3	1,2
C(6)—C(7)—H(57)	120,68	121,05	120,9	1,2
C(2)—C(3)—H(53)	120,42	120,20	120,3	1,2
C(7)—C(6)—H(56)	121,73	120,52	121,1	1,2
C(4)—C(3)—H(53)	119,10	119,19	119,1	1,2
C(5)—C(6)—H(56)	117,65	118,60	118,1	1,2
C(3)—C(4)—H(54)	118,63	119,62	119,1	1,2
C(6)—C(5)—H(55)	119,86	120,28	120,1	1,2
C(14)—C(4)—H(54)	121,74	119,68	120,7	1,2
C(12)—C(5)—H(55)	119,97	119,76	119,9	1,2
C(10)—C(15)—H(65)	110,93	111,01	111,0	1,2
C(10)—C(15)—H(66)	110,99	109,04	110,0	1,2
H(65)—C(15)—H(66)	108,15	106,12	107,1	2,5

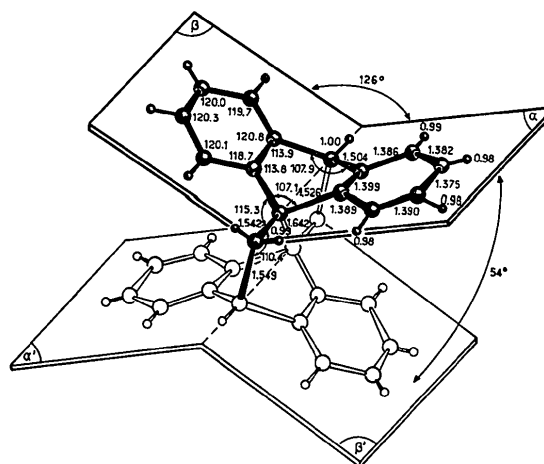


Fig. 3. Valeurs moyennes des longueurs de liaisons et des angles de valence de la molécule de lépidoptère.

Les coordonnées des atomes de carbone sont déterminées avec une précision (voir Tableau 1) constante. Il en est de même pour les atomes d'hydrogène. A partir des valeurs respectives $\sigma(\text{C})=0,004$ et $\sigma(\text{H})=0,04$ Å on peut évaluer les écarts-type pour les liaisons et les angles mettant en jeu ces atomes. Nous obtenons:

$$\begin{aligned}\sigma(\text{C}-\text{C}) &= 6 \cdot 10^{-3} \text{Å}, \\ \sigma(\text{C}-\text{H}) &= 4 \cdot 10^{-2}, \\ \sigma(\text{C}-\text{C}-\text{C}) &= 0,4^\circ, \\ \sigma(\text{C}-\text{C}-\text{H}) &= 2,5, \\ \sigma(\text{H}-\text{C}-\text{H}) &= 3,5.\end{aligned}$$

Nous avons admis que les molécules *A* et *B* possèdent chacune un plan de symétrie passant par les deux lignes de pliage formées par les atomes C(9), C(10), C(15) et C(9'), C(10'), C(15'). Nous donnons dans les Tableaux 2 et 3 les valeurs moyennes obtenues à partir des liaisons ou angles considérés comme équivalents dans les molécules *A* et *B*. A partir des σ correspondant à chaque liaison ou à chaque angle de valence nous avons calculé des écarts-type moyens; ils figurent dans la cinquième colonne des Tableaux 2 et 3.

Séréochimie moléculaire

La molécule de lépidoptérène se présente sous l'aspect général schématisé Fig. 3. Les atomes C(1), C(2), C(3), C(4), C(13), C(14), C(9) et C(10) sont contenus dans un même plan α d'équation:

$$\begin{aligned}\text{molécule } A & 0,6149x + 0,6953y - 0,3721z = 5,176 \\ \text{molécule } B & 0,6919x - 0,3728y + 0,6183z = 6,949.\end{aligned}$$

Les distances respectives des atomes à ces plans α sont données Tableau 4.

Tableau 4. *Les distances des atomes aux plans α*

	Molécule <i>A</i>	Molécule <i>B</i>
C(1)	0,001 Å	-0,011 Å
C(2)	0,006	0,007
C(3)	0,007	0,021
C(4)	-0,003	0,000
C(13)	-0,016	-0,030
C(14)	-0,014	-0,027
C(9)	0,008	0,030
C(10)	0,012	0,010
C(15)	0,065	0,055

De même nous avons calculé les équations des demi-plans β constitués par les atomes C(5), C(6), C(7), C(8), C(9), C(10), C(11), C(12):

$$\begin{aligned}\text{molécule } A & 0,6077x - 0,1215y - 0,7848z = 1,137 \\ \text{molécule } B & -0,1678x - 0,4853y + 0,8581z = 2,090.\end{aligned}$$

Les distances respectives des atomes à ces plans β sont données Tableau 5.

Tableau 5. *Les distances des atomes aux plans β*

	Molécule <i>A</i>	Molécule <i>B</i>
C(5)	0,012 Å	0,006 Å
C(6)	0,010	-0,001
C(7)	-0,003	0,003
C(8)	-0,009	0,005
C(9)	0,019	0,005
C(10)	-0,004	0,008
C(11)	-0,009	-0,013
C(12)	-0,017	-0,014
C(15)	0,029	0,066

Les angles respectifs entre les demi-plans α et β sont: pour la molécule *A* 125,5°, pour la molécule *B* 126,5°.

Distances et angles remarquables

Nous notons une liaison intramoléculaire courte dans le cycle benzénique C(2)-C(3) 1,375 Å. Une distance particulièrement longue C(10)-C(10') 1,642 Å. Nous notons aussi quelques distances interatomiques intramoléculaires remarquables entre atomes ne participant pas à une même liaison de covalence: ce sont les distances entre atomes C(14) et C(12') 2,92, C(13) et C(10') 2,88, C(13) et C(15') 2,45 Å. Une distance particulièrement courte celle entre les atomes d'hydrogène H(54) et H(65) 1,98 Å.

Nous signalerons aussi les angles de valence du carbone C(10) respectivement 107,1, 115,3 et 109,1°; la diminution des angles de valence des carbones trigonaux C(13) et C(14): C(9)-C(13)-C(14) 113,9, C(10)-C(14)-C(13) 113,8° intervenant dans le cycle central plié.

Il n'existe dans l'assemblage cristallin aucune approche interatomique remarquable laissant présager des interactions moléculaires autres que celles du type de van der Waals.

Références

- FÉLIX, G., LAPOUYADE, R., CASTELLAN, A. & BOUAS-LAURENT, H. (1975). *Tetrahedron Lett.* **6**, 409-412.
 HENDERSON, W. W. (1962). Univ. of Minnesota, Ph.D. Ann Arbor. Univ. Microfilm 63-4293.
 ROITT, I. M. & WATERS, W. A. (1952). *J. Chem. Soc.* pp. 2695-2708.
 STEWART, F. H. C. (1961). *Aust. J. Chem.* **14**, 177-181.
 STEWART, F. H. C. (1968). *Aust. J. Chem.* **21**, 1107-1108.