

Table 5. *Ring conformation*

Ring Description	A (cyclo-pentanone) Half-chair	B (seven-membered) Twist-chair	C (lactone) Envelope
Approximate symmetry	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>
Pseudo-symmetry element from atom	2	2	<i>m</i>
to the midpoint of bond	C(4)	C(6)	C(7)
Average torsion angle magnitude	C(1)–C(2) 22.8°	C(9)–C(10) 63.1°	C(12)–O(19) 17.6°
Asymmetry parameter ΔC (Duax, Weeks & Rohrer, 1976)	1.6°	5.2°	1.0°

The conformation in the *A* and *B* parts of the tricyclic system differs from that observed in decahydro-4,5-dihydroxy-4a,8-dimethylazuleno[6,5-*b*]furan-2(3*H*)-one (Declercq, Germain, Van Meerssche, Kok, De Clercq & Vandewalle, 1980) due to the change of hybridization from *sp*<sup>2</sup> to *sp*<sup>3</sup> at the C atom in the 5 position [C(4) in our numbering]. In the latter molecule both the *A* and *B* rings possess C<sub>s</sub> (*m*) symmetry with pseudo-mirror planes passing through C(5) and C(9).

J. P. Declercq is indebted to the FNRS (Belgium) for a position as 'chercheur qualifié', P. De Clercq to the

NFWO (Belgium) for a position as 'Bevoegdverklaard Navorsers' and P. Kok to the IWONL for a fellowship. Financial support from the FRFC, NFWO and the Ministerie voor Wetenschapsbeleid is gratefully acknowledged.

## References

- DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G., VAN MEERSSCHE, M., KOK, P., DE CLERCQ, P. & VANDEWALLE, M. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 190–192.
- DUAX, W. L., WEEKS, C. M. & ROHRER, D. C. (1976). *Stereochemistry*, Vol. 9, edited by N. L. ALLINGER & E. L. ELIEL. New York: John Wiley.
- FUCHS, B. (1978). *Top. Stereochem.* **10**, 27.
- HENDRICKSON, J. B. (1967). *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7036–7043.
- KOK, P., DE CLERCQ, P. & VANDEWALLE, M. (1980). *J. Org. Chem.* In the press.
- MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN 78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. of York, England, and Louvain, Belgium.
- MARUYAMA, M. & OMURA, S. (1977). *Phytochemistry*, **16**, 782–783.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 741–744

## Forme Stable du Dichloro-3,4 Phénol

PAR C. BAVOUX, M. PERRIN ET A. THOZET

Université Claude Bernard Lyon I, Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS (ERA 600), 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne CEDEX, France

(Reçu le 17 mars 1978, accepté le 12 novembre 1979)

**Abstract.** C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O exists in two crystalline forms with a monotropic transition. The stable form is tetragonal, *I*4<sub>1</sub>/*a*, *a* = *b* = 26.27 (5) Å, *c* = 3.859 (5) Å, *Z* = 16, *D*<sub>c</sub> = 1.6 Mg m<sup>-3</sup>. An *R* of 0.06 was obtained for 943 reflexions after least-squares refinement. The molecules are linked by hydrogen bonds in infinite chains; the shortest intermolecular Cl⋯Cl distances of 3.27 and 3.48 Å are significantly shorter than the usually quoted van der Waals distance of 3.6 Å.

**Introduction.** L'étude du dichloro-3,4 phénol entre dans le cadre d'un travail entrepris au laboratoire sur les structures de phénols substitués et les phénomènes de polymorphisme rencontrés chez certains d'entre eux (Bavoux & Perrin, 1973; Perrin & Michel, 1973;

Bavoux & Thozet, 1973, 1976; Bavoux & Michel, 1974; Perrin & Thozet, 1974; Perrin, Michel & Perrin, 1975; Perrin, Bavoux & Thozet, 1977). Le dichloro-3,4 phénol en surfusion donne, suivant les conditions expérimentales, des cristaux ayant la forme de prismes hexagonaux (*T*<sub>F</sub>: 316 K) (phase II), ou des aiguilles (*T*<sub>F</sub>: 338 K) (phase I). Alors que le passage de la phase (II) à la phase (I) se fait à n'importe quelle température, la transformation inverse (I → II) n'a jamais été observée; le polymorphisme serait donc de type monotrope. Nous étudions ici la structure de la phase (I), la plus stable. Les cristaux utilisés pour l'étude aux rayons X ont été obtenus par évaporation lente vers 278 K d'une solution saturée dans le pentane; ils sont très hygroscopiques et ont été placés dans des tubes de

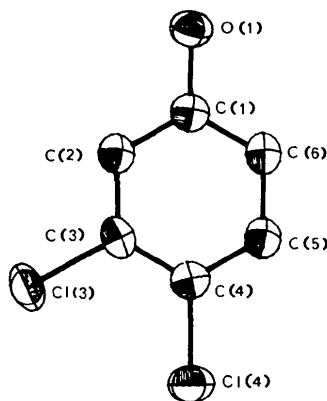


Fig. 1. Molécule de dichloro-3,4 phénol.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) avec écarts types et coefficients d'agitation thermique  $B_{eq}$  ( $\text{\AA}^2$ )

	x	y	z	$B_{eq}$
C(1)	3295 (2)	5834 (2)	5496 (19)	4,57
C(2)	3721 (2)	5566 (2)	6682 (19)	4,19
C(3)	4130 (2)	5846 (2)	7961 (19)	2,98
C(4)	4117 (2)	6370 (2)	8084 (19)	3,02
C(5)	3688 (2)	6630 (2)	6962 (20)	2,99
C(6)	3271 (2)	6362 (2)	5624 (20)	2,93
O(1)	2881 (2)	5568 (2)	4134 (14)	3,40
Cl(3)	4656 (1)	5510 (1)	9349 (6)	3,26
Cl(4)	4634 (1)	6710 (1)	9602 (6)	3,71

Lindemann. 1207 réflexions indépendantes dont 956 considérées comme observées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique CAD-4 Nonius avec la radiation Cu  $K\alpha$ ; pour cette radiation le coefficient d'absorption linéaire est  $\mu = 8,0 \text{ mm}^{-1}$ . La structure a été résolue en introduisant 90 réflexions avec  $|E| > 1,78$  dans le programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). L'affinement a été réalisé avec les programmes d'Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966). La fonction à minimiser  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  a été pondérée selon le schéma:  $\sqrt{w} = 1$  si  $|F_o| \leq P_1$ ;  $\sqrt{w} = P_1/|F_o|$  si  $|F_o| > P_1$ , avec  $P_1^2/F_{\text{max}}^2 = 0,1$ ; il a conduit à un  $R$  de 0,064, l'agitation thermique étant anisotrope. La position de l'hydrogène phénolique n'étant pas fixée par la géométrie ni obtenue avec précision par série différence, les hydrogènes ont été omis. La numérotation des autres atomes est donnée sur la Fig. 1 et leurs coordonnées dans le Tableau 1.\*

**Discussion.** Les distances interatomiques et les angles de liaison dans la molécule sont donnés dans le Tableau 2; seul l'angle C(2)—C(3)—Cl(3) dont la valeur est

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34899; 10 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.

Tableau 2. Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) et angles de liaisons ( $^\circ$ ) (avec écarts types)

Cl(3)—C(3)	1,725 (7)	C(2)—C(1)—C(6)	121,8 (6)
Cl(4)—C(4)	1,726 (7)	C(2)—C(1)—O(1)	119,7 (6)
C(1)—C(2)	1,399 (9)	C(6)—C(1)—O(1)	118,5 (6)
C(1)—C(6)	1,392 (9)	C(1)—C(2)—C(3)	117,8 (6)
C(1)—O(1)	1,395 (8)	Cl(3)—C(3)—C(2)	117,1 (5)
C(2)—C(3)	1,393 (9)	Cl(3)—C(3)—C(4)	121,4 (5)
C(3)—C(4)	1,377 (9)	C(2)—C(3)—C(4)	121,5 (6)
C(4)—C(5)	1,388 (9)	Cl(4)—C(4)—C(3)	120,6 (5)
C(5)—C(6)	1,400 (9)	Cl(4)—C(4)—C(5)	119,3 (5)
		C(3)—C(4)—C(5)	120,1 (6)
		C(4)—C(5)—C(6)	120,2 (6)
		C(1)—C(6)—C(5)	118,6 (6)

Tableau 3. Distances intermoléculaires (avec écarts types)

Les positions équivalentes de la position générale  $x, y, z$  sont définies de la manière suivante:

(i)	$x, y, z - 1$	(v)	$-\frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} - z$
(ii)	$1 - x, 1 - y, 2 - z$	(vi)	$\frac{3}{2} - y, \frac{1}{2} + x, z - \frac{3}{2}$
(iii)	$-\frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - x, -\frac{1}{2} + z$	(vii)	$-\frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - x, \frac{3}{2} - z$
(iv)	$\frac{3}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z$		

C(1)—C(2)	3,650 (10) $\text{\AA}$	O(1)—C(2 <sup>l</sup> )	3,625 (9) $\text{\AA}$
C(1)—C(3 <sup>l</sup> )	3,643 (10)	Cl(3)—Cl(3 <sup>ll</sup> )	3,272 (3)
C(1)—C(4 <sup>l</sup> )	3,852 (10)	C(6)—C(2 <sup>lv</sup> )	3,789 (9)
C(2)—Cl(3 <sup>l</sup> )	3,750 (7)	O(1)—C(1 <sup>lv</sup> )	3,573 (8)
C(2)—C(3 <sup>l</sup> )	3,609 (10)	O(1)—C(2 <sup>lv</sup> )	3,576 (8)
C(3)—Cl(3 <sup>l</sup> )	3,707 (7)	O(1)—C(2 <sup>lv</sup> )	3,596 (8)
C(4)—Cl(4 <sup>l</sup> )	3,655 (7)	O(1)—O(1 <sup>lv</sup> )	2,719 (6)
C(5)—Cl(4 <sup>l</sup> )	3,780 (7)	O(1)—O(1 <sup>lv</sup> )	3,853 (7)
C(5)—C(4 <sup>l</sup> )	3,672 (10)	C(5)—Cl(4 <sup>v</sup> )	3,858 (7)
C(6)—C(4 <sup>l</sup> )	3,662 (10)	Cl(4)—Cl(4 <sup>vll</sup> )	3,477 (3)
C(6)—C(5 <sup>l</sup> )	3,588 (10)	O(1)—C(1 <sup>lv</sup> )	3,799 (8)
O(1)—C(1 <sup>l</sup> )	3,576 (9)		

117,1° s'écarte significativement de la valeur théorique 120°.

Les distances intermoléculaires les plus courtes sont données dans le Tableau 3; les distances O—O sont caractéristiques de la liaison hydrogène (2,72  $\text{\AA}$ ). Celles-ci lient les molécules qui forment des chaînes infinies s'enroulant autour des axes 4<sub>1</sub>. Les directions des normales aux plans des molécules font un angle de 23° avec l'axe 4<sub>1</sub>. La Fig. 2 donne une vue stéréoscopique de la structure.

Les distances Cl—Cl sont bien inférieures à la somme des rayons de van der Waals (3,60  $\text{\AA}$ ). Leur longueur ainsi que les angles C—Cl...Cl ont les valeurs suivantes: interaction Cl(3)...Cl(3): Cl(3)—Cl(3<sup>ll</sup>) 3,27  $\text{\AA}$ , angles C—Cl...Cl 155°; interaction Cl(4)...Cl(4): Cl(4)—Cl(4<sup>vll</sup>) 3,48  $\text{\AA}$ , angles C—Cl...Cl 167 et 109°. On remarque dans les deux cas la presque colinéarité d'au moins une des liaisons. Ces valeurs et cette géométrie particulière se retrouvent dans de nombreux cas d'interactions Cl...Cl pour des chlores liés à des carbonés; quelques exemples en sont donnés dans le

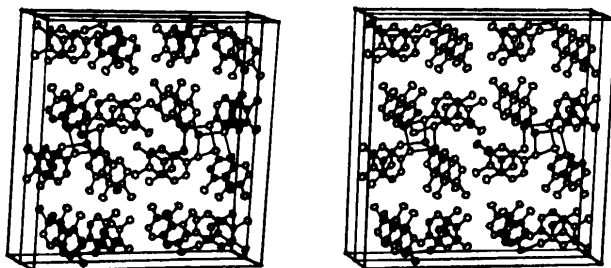


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la structure.

Tableau 4. Ils se retrouvent également lorsque les chlores sont liés non à des carbones mais à des sulfures comme dans le complexe chloré du sulfure du bis(*p*-chlorophényle) où Cl—Cl = 3,31 Å avec pour valeur des angles S—Cl...Cl 162 et 163° (Baenziger, Buckles, Maner & Simpson, 1969). Ce type de contact entre atomes de chlore existe dans le cristal de Cl<sub>2</sub> lui-même où deux molécules voisines sont presque à angle droit avec un chlore de l'une sensiblement aligné sur l'autre molécule, la plus courte distance intermoléculaire étant de 3,34 Å (Harris, Novick, Winn & Klemperer, 1974; Dumas, Vovelle & Viennot, 1974). Ces caractéristiques ne sont pas particulières au chlore; on les retrouve avec un autre halogène le brome (Br—Br 3,58 Å, angle C—Br...Br 152°; Newton, McDaniel & Baldwin, 1967). Sakurai (1962*a,b*), Miller, Paul & Curtin (1974) puis Wheeler & Colson (1975) ont constaté à partir de ces exemples que des contacts Cl...Cl intermoléculaires très étroits étaient souvent associés à deux types de géométrie: celle où chaque liaison C—Cl et la liaison Cl...Cl font un angle de 160 ± 10°; celle où un angle C—Cl...Cl est presque plat (angle voisin de 170°), l'autre étant presque droit (arrangement en *L*). Ils ont également remarqué que cette propriété pouvait être étendue à d'autres halogènes et à d'autres atomes que le carbone. Une explication à ces modes d'interaction est actuellement recherchée dans les calculs d'énergie (Kollman, 1977; Mirsky & Cohen, 1978).

Tableau 4. Courtes distances intermoléculaires Cl...Cl

	Distances Cl...Cl (Å)	Angles C—Cl...Cl (°)	Références
Dichloro-1,4 benzène (forme β)	3,38	169,5 et 169,5	Wheeler & Colson (1975)
Acide <i>p</i> -chloro- benzoïque	3,44	167 et 167	Miller <i>et al.</i> (1974)
Dichloro-2,5 aniline	3,37	157 et 166	Sakurai, Sundaralingam & Jeffrey (1963)
Tétrachlorohydroquinone	3,37	168 et 168	{ Sakurai (1962 <i>a</i> ); Sakurai <i>et al.</i> (1963)
Pentachlorophénol	{ 3,43 3,47 3,49	{ 78 et 175 79 et 174 165 et 165	{ Sakurai (1962 <i>b</i> ); Sakurai <i>et al.</i> (1963)
Diméthyl dichloro-3,6 dihydroxy-2,5 téréphtalate (forme γ)	3,47	147 et 147	Byrn, Curtin & Paul (1971); Miller <i>et al.</i> (1974)

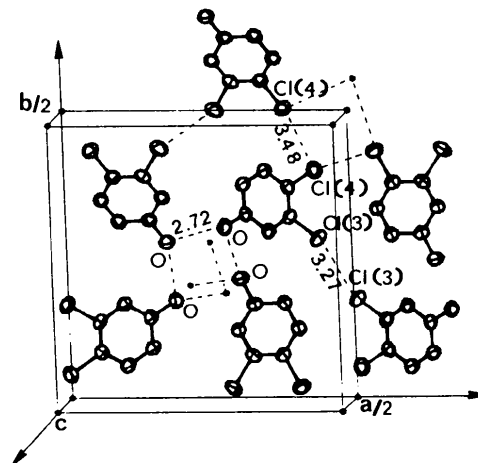


Fig. 3. Répartition des interactions Cl...Cl.

Le dichloro-3,4 phénol constitue donc un autre exemple. La Fig. 3 (où l'origine est prise sur  $\bar{4}$ ) montre comment sont répartis ces contacts Cl...Cl: chaque chaîne est reliée aux quatre chaînes les plus proches par les interactions Cl(3)...Cl(3) liant deux par deux les molécules de deux chaînes voisines; les contacts Cl(4)...Cl(4) renforcent la cohésion entre les groupes de chaînes précédents; ils relient quatre par quatre des molécules déduites l'une de l'autre par le  $\bar{4}$  et appartenant à quatre chaînes différentes. Les autres liaisons intermoléculaires sont de type van der Waals classique.

Les auteurs remercient S. Lecocq pour son aide efficace lors des mesures effectuées avec le diffractomètre automatique.

### Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *World List of Crystallographic Computer Programs*. Utrecht: Oosthoek.
- BAENZIGER, N. C., BUCKLES, R. E., MANER, R. J. & SIMPSON, T. D. (1969). *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5745–5755.
- BAVOUX, C. & MICHEL, P. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2043–2045.
- BAVOUX, C. & PERRIN, M. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 666–668.
- BAVOUX, C. & THOZET, A. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2603–2605.
- BAVOUX, C. & THOZET, A. (1976). *Cryst. Struct. Commun.* **5**, 259–263.
- BYRN, S. R., CURTIN, D. Y. & PAUL, I. C. (1971). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 890–898.
- DUMAS, G. G., VOVELLE, F. & VIENNOT, J. P. (1974). *Mol. Phys.* **28**(5), 1345–1357.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.

- HARRIS, S. J., NOVICK, S. E., WINN, J. S. & KLEMPERER, W. (1974). *J. Chem. Phys.* **61**, 3866–3867.
- KOLLMAN, P. A. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4875–4893.
- MILLER, S., PAUL, I. C. & CURTIN, D. Y. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**(20), 6334–6339.
- MIRSKY, K. & COHEN, M. D. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 346–348.
- NEWTON, M. G., MCDANIEL, M. C. & BALDWIN, J. E. (1967). *J. Chem. Soc. B*, pp. 1117–1121.
- PERRIN, M., BAVOUX, C. & THOZET, A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3516–3520.
- PERRIN, M. & MICHEL, P. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 253–258, 258–263.
- PERRIN, M., MICHEL, P. & PERRIN, R. (1975). *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **7**(8), 851–854.
- PERRIN, M. & THOZET, A. (1974). *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 661–664.
- SAKURAI, T. (1962a). *Acta Cryst.* **15**, 443–447.
- SAKURAI, T. (1962b). *Acta Cryst.* **15**, 1164–1173.
- SAKURAI, T., SUNDARALINGAM, M. & JEFFREY, G. A. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 354–363.
- WHEELER, G. L. & COLSON, S. D. (1975). *J. Chem. Phys.* **65**(4), 1227–1235.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 744–746

### (–)-5-Ethyl-2'-hydroxy-2-isobutyl-9,9-dimethyl-6,7-benzomorphan Hydrobromide\*

BY Y. G. GELDERS AND C. J. DE RANTER†

*Laboratorium voor Analytische Chemie en Medicinale Fysicochemie, Instituut voor Farmaceutische Wetenschappen, KU Leuven, Van Evenstraat 4, B-3000 Leuven, Belgium*

(Received 24 May 1979; accepted 21 November 1979)

**Abstract.**  $C_{20}H_{32}NO^+ \cdot Br^-$ ,  $M_r = 382.39$ , orthorhombic,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 11.482(1)$ ,  $b = 11.532(1)$ ,  $c = 14.560(1)$  Å,  $V = 1928$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m = 1.31$  (by flotation),  $D_c = 1.32$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 808$ ,  $\mu(Cu K\alpha) = 3.21$  mm<sup>-1</sup>. The structure was solved by a Patterson method and refined to  $R = 0.037$  for 1713 independent reflections. Hydrogen bonds between Br, O and N atoms link the molecules into chains parallel to the  $b$  axis.

**Introduction.** In the 6,7-benzomorphan series this compound acts mainly as an antagonist of narcotic analgesics, itself showing only weak analgesic activity (private communication from ACF Chemiefarma NV). As the side chain on the nitrogen has always been considered of great pharmacological importance, the conformation of the isobutyl group is worth investigating.

For prismatic crystals of the title compound the space group was determined from photographs as  $P2_12_12_1$  from the orthorhombic symmetry and the systematic absences for  $h00$ ,  $0k0$  and  $00l$  with  $h$ ,  $k$  and  $l$  odd respectively. The cell parameters were obtained from a least-squares calculation of the setting angles of 30 reflections, measured on a Nonius CAD-4 automatic diffractometer using Cu  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54178$  Å) and a  $\theta$ - $2\theta$  scan. 1897 independent

reflections were collected, of which 182 were rejected for their low intensities [ $I < 3\sigma(I)$ ]. They were corrected for Lorentz and polarization factors but not for absorption. The positions of the non-hydrogen atoms of the molecule were obtained from a Patterson synthesis followed by a superposition map (minimum

Table 1. Atomic coordinates for the non-hydrogen atoms with *e.s.d.*'s in parentheses

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Br	0.3909 (1)	0.0554 (0)	0.1421 (0)
O(2')	0.2264 (4)	0.2717 (3)	0.0909 (3)
C(1)	0.2318 (4)	0.7642 (4)	0.3068 (3)
N	0.3397 (4)	0.8226 (3)	0.2666 (3)
C(3)	0.3871 (5)	0.7532 (4)	0.1880 (3)
C(4)	0.2932 (4)	0.7382 (4)	0.1162 (3)
C(5)	0.1770 (4)	0.6857 (4)	0.1525 (4)
C(6)	0.2055 (4)	0.5620 (4)	0.1868 (3)
C(7)	0.2478 (4)	0.5446 (4)	0.2750 (3)
C(8)	0.2609 (5)	0.6428 (4)	0.3437 (4)
C(9)	0.1347 (4)	0.7613 (4)	0.2356 (3)
C(10)	0.0934 (6)	0.6861 (4)	0.0693 (4)
C(11)	-0.0264 (5)	0.6312 (6)	0.0792 (4)
C(12)	0.0986 (6)	0.8856 (4)	0.2079 (4)
C(13)	0.0284 (5)	0.7080 (5)	0.2853 (4)
C(14)	0.4353 (4)	0.8500 (4)	0.3355 (4)
C(15)	0.3972 (6)	0.9109 (4)	0.4208 (4)
C(16)	0.3327 (6)	1.0262 (5)	0.4022 (4)
C(17)	0.5044 (6)	0.9310 (7)	0.4796 (4)
C(1')	0.1985 (5)	0.4685 (4)	0.1269 (4)
C(2')	0.2332 (4)	0.3578 (4)	0.1551 (4)
C(3')	0.2715 (5)	0.3400 (4)	0.2438 (4)
C(4')	0.2789 (4)	0.4338 (4)	0.3032 (3)

\* Structural Studies of Substituted 6,7-Benzomorphan Compounds. III.

† To whom correspondence should be addressed.