

five-membered rings are tilted slightly from the mean plane. The strain introduced by the presence of five-membered rings between the benzene and naphthalene nuclei is propagated throughout the molecule so that angles C(3)–C(2)–C(25) and C(13)–C(14)–C(15) are smaller than 120° and angles C(7)–C(8)–C(9) and C(19)–C(20)–C(21) are significantly larger than 120° [cf. 6b,10b-dihydrobenzo-*[j]*cyclobut[*a*]acenaphthylene (Hazell & Weigelt, 1976)].

Bond lengths and angles suggest that all bonds in the molecule are involved in resonance.

The authors wish to express their gratitude to Dr Siddhartha Ray, IACS, Jadavpur, Calcutta for valuable suggestions and advice on the computations and to Dr A. J. Bhattacharya of the department of Chemistry, University of Burdwan for providing the sample used in this investigation. Financial assistance from the University of Burdwan is gratefully acknowledged.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1383–1385

References

- BANERJEE, P. K. & BHATTACHARYA, A. J. (1977). *Indian J. Chem.* **15B**, 953–955.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HAZELL, A. C., JONES, D. W. & SOWDEN, J. M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1516–1522.
- HAZELL, A. C. & WEIGELT, Å. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 306–308.
- HOWELLS, E. R., PHILIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210–214.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 72–73. Birmingham: Kynoch Press.
- SEAL, A. & RAY, S. (1981). *Indian J. Phys.* **55A**, 414–416.
- SETH, S. & CHAKRABORTY, S. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1144–1146.
- VICKERY, B. L., BRIGHT, D. & MALLINSON, P. R. (1971). *XRAY ARC*. IBM 1130 program system for crystallography modified for a Burroughs computer.

Di-*tert*-butyl-3,5 Cyclohexanone-*trans*

PAR SIAKA TOURÉ

Laboratoire de Physique Générale, Université Nationale de Côte d'Ivoire, 04 BP 322 Abidjan 04, Côte d'Ivoire

JACQUES LAPASSET

Groupe de Dynamique des Phases Condensées, Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, associé au CNRS, USTL, 34060 Montpellier CEDEX, France

ET BERNARD BOYER ET GÉRARD LAMATY

Laboratoire de Chimie Organique Physique, USTL, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 26 janvier 1981, accepté le 12 novembre 1981)

Abstract. C₁₄H₂₆O, *M_r* = 210.4, monoclinic, *C*2/*c*, *a* = 25.136 (12), *b* = 6.284 (3), *c* = 18.864 (9) Å, β = 107.98 (5)°, *Z* = 8, *D_c* = 0.99 g cm⁻³. The final *R* is 0.075 for 2056 independent reflexions. The molecular structure shows that the ring has a twist conformation with a *C*₂ symmetry axis through C(1) and C(4).

Introduction. Pour les cycles à six chaînons de conformation chaise, un groupement *tert*-butyle axial développe généralement des interactions stériques si fortes que la conformation croisée devient tout à fait compétitive, sinon beaucoup plus stable.

Lorsque deux groupements *tert*-butyles sont *trans* dans une situation 1,3, on peut espérer que seule la conformation croisée sera présente. C'est ainsi que la première estimation expérimentale des différences

d'enthalpie et d'entropie entre conformations chaise et flexible a été fondée sur cette hypothèse et sur les mises en équilibre des di-*tert*-butyl-1,3 cyclohexanone *cis* et *trans* (Allinger & Freiberg, 1960).

La di-*tert*-butyl-3,5 cyclohexanone-*trans* a été considérée *a priori* comme adoptant la conformation croisée; ce composé a été, de même que certaines cyclohexanones chaises substituées en position axiale β et β', considéré comme modèle dans des études de réactivité (Boyer, 1978). Une détermination de la structure de ce composé s'imposait donc.

Une étude préliminaire, effectuée sur chambre de Weissenberg, nous a permis de déterminer une première valeur des paramètres de la maille. Les conditions d'extinction systématique trouvées sont compatibles avec les groupes *Cc* et *C*2/*c*; compte tenu de la

présence de huit molécules dans la maille, nous avons émis l'hypothèse, confirmée par la suite, que le composé étudié cristallisait dans le groupe $C2/c$.

L'étude suivante, effectuée sur diffractomètre automatique Nonius CAD-3, nous a permis d'obtenir la valeur précise des paramètres cristallins, et de collecter ensuite les intensités de 2424 réflexions ($\theta < 65^\circ$).

Nous avons effectué les corrections de Lorentz-polarisation, mais les corrections d'absorption ont été négligées compte tenu des dimensions du cristal, toutes inférieures à 0,2 mm, et de la valeur du coefficient d'absorption linéaire ($\mu = 4,63 \text{ cm}^{-1}$).

La structure a été déterminée en utilisant les méthodes directes (programme *MULTAN 77*, Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). Une synthèse de Fourier, effectuée à partir de l'ensemble de phases correspondant à la plus forte figure de mérite, nous a permis de déterminer les positions de tous les atomes, sauf celle des hydrogènes; ces derniers ont été placés par série différence. La structure a ensuite été affinée par moindres carrés à l'aide du programme de Busing, Martin & Levy (1962). L'agitation thermique des atomes d'hydrogène a été prise isotrope et égale à celle obtenue pour l'agitation thermique globale. Nous avons pris une agitation thermique anisotrope pour les autres atomes. Les positions des atomes d'hydrogène n'ont pas été affinées. Nous avons obtenu un coefficient de fiabilité final égal à $R = 0,075$ pour les 2056 réflexions conservées ($KF_o > 0,1$). Les valeurs correspondantes des paramètres atomiques sont données dans le Tableau 1.*

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres de position des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36544: 18 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 1. Paramètres de position ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents

$B_{eq} = \frac{1}{3}(a^2\beta_{11} + b^2\beta_{22} + c^2\beta_{33} + 2ab\cos\gamma\beta_{12} + 2ac\cos\beta\beta_{13} + 2bc\cos\alpha\beta_{23})$. Les écarts types portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses.

	x	y	z	B_{eq} (\AA^2)
C(1)	7242 (1)	1893 (5)	7547 (2)	4,25 (11)
C(2)	6751 (1)	2004 (6)	6856 (2)	4,17 (9)
C(3)	6253 (1)	3105 (5)	7012 (2)	3,31 (9)
C(4)	6069 (1)	1833 (6)	7596 (2)	4,05 (9)
C(5)	6549 (1)	595 (5)	8155 (2)	3,47 (9)
C(6)	7108 (1)	1744 (6)	8270 (2)	4,54 (11)
O(11)	7725 (1)	1903 (4)	7532 (2)	5,83 (10)
C(32)	5764 (1)	3639 (6)	6300 (2)	4,07 (9)
C(33)	5969 (2)	5185 (8)	5812 (3)	6,63 (12)
C(34)	5522 (2)	1662 (7)	5828 (2)	5,93 (12)
C(35)	5291 (2)	4739 (8)	6519 (2)	5,77 (12)
C(52)	6425 (2)	8 (6)	8885 (2)	4,56 (9)
C(53)	6892 (2)	-1480 (9)	9351 (3)	7,93 (17)
C(54)	6401 (2)	1955 (9)	9361 (3)	7,26 (16)
C(55)	5865 (2)	-1154 (8)	8701 (3)	6,63 (12)

Discussion. La Fig. 1 représente la géométrie obtenue pour la molécule. Les distances interatomiques et les angles de valence sont donnés dans le Tableau 2.

Pour les longueurs des liaisons C—C, nous n'observons rien de nouveau par rapport aux cyclohexanones précédemment étudiées (Touré, Lapasset, Boyer & Lamaty, 1979, 1980, 1981): ici aussi, les longueurs des liaisons C—C(=O), 1,495 (5) et 1,506 (6) Å respectivement pour C(1)—C(2) et C(1)—C(6), sont nettement plus courtes que les autres liaisons C—C.

Quant aux angles de valence, nous remarquons que l'angle C(3)—C(4)—C(5), bien qu'étant plus grand qu'un angle $C_{sp^3}-C_{sp^3}-C_{sp^3}$ classique, est nettement plus faible que les angles C(3)—C(4)—C(5) observés pour les cétones précédemment étudiées. Ceci est dû à l'absence ici des interactions fortes entre substituants liés à C(3) et C(5) et en positions diaxiales. Nous remarquons par ailleurs que les angles de valence autour de C(3) et C(5) sont en moyenne assez élevés. Ceci traduit l'aplatissement des pyramides ayant pour sommets C(3) et C(5) et pour bases C(2), C(4), C(32) d'une part et C(4), C(6), C(52) d'autre part. Ce

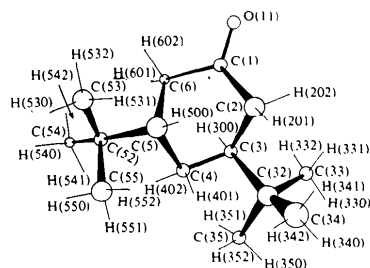


Fig. 1. Géométrie de la molécule.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de valence ($^\circ$)

Les écarts types portant sur la dernière décimale figurent entre parenthèses.

C(1)—C(2)	1,495 (5)	C(32)—C(33)	1,531 (6)
C(2)—C(3)	1,537 (5)	C(32)—C(34)	1,539 (6)
C(3)—C(4)	1,542 (5)	C(32)—C(35)	1,538 (5)
C(4)—C(5)	1,545 (5)	C(5)—C(52)	1,546 (5)
C(5)—C(6)	1,534 (5)	C(52)—C(53)	1,545 (7)
C(6)—C(1)	1,506 (6)	C(52)—C(54)	1,529 (6)
C(1)—O(11)	1,223 (4)	C(52)—C(55)	1,529 (6)
C(3)—C(32)	1,552 (5)		
O(11)—C(1)—C(6)	121,5 (4)	C(3)—C(32)—C(33)	109,5 (3)
O(11)—C(1)—C(2)	122,6 (4)	C(3)—C(32)—C(34)	113,1 (3)
C(1)—C(2)—C(3)	110,9 (3)	C(3)—C(32)—C(35)	109,6 (3)
C(2)—C(3)—C(4)	110,2 (3)	C(33)—C(32)—C(34)	108,1 (3)
C(2)—C(3)—C(32)	113,9 (3)	C(33)—C(32)—C(35)	107,9 (3)
C(4)—C(3)—C(32)	113,5 (3)	C(34)—C(32)—C(35)	108,5 (3)
C(3)—C(4)—C(5)	113,9 (3)	C(5)—C(52)—C(53)	108,9 (3)
C(4)—C(5)—C(6)	110,4 (3)	C(5)—C(52)—C(54)	112,8 (3)
C(4)—C(5)—C(52)	113,5 (3)	C(5)—C(52)—C(55)	109,7 (3)
C(6)—C(5)—C(52)	114,5 (3)	C(53)—C(52)—C(54)	108,1 (4)
C(5)—C(6)—C(1)	110,7 (3)	C(53)—C(52)—C(55)	109,0 (4)
C(6)—C(1)—C(2)	115,9 (3)	C(54)—C(52)—C(55)	108,3 (4)

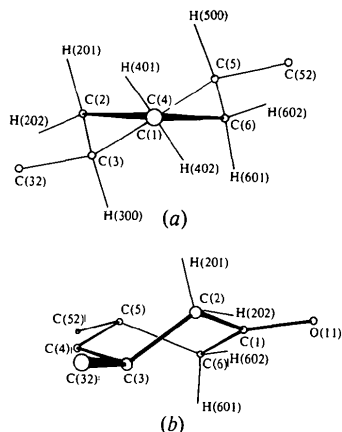


Fig. 2. Conformation du cycle: (a) projection de la molécule suivant un axe passant par C(1) et C(4); (b) projection suivant un axe passant par les milieux des liaisons C(2)–C(3) et C(5)–C(6).

Tableau 3. Comparaison des angles de torsion endocyclique de la di-*tert*-butyl-3,5 cyclohexanone-*trans* (a) avec ceux d'un modèle théorique (b) et ceux de la *tert*-butyl-3 cyano-4 cyclohexanone-*trans* (c)

	(a)	(b)	(c)
φ_{12}	30,3 (5)°	29°	42°
φ_{23}	-61,3 (5)	-60	-59
φ_{34}	29,6 (5)	29	17
φ_{45}	29,4 (5)	29	41
φ_{56}	-60,9 (5)	-60	-59
φ_{61}	30,0 (5)	29	17

(a) Ce travail. (b) Bucourt (1974), conformation théorique 'twist' 1–4. (c) Viani *et al.* (1978).

phénomène a déjà été observé pour d'autres composés cyclohexaniques substitués en position 3 par un groupement *tert*-butyle (Viani, Lapasset, Aycard, Lafrance & Bodot, 1978; Lectard, 1976).

En se référant aux Figs. 1 et 2, on remarque que le cycle adopte une conformation croisée; la molécule admet un pseudo-axe de symétrie C_2 passant par les carbones C(1) et C(4) (Fig. 2a). La séquence des angles dièdres est pratiquement identique à celle calculée théoriquement par Bucourt (1974) pour la conformation croisée (ou 'twist') 1–4 (Tableau 3). Cette conformation est bien associée à la présence d'un axe C_2 passant par C(1) et C(4); elle correspond à la plus stable des conformations d'un cycle sous forme flexible (Allinger, 1976). On peut remarquer également, ce qui est aussi caractéristique de cette conformation, la présence d'un second pseudo-axe de symétrie C_2 pour le cycle, passant par le milieu des liaisons C(2)–C(3) et

C(5)–C(6). La conformation obtenue pour la *tert*-butyl-3 cyano-4 cyclohexanone-*trans* (Viani *et al.*, 1978), où le cycle se trouve également sous forme souple est par contre nettement différente de la conformation théorique de moindre énergie (Tableau 3). Ceci est certainement dû, dans ce dernier composé, à la forte interaction *gauche* entre les substituants vicinaux, cyano et *tert*-butyle en 4 et 3 respectivement.

Nous constatons que les groupements *tert*-butyles sont en positions équatoriales. Ces groupements se placent en position décalée par rapport aux carbones du cycle; le méthyle C(54) se trouve à égale distance des méthylènes C(6) et C(54)–H(601) = 2,9 (1), C(54)–H(402) = 2,6 (1) Å; de même pour le *tert*-butyle fixé en C(3): C(34)–H(201) = 2,8 (1), C(34)–H(401) = 2,8 (1) Å.

Les interactions intermoléculaires ne présentent aucune particularité originale; on note simplement quelques contacts de van de Waals entre molécules voisines.

Nous confirmons donc que la di-*tert*-butyl-3,5 cyclohexanone-*trans* adopte une conformation croisée de type C_2 . La substitution en 3 et 5 par des groupements *tert*-butyles semble ne pas introduire de perturbation par rapport à une cyclohexanone croisée non substituée. Les paramètres structuraux dégagés dans cette étude rendent plus facile l'interprétation de la réactivité donnée par ailleurs (Boyer, 1978).

Références

- ALLINGER, N. L. (1976). *Adv. Phys. Org. Chem.* **13**, 1–82.
 ALLINGER, N. L. & FREIBERG, L. A. (1960). *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2393–2394.
 BOYER, B. (1978). Thèse de Doctorat ès Sciences Physique, USTL, Montpellier, France.
 BUCOURT, R. (1974). *Top. Stereochem.* **8**, 159–224.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 LECTARD, A. (1976). Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Université de Pau, France.
 MAIN, P., LESSINGER, L., WOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structure from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
 TOURÉ, S., LAPASSET, J., BOYER, B. & LAMATY, G. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2790–2792.
 TOURÉ, S., LAPASSET, J., BOYER, B. & LAMATY, G. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2168–2170.
 TOURÉ, S., LAPASSET, J., BOYER, B. & LAMATY, G. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 747–749.
 VIANI, R., LAPASSET, J., AYCARD, J. P., LAFRANCE, R. & BODOT, H. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1190–1194.