

Structure Cristalline et Moléculaire du *p*-Nitrobenzoate du Bromo-2 t-Butyl-6 Cyclohexanol *trans-trans*, C₁₇H₂₂NO₄Br

PAR FRANÇOIS BRISSE, ANDRÉ BEAUCHAMP ET JEAN-CLAUDE RICHER

Département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6210, Succursale A, Montréal H3C 3V1, Canada

ET GIUSEPPE BELLUCCI ET GIOVANNI INGROSSO

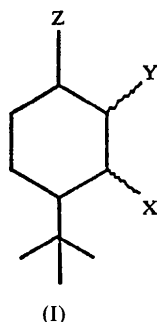
Istituto di Chimica Organica, Facoltà di Farmacia, Università di Pisa, Via Bonanno 6, 56100 Pisa, Italie

(Reçu le 3 décembre 1975, accepté le 16 janvier 1976)

The crystals of *trans*-2-bromo-*trans*-6-*t*-butylcyclohexyl *p*-nitrobenzoate, C₁₇H₂₂NO₄Br, are monoclinic, space group $P2_1/c$. The unit-cell dimensions are $a=6.320$ (2), $b=17.987$ (9), $c=15.788$ (6) Å and $\beta=91.69$ (2)°. The structure has been solved from three-dimensional X-ray data by the heavy-atom method. The least-squares refinement (block-diagonal approximation) converged to a final R of 0.049 for 1877 reflexions such that $I/\sigma(I) > 2.0$. The cyclohexane ring, in the chair conformation, is not distorted by the presence of a *t*-butyl substituent. The equatorial *t*-butyl group departs by 6.2° from the perfectly staggered position.

Introduction

A la suite de nos travaux antérieurs sur les *pK* (Richer, Freppel, Tchaplá & Welvert, 1973) et sur les spectres RMN et IR (Richer, Freppel, Mathis, Maurette & Lattes, 1976) des divers isomères des amino alcools du type (I) qui ont suggéré que de telles molécules contenant un groupe X équatorial pouvaient exister sous une conformation s'éloignant de celle d'une chaise parfaite, nous avons été amenés à examiner, par diffraction des rayons X, la structure d'un dérivé bien cristallisé de type (I), (Ic), où tous les substituants sont équatoriaux. Ce sont les résultats obtenus au cours de ce travail qui font l'objet de la présente communication.



(Ia) X=NH₂, Y=OH, Z=H; (Ib) X=OH, Y=NH₂, Z=H; (Ic) X(équatorial)=OCOC₆H₄NO_{2-p}, Y(équatorial)=Br, Z=H; (Id) X(équatorial)=Br, Y(équatorial)=Br, Z(axial)=OCOC₆H₄NO_{2-p}.

Partie expérimentale

Les cristaux de C₁₇H₂₂NO₄Br ont été obtenus par évaporation lente d'une solution étherée. Les films de pré-

cession indiquent que les cristaux sont monocliniques et appartiennent au groupe spatial $P2_1/c$ qui est déterminé d'une manière univoque par les absences systématiques: $h0l$, $l=2n+1$ et $0k0$, $k=2n+1$. Les dimensions de la maille et l'orientation du cristal sur le diffractomètre automatique Picker FACS-I ont été déterminées par moindres carrés à partir de 12 réflexions parfaitement centrées.

Données cristallographiques

C₁₇H₂₂NO₄Br, $M=384,27$, $F(000)=792$. Monoclinique, $P2_1/c$, $Z=4$, $\rho_{\text{cal}}=1,422$ g cm⁻³, $a=6,320$ (2), $b=17,987$ (9), $c=15,788$ (6) Å, $\beta=91,69$ (2)°, $V=1794,2$ Å³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=24,47$ cm⁻¹. $\lambda(\text{Mo } K\alpha)=0,71069$ Å.

Les intensités de 2361 réflexions indépendantes ont été mesurées ($2\theta_{\text{max}} \leq 45^\circ$) en utilisant la radiation d'une cible au molybdène monochromatisée par un cristal de graphite. La technique de balayage $\theta-2\theta$ a été utilisée avec une vitesse de balayage de 1° (2θ) min⁻¹ et un intervalle minimum de balayage de 1,5° (2θ). Des mesures de bruit de fond de 20s ont été effectuées à chaque extrémité de l'intervalle balayé. Les intensités de trois réflexions de référence, mesurées toutes les 30 réflexions, n'ont pas varié de façon significative pendant la durée de la collection des données.

Les intensités, placées sur une échelle commune, sont corrigées de la manière habituelle pour les effets de Lorentz et de polarisation. Les erreurs estimées pour les intensités nettes sont calculées par $\sigma(I) = [I_T + (t/40)^2 B + (0,03 I_N)^2]^{1/2}$, où I_T représente l'intensité totale, B le bruit de fond total, I_N l'intensité nette et t la durée de balayage d'une réflexion. Parmi les 2361 réflexions mesurées, il y en a 1877 (79%) telles que $I_N/\sigma(I) > 2,0$. La faible valeur du coefficient d'absorption et les petites dimensions du cristal $0,37 \times 0,40 \times$

0,26 mm font que nous n'avons pas appliqué de correction d'absorption.

Détermination et affinement de la structure

Les coordonnées de l'atome de brome ont été obtenues à partir d'une carte de Patterson. La carte de Fourier calculée en utilisant les signes dérivés de la position de l'atome de brome permet de reconnaître vingt-deux atomes de la structure. R calculé avec ces coordonnées et un facteur d'agitation thermique isotrope global de 5,0 Å² est de 45,5%. Deux cycles d'affinement

isotrope suivis d'une carte de Fourier révèlent le dernier atome de la molécule. Les atomes d'oxygène et d'azote sont identifiés d'après le comportement des facteurs thermiques de ces atomes. Deux cycles d'affinement anisotrope et une carte de différence de Fourier permettent de localiser treize atomes d'hydrogène.

Deux tours d'affinement incluant maintenant les coordonnées de ces hydrogènes réduisent R à 6,6%. Les coordonnées des derniers atomes d'hydrogène sont révélées sur une nouvelle carte de différence de Fourier.

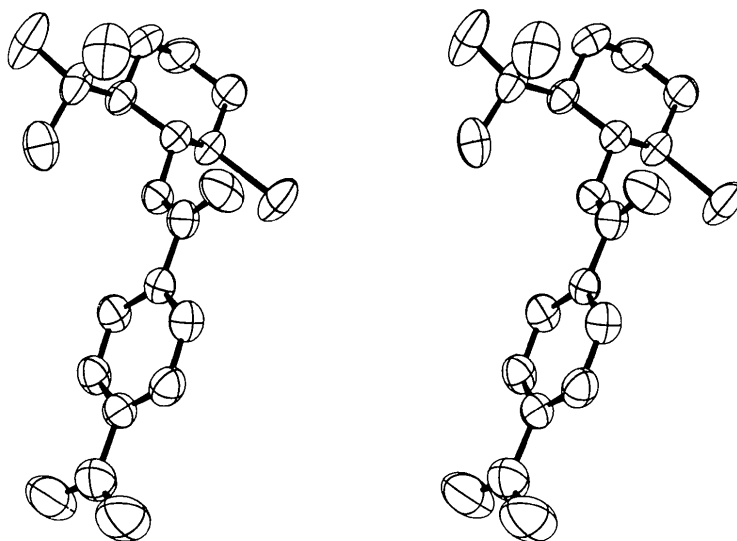


Fig. 1. Vue stéréoscopique d'une molécule de *p*-nitrobenzoate du bromo-2 butyl-6 cyclohexanol *trans-trans*.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$, Br $\times 10^5$) et facteurs de température ($\times 10^3$, Br $\times 10^4$)

Les facteurs thermiques anisotropes sont les coefficients de l'expression $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + \dots + 2U_{12}a^*b^*hk + \dots)]$. Les facteurs thermiques isotropes sont définis par $\exp[-8\pi^2 U_{iso}(\sin^2 \theta/\lambda^2)]$. U_{ij} et U_{iso} sont exprimés en Å².

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Br	111044 (12)	22477 (4)	16607 (4)	1231 (5)	867 (5)	677 (4)	229 (4)	-412 (4)	-31 (4)
O(1)	7543 (5)	3268 (2)	950 (2)	49 (2)	50 (2)	59 (2)	-5 (2)	1 (2)	-8 (2)
O(2)	10197 (5)	4094 (2)	1101 (3)	63 (2)	82 (3)	96 (3)	-27 (2)	20 (2)	-27 (2)
O(3)	2037 (7)	5067 (3)	3986 (3)	79 (3)	145 (4)	136 (4)	-9 (3)	27 (3)	-63 (4)
O(4)	4751 (7)	5700 (3)	4328 (3)	104 (3)	120 (4)	123 (4)	-13 (3)	15 (3)	-66 (3)
N(1)	3868 (7)	5239 (3)	3895 (3)	73 (3)	84 (4)	84 (4)	1 (3)	0 (3)	-19 (3)
C(1)	8608 (7)	2872 (3)	287 (3)	50 (3)	46 (3)	53 (3)	-5 (3)	-3 (3)	0 (3)
C(2)	9266 (8)	2127 (3)	643 (3)	63 (3)	56 (3)	47 (3)	-1 (3)	-10 (3)	0 (3)
C(3)	10380 (9)	1653 (3)	22 (4)	85 (4)	57 (4)	76 (4)	15 (3)	-10 (3)	-7 (3)
C(4)	8976 (10)	1553 (3)	-766 (4)	104 (5)	71 (4)	60 (4)	6 (4)	4 (4)	-20 (3)
C(5)	8280 (9)	2292 (3)	-1120 (3)	90 (4)	79 (4)	46 (3)	-5 (4)	-7 (3)	-1 (3)
C(6)	7109 (8)	2779 (3)	-496 (3)	57 (3)	55 (3)	52 (3)	-9 (3)	-8 (3)	3 (3)
C(7)	6213 (8)	3504 (3)	-895 (3)	69 (4)	70 (4)	65 (4)	7 (3)	-15 (3)	14 (3)
C(8)	4660 (10)	3884 (4)	-312 (5)	98 (5)	97 (5)	119 (6)	35 (4)	-19 (4)	20 (5)
C(9)	4929 (13)	3286 (5)	-1686 (5)	169 (6)	107 (6)	111 (5)	22 (5)	-88 (5)	-4 (5)
C(10)	7927 (11)	4042 (4)	-1130 (5)	95 (5)	87 (5)	154 (7)	-24 (4)	-30 (5)	60 (5)
C(11)	8517 (7)	3857 (3)	1302 (3)	53 (3)	49 (3)	68 (4)	-5 (3)	-4 (3)	-1 (3)
C(12)	7249 (7)	4193 (3)	1984 (3)	50 (3)	42 (3)	54 (3)	0 (2)	-6 (3)	1 (3)
C(13)	5244 (8)	3948 (3)	2166 (3)	57 (3)	51 (3)	74 (4)	-2 (3)	-2 (3)	-10 (3)
C(14)	4150 (8)	4286 (3)	2796 (4)	49 (3)	66 (4)	78 (4)	-3 (3)	0 (3)	-10 (3)
C(15)	5051 (8)	4864 (3)	3232 (3)	57 (3)	53 (3)	57 (3)	10 (3)	-1 (3)	-4 (3)
C(16)	7033 (8)	5116 (3)	3070 (3)	65 (3)	54 (4)	60 (3)	0 (3)	-12 (3)	-9 (3)
C(17)	8090 (8)	4781 (3)	2436 (3)	56 (3)	50 (3)	65 (4)	-8 (3)	-1 (3)	2 (3)

composé (*Id*) qui existe à l'état solide sous forme croisée. Les différences dans les conformations de ces composés proviennent selon toute vraisemblance de l'interaction 1,2 diéquatoriale entre le groupement *t*-butyle et le brome. Des travaux sont en cours pour confirmer cette hypothèse.

La distance Csp^3-Br est de 1,967 (5) Å, cette valeur est plus élevée que celle 1,937 (5) Å rapportée par Sutton (1965). L'effet du substituant bromé sur le cycle cyclohexanique produit un raccourcissement notable des liens $C(2)-C(3)$ et $C(2)-C(1)$. La moyenne de ces distances est de 1,500 Å alors que la distance moyenne Csp^3-Csp^3 est ici de 1,519 Å. Les substituants halogénés produisent des effets comparables sur les distances interatomiques de cycles benzéniques (Brisse & Sygusch, 1974).

Cycle cyclohexanique

Le cycle existe sous une conformation chaise très comparable à celle du cyclohexane. En effet la moyenne des angles de torsion (Tableau 2) est de 56,5° alors que Geise, Buys & Mijlhoff (1971) rapportent une valeur de 55,9° pour le cyclohexane.

Les angles dièdres entre les plans* 1 et 2 et entre les plans 2 et 3 sont de 127,3 et de 127,6° respectivement. Par ailleurs, la moyenne des angles intracycliques est de 110,9°. La seule observation remarquable est l'existence d'un pincement des liens du cycle à l'atome porteur du groupe *t*-butyle. L'angle $\alpha = C(1)-C(6)-C(5)$ est de seulement 106,4 (4)°, valeur très nettement inférieure à la moyenne des angles intracycliques.

* Toutes ces valeurs révèlent une conformation chaise normale pour la partie cyclohexanique de la molécule. Les plans sont constitués des atomes suivants: plan 1 C(1), C(2), C(3); plan 2 C(1), C(3), C(4), C(6); plan 3 C(4), C(5), C(6).

Tableau 2. Angles de torsion du cycle cyclohexanique

Liaison	$\theta(M-N)$
C(1)-C(2)	59,2°
C(2)-C(3)	-56,5
C(3)-C(4)	54,0
C(4)-C(5)	-57,2
C(5)-C(6)	56,4
C(6)-C(1)	-55,7

$\theta(M-N)$ est l'angle de torsion $L-M-N-P$, les deux autres atomes L et P faisant aussi partie du cycle.

Simultanément on observe que le lien porteur du groupe *t*-butyle forme des angles β de 113,6 et 116,4° par rapport aux liaisons $C(5)-C(6)$ et $C(1)-C(6)$ respectivement. Un tel pincement de l'angle α combiné à une ouverture des angles β est courant. Ainsi van Koningsveld (1972) rapporte $\alpha = 108,4$ et $\beta = 114,2$ °; pour Chiaroni, Riche & Pascard-Billy (1974), $\alpha = 107,9$ et $\beta = 113,1$ °; enfin pour Faber & Altona (1974), $\alpha = 108,4$ et 109,1° tandis que $\beta = 114,6$ et 116,3° pour les deux groupements *t*-butyles de la molécule.

Groupement *t*-butyle

La Fig. 3 montre en projection de Newman le long de $C(7)-C(6)$ le décalage du groupe *t*-butyle par rapport au cyclohexane. La déviation moyenne de la position parfaitement décalée est de 6,2°. Cette observation se compare très bien aux valeurs de 8° (van Koningsveld, 1972), 6,3° (Chiaroni, Riche & Pascard-Billy, 1974), 3,0 et 3,8° (Brice, Penfold & Robinson, 1972) et de 7 et 12° (Faber & Altona, 1974), mais reste encore bien éloignée de la déviation de 17° suggérée par les calculs d'énergie conformationnelle d'Altona & Sundaralingam (1970).

Groupement *p*-nitrobenzoate

Comme le démontre le Tableau 3, les atomes du cycle benzénique ne s'éloignent pas de plus de 0,008

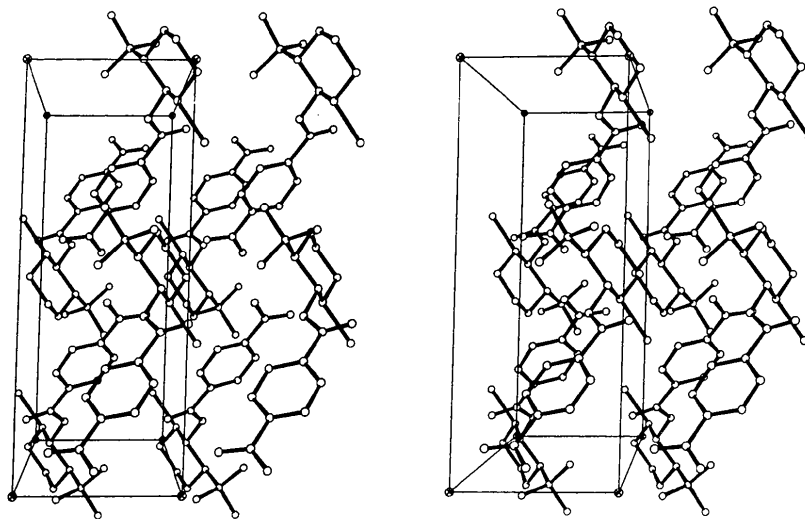


Fig. 4. Assemblage moléculaire.

(5) Å du plan moyen du cycle. Par contre les atomes des groupements nitro et carboxylate s'écarterent de manière significative de ce même plan moyen. On observe toutefois que les atomes qui constituent le groupe nitro ou le groupe carboxylate sont coplanaires et que ces plans sont inclinés par rapport au plan du cycle benzénique de +7,2 et de -4,3° respectivement.

Tableau 3. Plans moyens

Plan 1 $\chi^2=6,76$		Plan 2 $\chi^2=0,08$	
Atomes	Déviations du plan, Å	Atomes	Déviations du plan, Å
C(12)	-0,004 (5)	O(1)	0,000 (3)
C(13)	0,000 (5)	O(2)	0,001 (4)
C(14)	0,000 (5)	C(11)	-0,001 (5)
C(15)	0,004 (5)	C(12)	0,000 (5)
C(16)	-0,008 (5)		
C(17)	0,008 (5)	Plan 3 $\chi^2=0,25$	
O(1)*	-0,074 (3)		Déviations du plan, Å
O(2)*	0,093 (4)	Atomes	
O(3)*	0,177 (5)	O(3)	-0,001 (5)
O(4)*	-0,091 (5)	O(4)	-0,001 (5)
N(1)*	0,034 (5)	N(1)	0,002 (5)
C(1)*	-0,101 (5)	C(15)	-0,001 (5)
C(11)*	0,010 (5)		

* Atomes non inclus dans le calcul du plan moyen.

Equations des plans

Plan 1	$-0,3766X + 0,6433Y - 0,6666Z - 1,0782 = 0$
Plan 2	$-0,4358X + 0,5985Y - 0,6723Z - 0,4517 = 0$
Plan 3	$-0,2669X + 0,7086Y - 0,6532Z - 2,0555 = 0$

Le cycle benzénique n'est que très légèrement affecté par la présence des groupements nitro et carboxylate. La moyenne des angles du cycle est de 120,0° en accord avec une hybridation de type Csp². Par contre on peut noter que si la moyenne des distances Csp²-Csp² du cycle est de 1,368 Å, les deux liens C(12)-C(13) et C(12)-C(17) ont une longueur moyenne de 1,377 Å. Ce fait est en accord avec les observations de Silverton, Milne, Eaton, Nyi & Temme (1974) pour le *p*-nitrobenzoate de l'hydroxy-2 propellane[4,2,2] et celles de Kim, Boyko & Carpenter (1973) pour la *p*-nitroacétophénone. Dans ces deux cas, ces moyennes ont pour valeurs respectives 1,377, 1,387 et 1,374, 1,394 Å.

Empilement cristallin

L'assemblage des molécules dans le cristal est représenté par la Fig. 4. Il n'y a que deux contacts entre les molécules voisines de moins de 3,60 Å entre l'atome O(3) en (x,y,z) et les atomes C(16) en (x-1,y,z) à 3,440 Å et C(17) aussi en (x-1,y,z) à 3,481 Å. Les molécules ne sont maintenues entre elles que par des forces de van der Waals.

Conclusion générale

Les résultats rapportés dans ce travail relativement à la structure du noyau cyclohexanique indiquent, contrairement à ce qui a été obtenu antérieurement avec le composé (Id) que le cycle du composé (Ic) existe sous une forme chaise normale. Les résultats suggèrent que les interactions entre un groupement t-butyle et un substituant *trans* en position 2 d'un cyclohexane peuvent être quelquefois très fortes mais que l'intensité de ce phénomène varie avec la nature du substituant en position 2. Des travaux ultérieurs seront nécessaires pour évaluer les facteurs qui favorisent, dans de tels systèmes, l'existence de conformations croisées.

Cette structure fut déterminée avec la collaboration des étudiants Monique Authier-Martin, Aviva Battat, Charles Beaudry, Alain Boulanger, Carole Gagnon et Pierre Lavertue pour lesquels ce travail cristallographique constituait en 1974 la partie expérimentale du cours CHM 6860 à l'Université de Montréal.

Les auteurs remercient vivement le Conseil National de Recherches du Canada pour l'aide financière apportée sous forme d'octrois de recherches.

Références

- ALTONA, C. & SUNDARALINGAM, M. (1970). *Tetrahedron*, **26**, 925-939.
- BELLUCCI, G., BERTI, G., COLAPIETRO, M., SPAGNA, R. & ZAMBONELLI, L. (1976). *J. Chem. Soc. Perkin II*. Sous presse.
- BRICE, M. D., PENFOLD, B. R. & ROBINSON, W. T. (1972). *Aust. J. Chem.* **25**, 2117-2124.
- BRISSE, F. & SYGUSCH, J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 480-486.
- CHIARONI, A., RICHER, C. & PASCARD-BILLY, C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1914-1917.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17-23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- FABER, D. H. & ALTONA, C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 449-458.
- GEISE, H. J., BUYS, H. R. & MIJLHOFF, F. C. (1971). *J. Mol. Struct.* **9**, 447-454.
- KIM, J. K. S., BOYKO, E. R. & CARPENTER, G. B. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1141-1144.
- KONINGSVELD, H. VAN (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1189-1195.
- RICHER, J. C., FREPPEL, C., MATHIS, F., MAURETTE, M. T. & LATTES, A., (1976). *Canad. J. Chem.* Sous presse.
- RICHER, J. C., FREPPEL, C., TCHAPLA, A. & WELVART, Z. (1973). *Canad. J. Chem.* **51**, 1838-1842.
- SILVERTON, J. V., MILNE, G. W. A., EATON, P. E., NYI, K. & TEMME, G. H. (1974). *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 7429-7432.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.
- SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Suppl. 1956-1959. London: The Chemical Society.