

RÉPUBLIQUE DE CÔTE D'IVOIRE
UNION - DISCIPLINE - TRAVAIL

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE COCODY



UNITÉ DE FORMATION ET DE RECHERCHE
SCIENCES DES STRUCTURES DE LA MATIÈRE
ET DE TECHNOLOGIE



N° d'ordre: /2001

THESE

Présentée

A L'UNIVERSITÉ DE COCODY (CÔTE D'IVOIRE)

Pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR D'ÉTAT ès SCIENCES PHYSIQUES

(CRISTALLOGRAPHIE et PHYSIQUE MOLECULAIRE)

par

RITA CAROLINA ANGORA KAKOU-YAO

***ADAPTATION DES STRUCTURES DANS LES
MOLECULES CONTRAINTEES :
ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X***

Soutenue publiquement le 13 Décembre 2001 devant la commission d'examen:

Président:	MM. A. ACHY SEKA	Professeur, Université de Cocody (Côte d'Ivoire)
	T. Y. N'GUESSAN	Professeur, Université de Cocody (Côte d'Ivoire)
	J. P. AYCARD	Professeur, Université de Provence (France)
	N. EBBY	Professeur, Université de Cocody (Côte d'Ivoire)
Rapporteurs:	S. TOURE	Professeur, Université de Cocody (Côte d'Ivoire)
	A. SABA	Professeur, Université de Ouagadougou (Burkina Faso)

DEDICACES

A mon père,

*qui m'a inculqué l'amour du savoir. Tu m'as beaucoup aidé à avancer dans ma carrière .
Tu m'as dit : « pour réussir en sciences il faut connaître le sens des mots.
Le dictionnaire doit être ton compagnon de route » . Merci Pour tout.*

A ma mère,

*qui m'a soutenu dans mon travail depuis toujours .
Merci pour tout le sacrifice que tu as fait pour nous.*

A mes frères et sœurs,

Je vous dédie ce travail. Vous m'avez soutenu . Merci.

A Monsieur Bou Relayme,

*mon professeur de Physique du Lycée Sainte Marie
Ce travail je ne l'aurai jamais fait si un jour je n'avais croisé votre chemin.
Je voulais être comme vous : un physicien. Je pense que j'y suis arrivée .
Merci pour le dévouement à notre égard durant les deux années passées dans notre pays.*

A mon époux,

*tu as été patient et compréhensif ; ton soutien m'as été d'un grand
secours tout au long de ce long parcours. Merci pour cet amour que tu me portes.*

A mes enfants Aurore et Cédric,

*vous avez été formidables, ce n'est pas facile d'être loin de sa mère, vous m'avez compris et je
suis fière de vous.*

A mes amis,

*merci pour vos encouragements depuis toujours, je n'ai jamais été seule : Eléonore,
Philomène, Aimée, Eugénie et Kona. Je vous ai toujours trouvé à mes côtés.
Aux amis du groupe du 31 Décembre merci pour votre soutien.*

A mon "fils Karifa Bayo" , j'ai beaucoup appris avec toi.

REMERCIEMENTS

Ces travaux ont été effectués au Laboratoire de Cristallographie et de Physique Moléculaire à Abidjan et au Laboratoire de Spectrométrie et Dynamique Moléculaire à Marseille.

Je remercie le Professeur Achy Seka, responsable du Laboratoire de Physique de l'Atmosphère qui a accepté de présider cette thèse. Notre « chef » de toujours merci pour votre soutien.

Monsieur le Professeur Thomas N'guessan, responsable du Laboratoire de Chimie Organique, vous n'avez cessé de m'encourager à soutenir une deuxième thèse, je n'en voyais pas l'intérêt ; malgré tout j'ai suivi vos conseils ; merci pour tout le « vieux ».

Ma reconnaissance particulière va au Professeur Jean Pierre Aycard, cette œuvre, je vous la dois en partie.

Vous m'avez accepté dans votre Laboratoire et trouver des produits. Aujourd'hui, grâce à vous je comprends un peu mieux la chimie. Merci pour tout.

Au Professeur N'Dédé Ebby, responsable du Laboratoire de Cristallographie et Physique Moléculaire qui a dirigé ce travail, je lui dis merci pour sa patience, vous avez su m'aider à terminer cette thèse. Je vous dois beaucoup. Merci pour tout.

Professeur Siaka Touré, responsable du Laboratoire d'Energie Solaire, mais avant tout cristallographe, qui a bien voulu être rapporteur de cette thèse, qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie le Professeur Adama Saba, de l'Université de Ouagadougou, à bien voulu être l'un des rapporteurs de cette thèse.

Je remercie les Professeurs Abodou Tenon et Paul Assamoi pour leurs encouragements ainsi que les membres de notre Laboratoire.

Le Professeur Marcel Pierrot et son équipe du Laboratoire de Bio-organique Structurale de l'Université Aix-Marseille III. Ils m'ont accueilli dans leur équipe et offert des facilités pour effectuer mes mesures : je leur dis un grand merci. Une pensée particulière va à « mes enfants » : Eugénie, Amina, Sébastien, Patrick.

Je remercie enfin toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler en particulier : Professeur Degny (de l'équipe de Chimie Organique d'Abidjan) ; Professeur Saba et Professeur Sib (de l'équipe de Chimie Organique de Ouagadougou) ; Dr Uncuta (de l'équipe de Bucarest).

AVANT PROPOS

Ce travail, financé par le Ministère des Affaires Etrangères Français, a conduit à 14 publications dont les références sont données ci-dessous:

- 1) *Tautomérie de la 4-(hydroxyphényl-méthylène) isochroman-1,3 dione à l'état solide.*
R. Kakou-Yao, A.Saba, N. Ebby M. Pierrot, J.P. Aycard.
Acta Cryst. (1999).C55,1591-1593.
- 2) *Crystal structure of 4-(α -hydroxy-p-paranitrobenzyl) isochroman-1,3 dione*
 $C_{16}H_9NO_6$
R. Kakou-Yao, A.Saba, N. Ebby, J.P. Aycard.
Z.Kristallogr. NCS 214 (1999)481-482.
- 3) *Crystal structure of 3-(1'-nitropropyl)isobenzofuran-1(3H)-one, $C_{11}H_{11}NO_4$.*
R. Kakou-Yao, A.Saba, N. Ebby, J.P. Aycard.
Z.Kristallogr. NCS 214 (1999)479-480.
- 4) *Crystal structure of 1-(2',6'dichlorophenyl)-1-hydroxy-2-O-toluyl-ethane-2-one,*
 $C_{15}H_{12}Cl_2O_2$
R. Kakou-Yao, E. Degny, N. Ebby, J.P. Aycard.
Z.Kristallogr.NCS 214 (1999)485-486.
- 5) *Crystal structure of 4-(α -hydroxy-p-parafluorobenzyl) isochroman-1,3 dione,*
 $C_{16}H_9FO_4$
R. Kakou-Yao, E. Degny, N. Ebby, J.P. Aycard
Z.Kristallogr. NCS 214 (1999)483-484.
- 6) *Beckmann and Cyclization of δ -Oxo- α,β -Unsaturated Ketoximes obtained from Pyrylium Salts and hydroxylamine. Formation of 2-Aryl(or Alkyl)amino-4,6-disubstituted Pyrylium Salts.*
C. Uncuta, A.Tudose, M.T.Capriou, M.Plaveti, R. Kakou-Yao.
Tetrahedron 55 (1999)15011-15024.
- 7) *Crystal structure of N-(4-methyl-4-phenyl-2H-pyran-2-ylidene)-N-methyl benzenaminium iodide-chloroform, $C_{19}H_{18}INO$.*
R. Kakou-Yao, C. Uncuta, J.P. Aycard.
Z.Kristallogr. NCS 215 (2000)563-564.
- 8) *Crystal structure of N-(4,6-diphenyl-2H-pyran-2-ylidene)-N-methyl benzenaminium iodide-chloroform, $C_{24}H_{20}INO.CHCl_3$.*
R. Kakou-Yao, C. Uncuta, J.P. Aycard.
Z.Kristallogr. NCS 215 (2000)565-566.
- 9) *Crystal structure of 1-(6-phenylcyclohex-3-enyl)-1-phenylmethanone, $C_{19}H_{18}O$.*
R. Kakou-Yao, J.P. Aycard.
Z.Kristallogr. NCS 215 (2000)567-568.

- 10) *Crystal structure of (6-phenylcyclohex-3-enyl)methanol, C₃H₁₆O.*
R. Kakou-Yao, J.P. Aycard.
Z.Kristallogr. NCS 215 (2000)569-570.
- 11) *Crystal structure of 1-(2',6'dichlorophenylhydroxy)-2-methoxyphenyl-ethane-2-one, C₁₅H₁₂Cl₂O₃.*
R. Kakou-Yao, E. Degny, N. Ebby , J.P. Aycard.
Z.Kristallogr. NCS 216 (2001)195-197.
- 12) *Solid state conformational heterogeneity of the 2,2,5,5-tetramethyl-3,4-hexandione monohydrazone:X-Ray diffraction and MAS NMR experiments.*
R. Kakou-Yao, H. Pizzala, N. Pietri, J.P. Aycard.
J. Chem. Cryst. (2001) Sous presse
- 13) *Crystal and molecular structure of 1-(2',6'-dichlorophenylhydroxy)2-thia-cyclopentane.*
Y. Bibila, R. Kakou-Yao, E. Degny, N. Ebby , J.P.Aycard.
Z.Kristallogr.NCS 216 (2001) 393-394
- 14) *Stereochemistry of N,N-Disubstituted-2H-pyraniminium Salts.*
C. Uncuta, A.Tudose, M.T.Capriou, S.Udrea, R. Kakou-Yao.
Annals of West University of Timisoara Series Chemistry 9(1)(2000)13-18.

RESUME

La radiocristallographie est devenue une technique d'investigation irremplaçable en physique du solide, en chimie, en minéralogie, en sciences des matériaux et en biologie. Nous l'avons utilisé à la résolution des différents problèmes structuraux dans des molécules organiques.

Tout d'abord à l'analyse de l'adaptation des molécules aux fortes contraintes issues d'interactions intra et intermoléculaires.

Ainsi, l'étude de la 2,2,5,5-tétraméthylhexan-3,4dione monohydrazone, fortement contrainte par des groupements tertio-butyles a montré l'existence de formes non conjuguées.

L'étude de deux composés cyclohexéniques 4,5 di-substitués par deux groupements encombrants a permis de déterminer la conformation demi-chaise du cycle et les positions relatives des deux substituants.

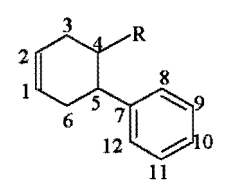
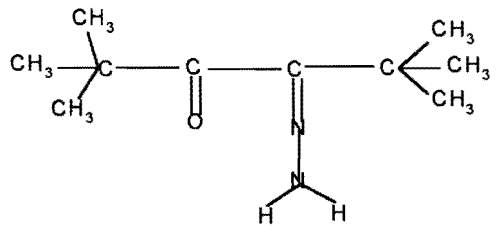
Enfin, une étude de la conformation de substituants isopropyles et méthyles vicinaux portés par un cycle pyridinium a montré l'état d'engrenage de ces substituants et d'explicitier les valeurs de leurs barrières de rotation.

D'autre part, nous avons étudié une série de 4-R-isochroman 1,3 diones substituées. Pour identifier le tautomère présent à l'état solide.

Nous nous sommes consacrés enfin, à la détermination de trois séries de molécules organiques (benzoïnes, dérivés de sels de pyriliums, et isobenzofuran-3-one) dont la stéréochimie ne pouvait être déterminées aisément par d'autre méthodes spectroscopiques.

Les mots clés: Diffraction des Rayons X, contraintes moléculaires, monohydrazone, cyclohexéniques 4,5 di-substitués, pyridinium, 4-R-isochroman 1,3 diones, tautomérie, benzoïnes, pyriliums, isobenzofuran-3-one.

LES COMPOSES ETUDIES

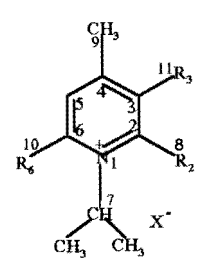


CH₂OH pour le composé II
avec R =
COC₆H₅ pour le composé III

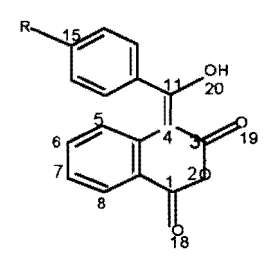
CHAP II

CHAP II

Composé II = 1-(6-phenylcyclohex-3-enyl)-1-phenylmethanol ; C₁₇H₂₀O
Composé III = (6-phenylcyclohex-3-enyl)-1-phenylmethanol ; C₁₇H₂₀O



- | | | |
|----|---|-----------------------------------|
| IV | R ₂ = iPr
R ₆ = CH ₃
R ₃ = H | X = ClO ₄ ⁻ |
| V | R ₂ = R ₆ = iPr
R ₃ = H | X = ClO ₄ ⁻ |
| VI | R ₂ = CH ₃ = R ₆
R ₃ = CH ₃ | X = ClO ₄ ⁻ |



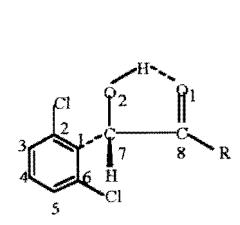
- | | |
|---|-----------------------------|
| R | = H composé 1 |
| | = NO ₂ composé 2 |
| | = F composé 3 |

CHAP II

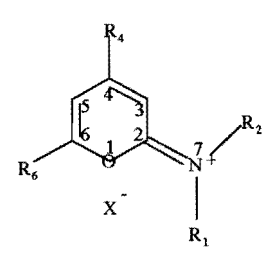
CHAP III

Composé I : 4-phenyl isochromanones C₁₄H₁₀O₂
Composé II : 4-(paranitrobenzyl-1-hydroxy) isochroman-1,3-diones C₁₆H₁₀N₂O₆
Composé III : 4-(parafluorobenzyl-1-hydroxy) isochroman-1,3-diones C₁₄H₈F₂O₄

Composé I : 4-phenyl isochromanones C₁₄H₁₀O₂
Composé II : 4-(paranitrobenzyl-1-hydroxy) isochroman-1,3-diones C₁₆H₁₀N₂O₆
Composé III : 4-(parafluorobenzyl-1-hydroxy) isochroman-1,3-diones C₁₄H₈F₂O₄



- | | |
|-------------|--|
| Composé I | |
| Composé II | |
| Composé III | |



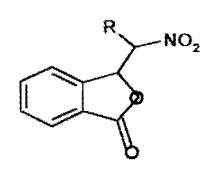
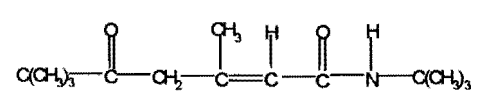
- | | | |
|-----|--|-----------------------------------|
| II | R ₁ = CH ₃ = R ₄
R ₂ = C ₆ H ₅ = R ₆ | X = I ⁻ |
| III | R ₁ = CH ₃
R ₂ = C ₆ H ₅ = R ₄ = R ₆ | X = I ⁻ |
| IV | R ₁ = tBu = R ₆
R ₂ = H
R ₄ = CH ₃ | X = ClO ₄ ⁻ |
| V | R ₁ = iPr = R ₆
R ₂ = H
R ₄ = CH ₃ | X = ClO ₄ ⁻ |

CHAP IV

CHAP IV

composé I : (2',6'-dichloro phenyl)-1-hydroxy-2-o-tobutyl-ethano-2-one, C₁₄H₁₅Cl₂O₂
composé II : (2',6'-dichlorophenylhydroxy) 2-thia-cyclopentane C₁₂H₉Cl₂O₂S
composé III : (2',6'-dichlorophenylhydroxy) 2-méthoxyphenylthano-2-one C₁₄H₁₁Cl₂O₃

composé I : (2',6'-dichloro phenyl)-1-hydroxy-2-o-tobutyl-ethano-2-one, C₁₄H₁₅Cl₂O₂
composé II : (2',6'-dichlorophenylhydroxy) 2-thia-cyclopentane C₁₂H₉Cl₂O₂S
composé III : (2',6'-dichlorophenylhydroxy) 2-méthoxyphenylthano-2-one C₁₄H₁₁Cl₂O₃



avec R = C₂H₅

CHAP IV

CHAP IV

I : (Z)-N+butyl-3,6,6-trimethylhept-2-eneS-oxo-carboxamide; C₁₄H₂₃NO₂

I : (Z)-N+butyl-3,6,6-trimethylhept-2-eneS-oxo-carboxamide; C₁₄H₂₃NO₂

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I :	
DETERMINATION DE STRUCTURE : BASES THEORIQUES.....	4
I- Généralités.....	5
II- Collectes des intensités diffractées.....	7
2-1 Choix du cristal.....	7
2-2 La collecte des intensités.....	8
2-3 Réduction des intensités.....	8
2-4 Facteurs d'agitation thermique et d'échelle.....	8
III- Recherche d'un modèle de structure.....	10
3-1 Facteurs de structure unitaires et facteurs de structure normalisés.....	10
3-1-1 Facteurs de structure unitaires.....	11
3-1-2 Facteurs de structure normalisés.....	11
3-2 Méthode de Patterson.....	12
3-3 Les méthodes Directes.....	13
3-3-1 Inégalités de Harker et Kasper.....	13
3-3-2 Relations de Sayre.....	14
3-4 Méthodes d'addition symbolique.....	17
3-4-1 Recherche de solution unique.....	17
3-4-2 Les méthodes à solutions multiples.....	18
IV- Affinement de la structure.....	20
4-1 Méthode d'affinement par Fourier différence.....	21
4-2 Méthode d'affinement par moindres carrées.....	22
Bibliographie.....	23
CHAPITRE II :	24
ADAPTATION AUX FORTES INTERACTIONS.....	25
I-Introduction.....	26
II- Etude d'un système conjugué contraint: cas de la 2,2,5,5-tétraméthylhexan-3,4 dione monohydrazone.....	27
II-1 Introduction.....	27
II-2 Résultats et discussions.....	28
II-2-a Etude cristallographique.....	28
II-2-b Calcul AM1.....	32
II-2-c Etude en RMN du ¹³ C.....	33
II-3 Conclusion.....	36
III- Etude de cyclohexène trans disubstitués.....	37
III-1 Introduction.....	37
III-2 Résultats et discussions.....	39
III-3 Conclusion.....	46
IV- Etude de sels de pyridiniums.....	47
IV-1 Introduction.....	47
IV-2 Résultats et discussions.....	50
IV-3 Conclusion.....	55
Bibliographie.....	56
CHAPITRE III :	
ETUDE DE LA TAUTOMERIE A L'ETAT SOLIDE.....	61
I-Introduction.....	62
II-Etude des composés 4-R-isochroman 1,3 diones.....	63
II-1 Introduction.....	63

II-2 Résultats et discussions.....	66
II-3 Conclusion.....	71
Bibliographie.....	72
CHAPITRE IV:	
ETUDE DE BENZOINES, DE DERIVES DE SELS DE PYRILIUM ET DE LA	
1-NITROPROPYL ISOBENZOFURAN-3-ONE.....	
I- Introduction.....	73
II- Etude de benzoïnes.....	74
II-1 Introduction.....	75
II-2 Résultats et discussions.....	75
II-3 Conclusion.....	77
III- Etude des sels de pyrilium et dérivés	84
III-1 Introduction.....	85
III- 2 Structure de la (Z)-N-t-butyl-3,6,6-triméthyl-2heptèncarboxamide, C ₁₄ H ₂₅ NO ₂	86
III-3 Etude des sels d'iminium issus de sels de pyriliums.....	91
IV- Etude de la 1-nitropropyl isobenzofuran-3-one.....	98
IV-1 Introduction	98
IV-2 Résultats et discussions.....	102
IV-3 Conclusion.....	105
Bibliographie.....	106
CONCLUSION	107
ANNEXE.....	110
Annexe I.....	111
Annexe II.....	126
Annexe III.....	136
Annexe IV.....	142

INTRODUCTION

Une partie importante des recherches en sciences de la matière vise à établir le lien entre les propriétés des atomes, leur disposition spatiale et leur mouvement dynamique d'une part, les propriétés macroscopiques et les transformations chimiques des matériaux d'autre part. Par diffraction des rayons X, il est possible d'observer la structure de la matière à l'échelle atomique. L'intérêt actuel de la cristallographie est justifié par le succès important de cette méthode. La radiocristallographie est devenue une technique d'investigation irremplaçable en physique du solide, en chimie, en minéralogie, en sciences des matériaux et en biologie comme le montrent les nombreux Prix Nobel** qui ont jalonné son développement.

Le mémoire que nous présentons est une contribution de la cristallographie à la résolution de problèmes structuraux soumis par nos collègues chimistes. Sa présentation, sous forme d'une succession de résultats, traduit l'esprit du nouveau diplôme d'habilitation consacré à l'évolution d'un travail de recherche. Les résultats que nous présentons ont pour la plupart fait l'objet de publications montrant ainsi leurs valeurs scientifiques innovantes. Il est composé de quatre chapitres et d'annexes dans lesquelles sont reportées, entre autre, les différentes publications associées à notre travail.

Le chapitre I est un bref rappel des principales méthodes de détermination des structures par radiocristallographie suivi par une description de la méthode utilisée.

Les chapitres II et III présentent les résultats de la résolution structurale de différentes familles de composés organiques présentant chacune un problème original. Le chapitre II, est relatif aux problèmes d'adaptation des molécules organiques aux fortes contraintes issues d'interactions intra et intermoléculaires; il comporte trois parties consacrées à trois types de molécules contraintes.

- La première partie est consacrée à l'étude d'une molécule conjuguée, la 2,2,5,5-tétraméthylhexan-3,4 dione monohydrazone, fortement contrainte par des groupements tertio-butyles. Cette étude par diffraction des rayons X avait pour objet d'explicitier la multiplicité des raies observées sur le spectre de RMN du carbone treize obtenu à l'état solide

- La deuxième partie est consacrée à l'étude de deux composés cyclohexéniques 4,5 di-substitués par deux groupements encombrants. Cette analyse a été effectuée afin de déterminer la conformation du cycle (sofa ou demi-chaise) et les positions relatives des deux substituants.

- Enfin, la dernière partie est consacrée à l'étude de la conformation de substituants isopropyles et méthyles vicinaux portés par un cycle pyridinium. L'objectif de ces déterminations structurales était d'identifier l'état d'engrenage de ces substituants afin d'explicitier les valeurs de leurs barrières de rotation.

Dans le chapitre III, nous avons étudié une série de 4-R-isochroman 1,3 diones substituées. Ces composés synthétisés par l'équipe du Professeur A. Saba de l'Université de Ouagadougou, ont la particularité de présenter un équilibre entre trois formes tautomères. Si le tautomère présent en phase liquide a pu être déterminé sans ambiguïté, une incertitude demeurait sur l'espèce présente à l'état solide. L'objectif de notre travail a donc été d'étudier la position de l'équilibre tautomérique à l'état solide.

Le chapitre IV est consacré à la détermination des structures de différentes molécules organiques dont la stéréochimie ne pouvait être déterminée aisément par d'autres méthodes spectroscopiques.

Nous avons ainsi analysé les structures :

- de trois benzoïnes synthétisées à Abidjan par le Professeur E. Degny,
- de dérivés de sels de pyriliums obtenus par l'équipe du Dr C. Uncuta de l'université de Bucarest
- d'une isobenzofuran-3-one obtenue par le Professeur A. Saba à Ouagadougou.

Ces différents chapitres sont suivis d'une conclusion.

** 1901 : Wilhelm C. R. " Découverte des rayons X "

** 1914 : Max V. L. " Diffraction des rayons X "

** 1915 : Bragg W. H. et Bragg W. L. " Détermination de la structure de nombreux cristaux " .

CHAPITRE I

LA DETERMINATION DE STRUCTURE : BASES THEORIQUES

I- GENERALITES

L'analyse des cristaux au moyen des rayons X fournit un outil de premier choix pour observer l'architecture de la matière condensée à l'échelle des atomes. En effet, par les techniques de diffraction des rayons X, le cristallographe peut accéder de manière irréfutable, à la structure tridimensionnelle de la molécule ce qui lui permet de :

- trouver les positions des atomes dans la maille ainsi que leur mode d'enchaînement ;
- préciser les caractéristiques stéréochimiques de la molécule (conformation et configuration ...) ;
- déterminer les valeurs des paramètres géométriques (longueurs de liaison et angles de valence, angles dièdres...), valeurs qui renseignent sur la nature des liaisons chimiques dans la molécule.
- établir les modes d'association des molécules (liaisons hydrogènes, interactions dipôle-dipôle...).

De ce fait, la cristallographie est la technique toute indiquée lorsque l'on veut étudier l'environnement immédiat des atomes constitutifs d'une molécule afin d'interpréter les propriétés physiques ou chimiques d'un produit.

Cette technique repose sur l'interprétation des images de diffraction par les cristaux. Dans un cristal, en effet, la matière est répartie de façon ordonnée. Les atomes sont groupés en motifs et le motif atomique se répète indéfiniment et périodiquement dans l'espace selon un réseau tripériodique. Cet arrangement permet de définir, d'une infinité de manières des plans réticulaires parallèles et équidistants. L'intensité réfléchiée par une famille de ces plans varie considérablement suivant la nature, le nombre et la disposition des atomes qui y sont répartis, c'est-à-dire en définitive selon la structure du cristal. A chaque famille de plans on associe la grandeur complexe $F(H)$ appelée facteur de structure d'expression :

$$F(H) = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi(\vec{H} \cdot \vec{r}_j)} \quad (1.1)$$

où $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ est un vecteur du réseau réciproque,

(h, k, l.) les indices de Miller; ils définissent les nœuds du réseau;

$(\bar{a}^*, \bar{b}^*, \bar{c}^*)$ la base du réseau réciproque,

f_j le facteur de diffusion du $j^{\text{ème}}$ atome,

$\bar{r}_j = x_j \bar{a} + y_j \bar{b} + z_j \bar{c}$ \bar{r}_j est un vecteur joignant l'origine de la maille au $j^{\text{ème}}$ atome de coordonnées x_j, y_j, z_j ,

$(\bar{a}, \bar{b}, \bar{c})$ la base de la maille élémentaire,

Si au lieu de caractériser les atomes par leur facteur de diffusion, on utilise la densité électronique $\rho(r)$ alors le facteur de structure s'écrit :

$$F(H) = \int_V \rho(r) e^{2i\pi(\bar{H} \cdot \bar{r})} dV \quad (1.2)$$

V = volume de la maille primitive

Par transformation de Fourier, on détermine la densité électronique

$$\rho(r) = \int_{V_H} F(H) e^{-2i\pi\bar{H} \cdot \bar{r}} dV_H \quad (1.3)$$

V_H = volume de la maille réciproque

L'objectif poursuivi dans toute détermination de structure cristalline par diffraction des rayons X étant de trouver une représentation précise de la densité électronique, la transformation de Fourier indiquée par la relation (1.3) suffit théoriquement pour atteindre ce résultat.

La difficulté pratique vient du fait que le facteur de structure est une grandeur complexe : $F(H) = |F(H)| e^{i\phi}$ et que l'expérience ne permet d'atteindre que le module $|F(H)|$. Aussi est-il impératif, avant tout passage : spectre de diffraction- structure cristalline, de résoudre préalablement le problème des phases.

De nombreuses méthodes ont été proposées à cet effet. Elles n'ont qu'un but : combler le déficit d'information sur les phases afin de fournir un modèle de densité électronique donnant des facteurs de structure calculés aussi voisins que possible de ceux déduits de l'expérience.

Au total, la détermination d'une structure cristalline et moléculaire⁽¹⁾, comportera deux grandes étapes :

- ✓ l'une expérimentale, destinée à la mesure des caractéristiques de la maille cristalline et à la collecte du spectre de diffraction ;
- ✓ l'autre, consacrée à la recherche d'un modèle de structure.

La première étape comporte trois volets .

- obtention d'un cristal de qualité et la détermination des caractéristique de la maille cristalline ;
- mesure des intensités diffractées ;
- passage des intensités diffractées aux facteurs de structure.

La seconde étape quant à elle, se subdivise en :

- recherche d'un modèle de structure satisfaisant ;
- affinement du modèle ;
- interprétation des résultats.

II – COLLECTE DES INTENSITES DIFFRACTEES

2-1 Choix du monocristal

Les cristaux servant aux mesures doivent être toujours de très bonne qualité afin que la mesure des intensités des réflexions donne les meilleures valeurs possibles. De ce fait, on les sélectionne en faisant un compromis entre les deux exigences suivantes ; ils doivent être assez :

- ✓ gros pour que les faibles intensités soient mesurables correctement ;
- ✓ petits pour que l'absorption soit négligeable ou tout au moins faible.

Dans la pratique, on les choisit, si possible, avec des formes bien régulières (les trois dimensions sont homogènes et comprises entre 0,2 et 0,3 mm).

La qualité des cristaux est enfin contrôlée au microscope polarisant : l'extinction doit être nette et homogène.

Il faut souligner que l'obtention de cristaux organiques de bonne qualité est encore sous la dépendance de procédés empiriques⁽²⁾ ; aucune règle ne peut être donnée a priori pour guider la cristallisation. Pour chaque espèce cristalline il faut rechercher les conditions techniques expérimentales les meilleures (matériel, température, solvant,

fusion⁽³⁾...) en ayant à l'esprit le fait que les variations de ces conditions opératoires peuvent entraîner un polymorphisme, notamment parmi les substances organiques⁽⁴⁾ et plus particulièrement les substances médicamenteuses⁽⁵⁾. D'où la nécessité de contrôler ces paramètres lors de la cristallisation.

2-2 La collecte des intensités

Le spectre de diffraction de l'ensemble de nos produits a été mesuré sur le diffractomètre automatique Enraf-Nonius du type Kappa CCD server du Laboratoire de Bio-organique Structural du centre de Saint Jérôme (Aix-Marseille III).

Le mode de fonctionnement de cette nouvelle génération de diffractomètre ainsi que les principales étapes d'une mesure sont résumés en **annexe 1**.

2-3 Réduction des intensités

La détermination des positions atomiques dans la maille cristalline s'appuie comme nous l'avons déjà souligné sur la connaissance des facteurs de structure des faisceaux diffractés. Les facteurs de structure observés sont extraits des intensités mesurées, mais les intensités pratiques, réellement observées sont modifiées par un certain nombre d'effets dont il faut tenir compte pour dégager les valeurs correctes des facteurs de structure. Il s'agit essentiellement des effets :

- géométriques : facteurs de Lorentz et de polarisation,
- physiques : imperfection du cristal, absorption, extinction etc.... Ces derniers effets sont en général plus difficiles à corriger, aussi essaie-t-on de les minimiser expérimentalement.

2-4 Facteurs d'agitation thermique et d'échelle

Dans un cristal, les atomes ne sont pas figés. Ils oscillent autour de leur position moyenne avec des amplitudes d'autant plus grandes que la température est plus élevée. Ce qui amène à définir le facteur de structure sous la forme :

$$F_H = \left[\sum_j f_j e^{i2\pi(\vec{H} \cdot \vec{r}_j)} \right] T \quad (2.1)$$

où T est un terme d'agitation thermique qui prend en compte le déplacement des atomes.

Lorsque les atomes vibrent de manière isotrope avec une même amplitude, le facteur de structure prend la forme :

$$F_H = F_H^0 e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (2.2)$$

- où :
- $F_H^0 = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi(\vec{H} \cdot \vec{r}_j)}$ désigne le facteur de structure d'une structure figée ,
 - B le facteur global de température,
 - θ l'angle de Bragg,
 - λ la longueur d'onde de la radiation utilisée.

Comme les conditions expérimentales évoluent en cours de mesure, il est impératif, de mettre les intensités mesurées à l'échelle. On prend cette donnée en compte en écrivant que l'intensité observée $I_o(H)$ est directement reliée aux facteurs de structure observés par la relation :

$$I_o(H) = K^2 \left| F_H^0 \right|^2 e^{-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} L_p \quad (2.3)$$

avec $L_p = \frac{1+\cos 2\theta}{2\sin 2\theta}$ comme facteur de polarisation

Le facteur d'échelle K est le même pour toutes les réflexions puisqu'il ne dépend que des conditions expérimentales.

Wilson⁽⁶⁾ (1942) a donné une méthode permettant de déterminer B et K. Il a en effet démontré que pour tout groupe de réflexions situé dans un étroit domaine (θ) où

$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ reste à peu près constant, on a :

$$\langle I_o(H) \rangle = K^2 \left\langle |F_H^o|^2 \right\rangle e^{-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (2.4)$$

où

$$\left\langle |F_H^o|^2 \right\rangle = \sum_{j=1}^N f_j^2$$

on en déduit la relation :

$$\frac{1}{2} \text{Log} \frac{\langle I_o \rangle}{\sum_j f_j^2} = \text{Log} K - B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (2.5)$$

En portant sur un graphe la courbe $\frac{1}{2} \text{Log} \frac{\langle I_o \rangle}{\sum_j f_j^2}$ en fonction de $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$, on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente permettent de déterminer les valeurs de K et de B.

III – RECHERCHE D'UN MODELE DE STRUCTURE

Comme nous l'avons signalé plus haut, une structure sera déterminée lorsque l'on connaîtra les signes ou les phases de tous les facteurs de structure. Par ailleurs, deux structures identiques donnant évidemment des facteurs de structure égaux, les facteurs calculés F_c à partir du modèle proposé et les facteurs observés F_o déduits des mesures seront très voisins. Le but à atteindre est donc de trouver un modèle donnant le meilleur accord possible entre $|F_o|$ et $|F_c|$. Pour y parvenir, plusieurs méthodes ont été proposées (la méthode de Patterson, les méthodes directes etc ...), parmi lesquelles nous avons utilisé les méthodes directes.

Mais avant de les aborder, rappelons sommairement les origines de ces méthodes, leurs potentialités, leurs limites afin d'exploiter judicieusement les programmes informatiques qui les traduisent.

3-1 Facteurs de structure unitaires et facteurs de structure normalisés.

Dans les calculs on utilise souvent, en lieu et place des F_H , les facteurs de structure unitaires U_H et les facteurs de structure normalisés E_H .

3-1-1 Facteur de structure unitaire

Il est défini par :

$$U_H = \frac{F_H}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad (3.1)$$

Dans cette expression, le facteur de diffusion atomique f_j contient implicitement le coefficient d'agitation thermique.

Pour $\vec{H} \cdot \vec{r}_j = 0$, le facteur de structure a sa valeur maximale : $F_{\max} = \sum_{j=1}^N f_j$,

U_H apparaît ainsi comme le rapport du facteur de structure à sa valeur maximale. Il en résulte que : $|U_H|^2 \leq 1$.

En posant :

$$n_j = \frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j},$$

U_H peut s'écrire :

$$U_H = \sum_j n_j e^{i2\pi(\vec{H} \cdot \vec{r}_j)}.$$

En rapprochant les deux expressions F_H et U_H , on s'aperçoit que n_j joue un rôle analogue à f_j .

n_j est appelé de ce fait facteur de diffusion unitaire et doit satisfaire à :

$$\sum_{j=1}^N n_j = 1$$

3-1-2 Facteur de structure normalisé

Il est défini par la relation :

$$E_H^2 = \frac{|F_H|^2}{\langle |F_H|^2 \rangle} = \frac{F_H^2}{\varepsilon \sum_{j=1}^N f_j^2} \quad (3.2)$$

ε poids statistique qui dépend de chaque groupe spatial et de chaque réflexion⁽⁷⁾.

3-2 Méthode de Patterson

La fonction de Patterson P est proportionnelle à un développement en série de Fourier dont les coefficients sont les intensités des faisceaux diffractés :

$$P = \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{H}} |F_{\mathbf{H}}|^2 e^{-2i\pi \bar{r}_L} \quad \text{où } \bar{r}_L \text{ est le vecteur qui repère l'atome lourd.}$$

L'intérêt de la fonction de Patterson réside dans le fait qu'elle se détermine à partir de $|F_{\mathbf{H}}|^2$ qui se calcule à partir de l'intensité diffractée $I_{\mathbf{H}}$, ce qui élimine le problème des phases. Dans ce cas, la résolution se fait en utilisant les positions des atomes lourds.

Le facteur de structure est donc :

$$F_{\mathbf{H}} = f_L e^{i2\pi(\bar{H} \cdot \bar{r}_L)} + \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi(\bar{H} \cdot \bar{r}_j)}$$

En général, elle est appliquée aux atomes lourds car son dépouillement est très laborieux. Pour l'utiliser dans le cas des composés organiques, il faut au préalable former avec le composé étudié un dérivé bromé ou chloré, s'il n'y a pas déjà ce type d'atomes dans la molécule. La hauteur d'un pic étant proportionnelle à $Z_i Z_j$ (produit des numéros atomiques des atomes impliqués), les pics correspondant aux vecteurs joignant deux atomes lourds de la maille seront plus importants que les autres. Il est en général facile de placer un atome lourd si :

$$Z_L^2 \approx \sum_{j=1}^{N-1} Z_j^2$$

La contribution de l'atome lourd étant prépondérante dans le facteur de structure, on réalise une synthèse de Fourier en donnant aux facteurs observés les signes de la contribution de l'atome lourd, cette synthèse doit en principe faire apparaître les autres atomes.

3-3 Méthodes directes

La méthode directe est l'approche la plus performante pour résoudre le problème des phases. De nombreux ouvrages et revues spécialisés de radiocristallographie en font abondamment état⁽⁸⁻¹⁰⁾. Aussi nous contenterons-nous d'en présenter les idées fondamentales ainsi que les formules les plus utilisées dans les applications pratiques.

Les principes qui ont servi de fil conducteur à l'élaboration de ces méthodes ont pour point de départ, deux considérations simples :

- les données expérimentales, c'est-à-dire les facteurs de structure $|F(H)|$ contiennent nécessairement les informations concernant les phases ;
- la fonction densité électronique $\rho(r)$ doit être partout positive et non superposable dans la maille cristalline.

A partir de ces données, la détermination des structures a pu être approchée par des voies purement mathématiques. On a su ainsi établir entre les facteurs de structure des relations nécessaires ou simplement probables. C'est la recherche des phases basée sur l'exploitation de ces relations qui a donné naissance aux méthodes directes. Parmi elles, il faut distinguer celles qui s'appuient sur les relations nécessaires d'inégalités entre les facteurs de structure, de celles qui font appel à des relations entre phases qui n'ont qu'un certain degré de probabilité.

3-3-1 Inégalités de Harker et Kasper⁽¹¹⁾

A partir de l'inégalité de Cauchy-Schwarz, Harker et Kasper (1948) établissent entre les facteurs de structure, des relations susceptibles de conduire à la détermination des phases de ces facteurs.

Dans le cas d'une structure centrée, ils démontrent que :

$$|U_H|^2 \leq \frac{1}{2} (1 + U_{2H}) \quad (3.3)$$

Cette inégalité permet de déterminer le signe de U_{2H} . En effet si $|U_{1H}|$ et $|U_{2H}|$ sont tous deux grands, U_{2H} ne peut être que positif.

Le handicap de cette approche, c'est que l'inégalité précédente ne donne les signes des facteurs de structure avec certitude que si la structure à résoudre comporte un assez grand nombre de facteurs de structure unitaires de valeurs élevées ; ce qui n'est pas le cas dans la pratique. Son utilisation ne peut donc permettre de déterminer qu'un nombre très restreint de signes. Mais cette relation est importante car elle constitue l'élément qui a déclenché la recherche de solutions plus performantes.

3-3-2 Relation de Sayre

C'est à Sayre⁽¹²⁾ que l'on doit le développement des méthodes directes telles qu'utilisées jusqu'à nos jours. Le point de départ de sa théorie, repose sur les postulats suivants qu'il a énoncés :

- la densité électronique est nulle partout sauf aux endroits où se trouvent les atomes.
- les densités électroniques ne se superposent pas.
- tous les atomes sont égaux, ce qui entraîne la même représentation mathématique.

S'appuyant sur ces données Sayre montre que :

- la fonction densité électronique $\rho(r)$ et son carré ne diffèrent que par un facteur relatif à la forme des pics de cette fonction, $\rho = \frac{1}{G_H} \rho^2$
- la densité électronique étant une transformée de Fourier des facteurs de structure, son carré est représentée par une self-convolution de la densité.

Ces considérations l'amènent à établir la relation suivante :

$$F_H = \frac{1}{G_H V} \sum_{H'} F_{H'} \cdot F_{H-H'} \quad (3.4)$$

où G_H est une fonction appropriée pour tenir compte du changement de forme des pics atomiques entre F_H et F_H^2 .

En remplaçant les facteurs de structure F_H , par les facteurs de structure normalisés E_H , la relation (3.4) devient :

$$E_H = \sum_H E_{H'} \cdot E_{H-H'} \quad (3.5)$$

La relation (3.5) est l'équation de Sayre ; elle est à la base de la théorie sur les Méthodes Directes. Elle est rigoureusement vérifiée pour des valeurs de facteurs de structure normalisés grands. On montre en particulier que, lorsque la valeur absolue du produit $E_{H'} \cdot E_{H-H'}$ est grande, la phase correspondante n'est pas loin de celle cherchée ⁽¹³⁾.

□ Structure centrosymétrique

Pour une structure centrosymétrique, les facteurs de structure sont réels. Comme les phases sont 0 ou π , les valeurs de E_H ont, soit le signe + soit le signe - .

L'équation de Sayre peut s'interpréter dans ce cas de la manière suivante : pour les réflexions avec les $|E_H|$ suffisamment grands, il est vraisemblable que dans la sommation indiquée dans le deuxième membre de (3.5) il y ait plus de termes $E_{H'} \cdot E_{H-H'}$ ayant le signe de E_H que de termes de signes opposés. Ce que l'on peut traduire par :

$$S_H \approx S_{H'} \cdot S_{H-H'} \quad (3.6)$$

ou, ce qui revient au même :

$$S_H \cdot S_{H'} \cdot S_{H-H'} \approx 1 \quad (3.7)$$

S_H signifiant signe de E_H , tandis que le symbole \approx signifie probablement égal.

Puisque $S_H = S_{-H}$ (la structure étant centrosymétrique), on peut poser :

$$-H = H_1, \quad H' = H_2 \text{ et } H-H' = H_3$$

On Obtient alors la relation

$$H_1 + H_2 + H_3 = 0 \quad (3.8)$$

Qui permet de réécrire alors les relations (3.6) et (3.7) sous la forme :

$$S_{H_1} \approx S_{H_2} \cdot S_{H_3} \quad (3.9)$$

$$S_{H_1} \cdot S_{H_2} \cdot S_{H_3} \approx 1 \quad (3.10)$$

La relation (3.6) est appelée relation Σ_2 .⁽¹⁴⁾

Si les facteurs de structures normalisés sont grands, la relation Σ_2 est d'autant plus probable que la valeur du triple produit $E_{H_1} \cdot E_{H_2} \cdot E_{H_3}$ est élevée.

Cochran et Woolfson⁽¹⁵⁾ (1955) ont montré que la probabilité P_+ associée à Σ_2 peut être exprimée par :

$$P_+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{tgh} \frac{\sigma_3}{(\sigma_2)^{3/2}} \left| E_{H_1} \cdot E_{H_2} \cdot E_{H_3} \right| \quad (3.11)$$

$$\text{Avec : } \sigma_n = \sum_{j=1}^N Z_j^n$$

Z_j le numéro atomique du $j^{\text{ième}}$ atome

Ainsi, lorsque l'on a trois réflexions reliées par Σ_2 , la connaissance des signes de deux d'entre elles permet déduire celui de la troisième avec une probabilité exprimée par P_+ .

□ Pour les structures non centrées

En explicitant les phases dans l'équation de Sayre et en prenant le rapport des parties réelle et imaginaire, on obtient la relation, connue sous le nom de la formule de la tangente:

$$\operatorname{tg} \phi_H = \frac{\sum_{H'} (E_{H'} \cdot E_{H-H'}) \sin(\phi_{H'} + \phi_{H-H'})}{\sum_{H'} (E_{H'} \cdot E_{H-H'}) \cos(\phi_{H'} + \phi_{H-H'})} \quad (3.12)$$

Si on ne considère qu'un seul terme de la somme, on obtient :

$$\operatorname{tg} \phi_H = \operatorname{tg}(\phi_{H'} + \phi_{H-H'})$$

La relation Σ_2 prend alors la forme :

$$\phi_H \approx \phi_{H'} + \phi_{H-H'} \quad (3.13)$$

A partir de la relation de Sayre $E_H = \sum_{H'} E_{H'} \cdot E_{H-H'}$, on a :

$$\phi_H = \text{phase de } \sum_{H'} E_{H'} \cdot E_{H-H'}$$

Ce qui conduit à la relation Σ_2 . A chaque relation Σ_2 est associé une probabilité :

$$K_{H,H'} = 2\sigma_3\sigma_2^{-3/2} \left| E_H \cdot E_{H'} \cdot E_{H-H'} \right|$$

3-4 Méthodes d'addition symbolique

Au début du processus, on choisit :

- les phases fixant l'origine et éventuellement l'énantiomorphe pour l'addition symbolique non centrosymétrique
- éventuellement les phases déterminées par Σ_1
- les phases symboliques qu'on choisit parmi les réflexions entrant dans le maximum de relation Σ_2

Parmi les sommes que Hauptman et Karle⁽¹⁴⁾ ont proposé, se trouve la relation Σ_1 qui elle aussi, donne les signes des facteurs de structure normalisés. Elle dépend du groupe d'espace. Dans le cas d'une structure centrosymétrique appartenant au groupe P_{-1} , nous avons :

$$S(E_{2H}) \approx S(E_H^2 - 1)$$

3-4-1- Recherche de solution unique :

a) Structures centrosymétriques.

L'objectif poursuivi ici est de générer le plus grand nombre de signes possibles à partir d'un nombre très restreint de signes connus soit par les inégalités de Harker et Kasper, soit grâce au choix de l'origine et de signes inconnus auxquels on attribue des symboles.

Pour mettre en œuvre cette méthode, Karle et Karle⁽¹⁶⁾ (1966) qui ont développé ce procédé, proposent les règles suivantes :

- établir une liste des valeurs de E les plus importantes ($|E| > 1,5$) en les rangeant par groupe de parité de hkl (ppp, ppi, pii... avec p = pair; i = impair)

- choisir les signes qui fixent l'origine ; les attribuer de préférence à des E ayant des valeurs élevées et entrant dans de nombreuses relations Σ_2 . Le choix de l'origine des coordonnées fixe arbitrairement au plus trois signes.
- établir de nouveaux signes par la relation Σ_2 . Seuls seront acceptés les signes dont la probabilité a une valeur élevée ($P_+ \geq 0,97$)
- poursuivre en introduisant des signes symboliques (six au plus)
- résoudre les relations entre symboles et signes.

b)- Structures non centrosymétriques

Le processus qui vient d'être décrit s'applique aussi aux structures non centrosymétriques. Dans ce cas, les nouvelles phases sont générées en appliquant la formule de la tangente.

3-4-2- Les méthodes à solutions multiples

a) Structures centrosymétriques

Dans le processus de l'addition symbolique, il arrive quelquefois, qu'il soit impossible d'attribuer un signe hautement probable à un ou deux symboles : mieux on rencontre souvent un grand nombre d'ensemble de signes de départ qui sont compatibles avec la relation Σ_2 . Ainsi l'ensemble des signes physiquement corrects est noyé parmi eux. La sélection ne peut se faire que par l'emploi des probabilités. Germain et Woolfson⁽¹⁷⁾ (1970) suggèrent d'envisager dans ce cas plusieurs ensembles de solutions dans lesquels sera accepté un certain degré d'erreur c'est-à-dire que l'on admettra qu'un ou deux signes soient faux. On obtient ainsi une multiplicité de solutions qui seront au bout du compte classées d'après des indices de plausibilité, dont les plus simples sont :

$$M_1 = \sum_H \sum_{H'} S(H)S(H')S(H-H')$$

$$M_2 = \sum_H \sum_{H'} |E(H).E(H').E(H-H')|S(H)S(H')S(H-H')$$

$$M_3 = \sum_H \sum_{H'} P_{HH'} S(H)S(H')S(H-H')$$

$$\text{avec } P_{HH'} = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{tgh} \left(\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} \right) E_H E_{H'} E_{H-H'} \right]$$

Ces indices doivent prendre en principe, la plus haute valeur pour le meilleur ensemble. La solution se trouve en général parmi les ensembles dont les indices de plausibilité appelés aussi « figures de mérite » prennent la valeur la plus grande.

b) Structure non centrosymétrique.

Germain et Woolfson⁽¹⁷⁾ ont étendu la méthode de la multiresolution au cas des structures non centrosymétriques. L'approche qu'ils proposent est basée sur l'hypothèse suivante confirmée par la suite par expérience : si une phase donnée est à 45° de sa valeur, elle peut servir de point de départ et fournir de nouvelles informations. En supplément des phases choisies définissant l'origine, plusieurs permutations de phases sont testées pour quelques réflexions choisies parmi celles qui interviennent plusieurs fois dans un triple produit de valeur élevée. On peut choisir comme phases de départ :

$$\begin{array}{l} 45^\circ \quad 135^\circ \quad (\text{pour définir l'énantiomorphe}) \\ -135^\circ \quad -45^\circ \quad 45^\circ \quad 135^\circ \quad (\text{possibilités pour la 2}^{\text{ème}} \text{ réflexion}) \end{array}$$

Ces phases conduisent à 32 permutations. Pour chaque ensemble de départ, des phases supplémentaires sont générées, à l'aide des relations Σ_2 et à partir des triples produits élevés. Ces phases sont ensuite affinées avec la formule de la tangente avec une pondération appropriée (Germain et Woolfson 1971)⁽¹⁸⁾

$$\operatorname{tg} \phi(H) = \frac{\sum_{H'} W_{H'} W_{H-H'} K_{HH'} \sin(\phi_{H'} + \phi_{H-H'})}{\sum_{H'} W_{H'} W_{H-H'} K_{HH'} \cos(\phi_{H'} + \phi_{H-H'})} = \frac{T_H}{B_H}$$

$$\text{Avec } W_H = \min[0.2\alpha_H, 1.0]$$

$$\alpha_H^2 = (T_H^2 + B_H^2) \quad \text{et} \quad K_{H,H'} = 2\sigma_3\sigma_2^{-3/2} \left| E_H \cdot E_{H'} \cdot E_{H-H'} \right|$$

On obtient ainsi 32 ensembles de départ possibles.

Les différentes étapes de ces calculs sont exploitées dans divers programmes informatiques dont le plus connu et le plus répandu est le MULTAN (Multiple Tangent Formula Méthod) de Germain, Main et Woolfson⁽¹⁹⁾.

Celui que nous avons utilisé pour la recherche des structures de nos composés, est intégré à un ensemble de programmes : le MAXUS⁽²⁰⁾ qui permet non seulement la recherche d'un modèle, mais aussi et surtout l'affinement des structures.

IV- AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Les méthodes directes permettent de déterminer la structure moléculaire et cristalline du composé à étudier. Cette structure bien que correcte est au départ peu précise. Les positions atomiques ainsi déterminées ont besoin d'être affinées c'est-à-dire d'être ajustées afin d'obtenir un accord optimal avec les grandeurs mesurées. Si l'on connaît toutes les coordonnées atomiques, le facteur d'échelle K et le facteur global de température B, il est possible de calculer théoriquement la valeur des facteurs de structure $|F_c(H)|$ et vérifier si ces valeurs sont proches de celles observées $|F_o(H)|$.

Le critère de comparaison est le facteur de reliabilité R exprimé par rapport :

$$R = \frac{\sum_H \left| |k F_o(H)| - |F_c(H)| \right|}{\sum_H |k F_o(H)|}$$

Mais R ne donne qu'une indication sur la valeur de la déviation moyenne entre l'hypothèse et la structure vraie. Son emploi ne permet pas d'affirmer l'unicité de l'hypothèse. Aussi utilise-t-on dans la pratique, le facteur de reliabilité pondéré qui permet de réduire l'effet des erreurs systématiques sur les calculs. Ce faisant, il permet de façon plus sûre d'avoir un meilleur accord entre les facteurs de structure calculés et observés. Le facteur de reliabilité pondéré ou déviation standard normalisée est donné par l'expression⁽²⁰⁾ :

$$R = \left[\frac{\sum_{H} w(H) \left| kF_o(H) \right|^2 - \left| F_c(H) \right|^2}{\sum_{H} w(H) \left| kF_o(H) \right|^2} \right]^{1/2}$$

$w(H)$ est une pondération. Plusieurs schémas sont proposés dans la littérature ⁽²¹⁻²²⁾.

Si l'étude de la variance montre que la valeur moyenne de $w(H) \left[kF_o(H) - F_c(H) \right]^2$ est indépendante de la grandeur $kF_o(H)$ et de $\sin\theta$, ce qui implique l'absence d'erreurs systématiques, $w(H)$ est pris égal à 1.

Il est à noter que ce système de pondération est délicat à employer. En effet, il est fonction de $kF_o(H)$ qui évolue en cours d'affinement.

Cette amélioration des paramètres de position et d'agitation thermique des atomes se fait principalement soit par Fourier différence soit par moindres carrés. L'affinement d'une structure n'apportera plus d'amélioration lorsque les variations des paramètres atomiques et d'agitation thermique deviennent nettement inférieures à leurs écarts types.

4-1 Méthode d'affinement par Fourier différence.

Cette méthode utilise une synthèse de Fourier de la densité électronique qui s'exprime par ⁽²³⁾ :

$$\Delta\rho = \frac{1}{V} \sum_H \left[kF_o(H) - F_c(H) \right] e^{-2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}}$$

$\Delta\rho$ représente la différence entre les densités électroniques observée et calculée. Elle tend à être positive dans les régions où le modèle place insuffisamment d'électrons et négative là où la densité du modèle est trop élevée. Il est donc possible d'ajuster les positions des atomes de façon à rendre la carte de Fourier-différence sensiblement nulle partout. Ce mode d'affinement donne donc une mesure directe des erreurs entre le modèle utilisé et la vraie structure. Mais elle

est longue, c'est pourquoi on ne l'utilise actuellement que pour placer des atomes d'hydrogènes dans les molécules organiques.

4-2 Méthode d'affinement par moindres carrés

Elle consiste à modifier les paramètres atomiques (coordonnées atomiques, facteurs de température, facteur d'échelle) de façon à minimiser la somme ⁽²⁴⁾ :

$$\sum_H w(H) \left[\left| F_o(H) \right| - \frac{1}{K} \left| F_c(H) \right| \right]^2$$

Comme précédemment $w(H)$ désigne le poids que l'on attribue à l'observation $F_o(H)$.

Deux schémas de pondération sont couramment utilisés :

- Schéma de Hughes⁽²¹⁾ (1941) :
 - $W(H) =$ constante pour les facteurs de structure faibles
 - w proportionnel à $\frac{1}{F_o^2(H)}$ pour les facteurs de valeurs élevées
- Schéma de Cruickshank ⁽²²⁾

$$w(H) = \frac{1}{(a + b F_o(H) + c F_o^2(H))}$$

où a , b , c désignent des constantes.

La méthode des moindres carrés est une méthode itérative et plusieurs cycles d'affinement sont nécessaires.

Bibliographie

- 1- Cochran W., Acta Crist. **1951**, 4,408-411
- 2- Samoc M. Williams D.F., Prog. Crystal Growth Charact., **1981**, 4,149-172
- 3- Renaud M., Fourmer R. , Bull. Soc. Franc. Miné. Crist., **1966**, 89,243-245
- 4- a) Mc Crone W., Physics et Chemistry of organic solid state, II, Interscience :
New York, **1965**
b) Buerger M., Trans. Amer. Crystallog. Asso. **1971**, 7,1-3
- 5- Bouche R., Draget-Brughmans M. , J. Pharm. Belg., **1977**, 32,(1) 23-51
- 6- Wilson A. J. C., Nature(1948) 150, 152
- 7- Karle J., Hauptman H., Acta Crist. **1956**, 9,635
- 8- Stout G. H. , Jensen L. H., X-ray Structure Determination , New York,**1965**,
p315
- 9- Buerger M.J., X-Ray Crystallography, New York,**1966**
- 10- Woolfson M. M.,Direct Methods in Crystallography, **1961**, Oxford-
Carenton. Press
- 11- Harker D., Kasper J.S., Acta Crist **1948**,1,70
- 12- Sayre A. Acta Crist. **1952**, 5,60
- 13- Dunitz J.D. "X-Ray Analysis and structure of organic molecules." **1979**, Cornell
University Press
- 14- Karle J., Hauptman H., Solution of the phase problem: the letter shop **1953**
- 15- Cochran W., Woolfson M. M. Acta Crist. **1955**, 8,1
Cochran W., Acta Crist. **1955**, 8,473
- 16- Karle J. Karle I.L., Acta Crist. **1966**, 21,849
- 17- Germain G., Woolfson. M.M., X-ray crystallography **1970** Cambridge Univ.
Press.
- 18- Main P., Lessinger L., Woolfson. M. .M., Germain G., Declercq J.P. Acta Crist.
1971, A27,368
- 19- Mackay, S., Gilmore, C. J.,Edwards, C., Stewart, N. & Shankland, K.
1998. Maxus Computer Program for the Solution and Refinement of
Crystal Structures. Nonius, The Netherlands, MacScience, Japan & The
University of Glasgow.

- 20-a) Woolfson M. M, Doing Without Symbols -MULTAN Cristallography Computing techniques 1976, p84
- b) Main P.,Lessinger L., Woolfson. M.M.,Germain G., Declercq J.P. MULTAN77. A System of computer Programs for Automatic Solution of crystal Structures From X-Ray Diffraction Data. 1977, Univ. Of York,England, and Louvain,Belgium
- 21-Hugues E.W. J. Am. Chem. Soc. 1941, 63,1737
- 22-Cruickshank D.W.J. , Robertson A.P., Acta Crist. 1953, 6,698
- 23- Woolfson . M.M. Acta Crist. 1977, A33,219
- 24-Hamilton W.C. Statistic in Physical Science, 1964, Robald Press, New York; Acta Crist. 1965,18,502

CHAPITRE II

ADAPTATION AUX FORTES INTERACTIONS

I- Introduction

La première partie de notre travail est relative aux problèmes d'adaptation des molécules aux fortes interactions intramoléculaires.

L'étude des molécules contraintes a été abordée dès 1885 avec l'évocation du problème des tensions de cycles; dès 1956, les effets stériques ont fait l'objet d'une analyse exhaustive par Newman⁽¹⁾. Le sujet est toujours d'actualité car les chimistes organiciens continuent de synthétiser de nouveaux squelettes, mettant en évidence des données structurales originales. La majorité des molécules étudiées dans ce chapitre appartiennent à cette dernière catégorie.

L'objectif premier de notre travail est de comprendre comment ces molécules assument une très forte interaction stérique résultant de la proximité de plusieurs substituants.

Les composés étudiés ont été synthétisés par J. P. Aycard à Marseille (composé I, II et III) et par l'équipe de C. Uncuta à Bucarest (composés IV, Vet VI).

II– Etude d'un système conjugué contraint :

cas de la *2,2,5,5- tétraméthyl hexa- 3,4 dione monohydrzone.*

Nous avons étudié l'hétérogénéité conformationnelle de ce composé à l'état solide par RMN et par diffraction des rayons X. Ce travail a fait l'objet d'une publication acceptée au Journal of Chemical Crystallography. Les données cristallographiques sont regroupées dans le tableau 1 et les données complémentaires dans l'**annexe II₁**.

II-1 Introduction

Dans les molécules organiques, les fortes interactions stériques avec les groupements tertio-butyles induisent des déviations importantes par rapport aux géométries normales. En particulier, les conformations des molécules contraintes sont très éloignées des formes standards. Par exemple, dans le tertio-butylméthane⁽²⁾ et dans les composés semblables⁽³⁾, les modifications structurales sont telles que chaque groupement tertio butyle se trouve dans une conformation correspondant à un état de transition entre deux conformations décalées. La conformation croisée du cis-1,2-di-tertio-butylcyclohexane est plus stable que la conformation chaise⁽⁴⁾. Des comportements similaires ont été observés dans le 2-tert-butyl cyclohexanol⁽⁵⁾, le cyclohexène⁽⁶⁾ et dans les dérivés des cyclohexanones⁽⁷⁾. Pour les systèmes conjugués comme les 1,3-butadiènes ou les α -dicétones, les interactions entre les substituants encombrants conduisent à une moindre planéité du système conjugué. Ainsi, les expériences de diffraction électronique sur le 2-tertio-butyl-1,3-butadiène et le 2,3-di-tertio-butyl-1,3 butadiène⁽⁸⁾ montrent que le composé mono substitué possède une orientation gauche des doubles liaisons conjuguées alors que dans le composé disubstitué elles sont presque perpendiculaires.

Un grand nombre de solides organiques présentent un polymorphisme conformationnel. Ces polymorphes conformationnels diffèrent dans le cristal par leurs conformations. Puisque les différences conformationnelles proviennent de variations des distances intramoléculaires et des structures électroniques locales, la RMN est une méthode idéale et sensible pouvant donner des informations complémentaires à celles

qui sont obtenues par des techniques structurales telles que la diffraction des rayons X. Dans ce travail, nous présentons les résultats obtenus par diffraction des rayons X et par RMN du ^{13}C à l'état solide, combinés à une étude théorique, des contraintes conformationnelles du *2,2,2,5-tétraméthyl hexa-3,4dione mono hydrazone* **1**. Cette étude a été effectuée afin de comprendre l'origine de ce polymorphisme conformationnel.

II-2 Résultats et discussion

II-2-a Etude cristallographique

La structure cristalline du composé **I** comporte deux molécules **1A** et **1B** indépendantes dans l'unité asymétrique. Les structures moléculaires de ces deux espèces, sont données dans la figure 1. Les deux structures **1A** et **1B** sont caractérisées par la non planéité des systèmes conjugués autour de la liaison $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$. Les angles dièdres N12-C4-C3-O11 (**1A**) et N25-C17-C16-O24 (**1B**) qui sont respectivement de $101.1(2)^\circ$ et $-93.4(2)^\circ$ indiquent qu'il s'agit de deux conformères quasi énantiomères. La distance entre les groupements tertio-butyles encombrants est caractérisée par les valeurs des angles dièdres C2C3C4C5 et C15C16C17C18 qui sont de $108.7(2)^\circ$ et $-102.8(2)^\circ$. Pour les deux conformères, les distances et les angles de liaisons sont similaires aux valeurs standards. Les résultats des mesures sont reportés dans les tableaux 1, 2 et en **annexe II**.

	Composé I: C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O
Dimensions(mm ³) :	0.7x0.3x0.2
Forme:	prisme
Couleur:	incolore
Groupe de symétrie:	triclinique
Groupe d'espace	P -1
Masse molaire :	184.28 g.mol ⁻¹
Nombre de molécules dans la maille :	Z = 4
Paramètres de la maille :	
a =	10.106(1)Å
b =	11.698(1) Å
c =	12.313(1) Å
α =	62.1(1)°
β =	70.5(1)°
γ =	66.0(1)°
Volume de la maille : V =	1157.0(3) Å ³
Densité calculée : Dc =	1.06 g/cm ³
λ =	0.71073 Å
Coef. d'abs. : μ (MoKα) =	0.69 cm ⁻¹
F(000) =	408e
Facteur de réliabilité : R =	0.058
Nombre de réflexions mesurées :	7318
Nombre de réflexions uniques :	4230
Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement :	2551 [Iobs>3σ]
Nombre de variable :	235

Composé I= 2,2,2,5- tétraméthyl hexa-3,4 dione monohydrzone

Tableau I Données cristallographiques à T= 212K

Atomes	x/a	y/b	z/c	U(iso)
Conformère 1A				
C(1)	1.2677(2)	-0.5161(2)	-0.3336(1)	0.0658(9)
C(2)	1.2142(1)	-0.4716(1)	-0.2231(1)	0.0460(7)
C(3)	1.2526(1)	-0.3402(1)	-0.2679(1)	0.0377(7)
C(4)	1.3564(1)	-0.3316(1)	-0.2083(1)	0.0371(7)
C(5)	1.5097(1)	-0.3228(1)	-0.2820(1)	0.0456(7)
C(6)	1.6120(2)	-0.3631(2)	-0.1952(2)	0.0667(9)
C(7)	1.5744(2)	-0.4156(2)	-0.3543(2)	0.069(1)
C(8)	1.4950(2)	-0.1762(2)	-0.3756(1)	0.0623(9)
C(9)	1.2841(2)	-0.5857(1)	-0.1115(1)	0.0579(8)
C(10)	1.0461(2)	-0.4385(2)	-0.1895(2)	0.0663(9)
O(11)	1.1991(1)	-0.23889(9)	-0.35251(8)	0.0529(5)
N(12)	1.3147(1)	-0.3180(1)	-0.10385(9)	0.0434(6)
N(13)	1.1695(1)	-0.3176(1)	-0.0421(1)	0.0524(7)
Conformère 1B				
C(14)	0.5912(2)	-0.0077(2)	-0.1625(2)	0.082(1)
C(15)	0.7155(1)	0.0474(1)	-0.2584(1)	0.0443(7)
C(16)	0.8294(1)	0.0254(1)	-0.1893(1)	0.0452(8)
C(17)	0.8704(1)	0.1443(1)	-0.2031(1)	0.0451(7)
C(18)	1.0145(2)	0.1714(2)	-0.2859(1)	0.0541(8)
C(19)	1.1307(2)	0.1015(2)	-0.2044(2)	0.090(1)
C(20)	1.0638(2)	0.1177(2)	-0.3894(2)	0.084(1)
C(21)	0.9923(2)	0.3235(2)	-0.3467(2)	0.077(1)
C(22)	0.7896(2)	-0.0306(2)	-0.3447(1)	0.0653(9)
C(23)	0.6513(2)	0.1979(2)	-0.3355(1)	0.067(1)
O(24)	0.8874(1)	-0.0893(1)	-0.1197(1)	0.0696(7)
N(25)	0.7951(1)	0.2124(1)	-0.1359(1)	0.0511(7)
N(26)	0.6648(1)	0.1846(1)	-0.0566(1)	0.0596(7)

Tableau 2: coordonnées et paramètres des déplacements moyens (\AA^2)

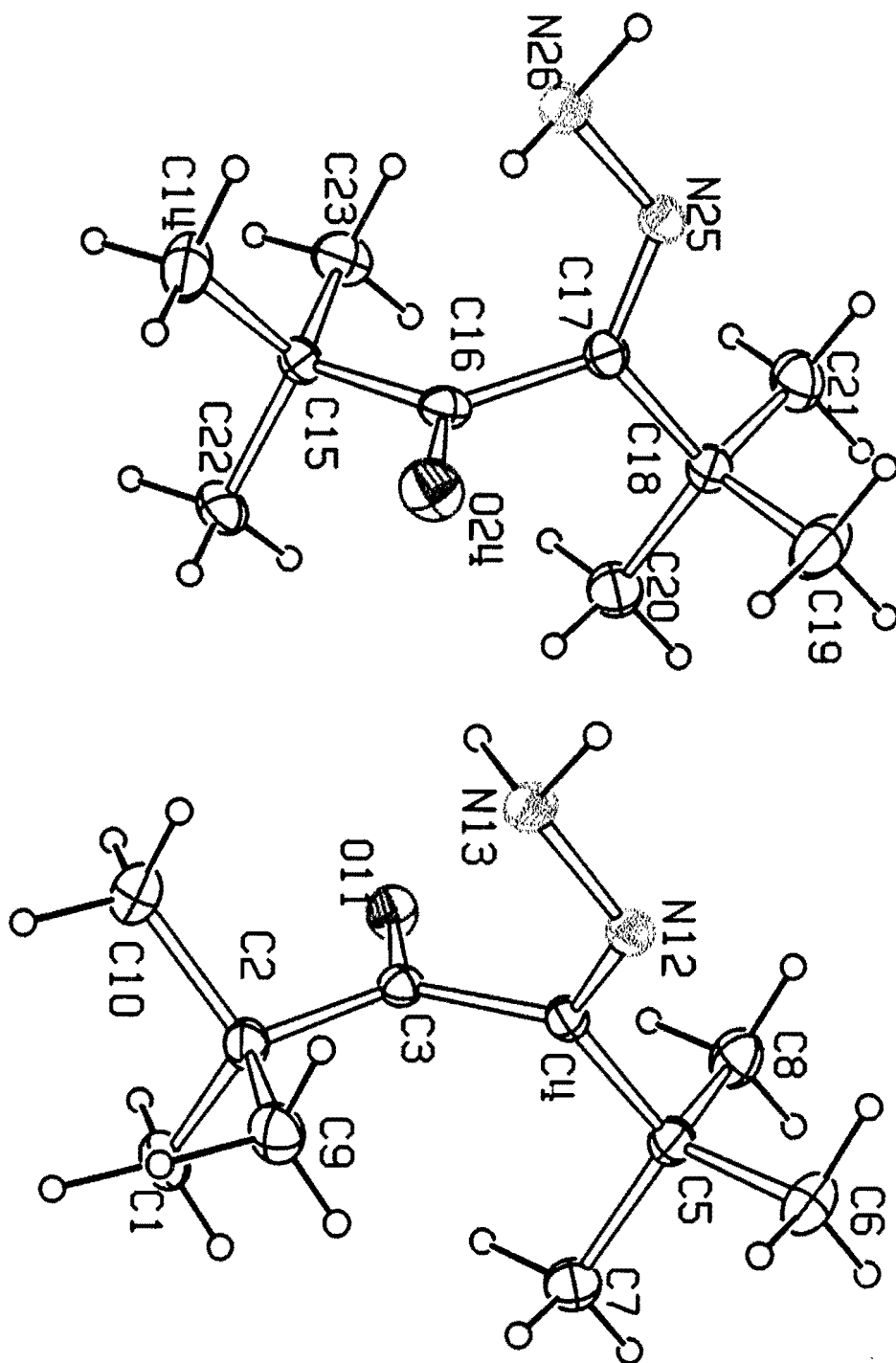


Figure 1: OrtepII⁽¹²⁾ vue générale des conformères 1A et 1B

II-2-b Calculs AM1

Pour comprendre l'existence de ces deux conformères dans le cristal, deux types de calculs ont été développés en utilisant la méthode semi-empirique AM1 du programme AMPAC⁽¹³⁾. Premièrement, nous avons effectué un calcul de l'énergie potentielle pour la rotation autour de la simple liaison central de N=C-C=O dans le but de déterminer les structures moléculaires des conformères possibles. Les énergies relatives ont été calculées pour différentes valeurs de l'angle dièdre $\phi(\text{NCCO})$ par variation de 20°. Deux minima d'énergies ont été trouvés avec des valeurs de l'énergie potentielle de $-138.07 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $-141.41 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour $\phi_1 = 101.5^\circ$ et $\phi_1 = -90.2^\circ$ respectivement. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X. La différence d'énergie entre les deux conformères est de 3.34 kJ.mol^{-1} ce qui est très faible au niveau théorique. La barrière de rotation autour de la simple liaison est d'environ 46 kJ.mol^{-1} , soit 25 kJ.mol^{-1} de plus que celles observées dans les systèmes conjugués 1,3 non contraints⁽¹⁴⁾.

De plus, les barrières de rotation des deux groupements tertio-butyles ont été calculées pour évaluer l'effet des interactions intramoléculaires. Pour cela, nous fixons ϕ_2 et ϕ_3 (angles dièdres CCCC dans le tertio-butyle) entre 0° et 360° et optimisons tous les autres paramètres pour les deux conformations stables. Pour les conformations **1A** et **1B** la barrière de rotation est respectivement de 9.61 kJ.mol^{-1} et 5.02 kJ.mol^{-1} pour ϕ_2 et ϕ_3 . Les résultats sont reportés dans le tableau 3.

Angle(°)	1A		1B	
	calculé	experimental	calculé	experimental
ϕ_1	101.5	101.1	-90.2	-93.4
ϕ_2	-31.4	-39.5	5.9	26.7
ϕ_3	0.2	2.8	10.7	-1.4

$\phi(\text{conf1A}, \text{conf1B})$: ϕ_1 (N12C4C3O11, N25C17C16O24); ϕ_2 (C7C5C4C3, C20C18C17C16); ϕ_3 (C9C2C3C4, C23C15C16C17).

Tableau 3 : Angles dièdres expérimentaux et calculés des conformères **1A** et **1B**

II-2-c Etude en RMN du ^{13}C

Le spectre RMN du ^{13}C obtenu, dans une solution de CD_2Cl_2 , contient six pics facilement identifiables en utilisant les données de la littérature pour les di-tertio-butyl cétone ⁽¹⁴⁾ ($\delta_{\text{CH}_3}=25$, $\delta_{\text{C}_{\text{quater.}}}=43.9$, $\delta_{\text{C=O}}=217$ ppm) et di t-butyl hydrazone⁽¹⁵⁾ ($\delta_{\text{CH}_3}=30$, $\delta_{\text{C}_{\text{quater.}}}=40.9$, $\delta_{\text{C=N}}=159$ ppm). Pour essayer d'observer la décoalescence des signaux, la température du composé en solution a été abaissée à -90°C . A cette température nous observons un précipité, sans aucune autre modification dans le reste du spectre si ce n'est l'élargissement des raies spectrales dû à l'accroissement de la viscosité de la solution à basse température. Ce résultat indique qu'en solution la barrière de rotation est plus faible que celle obtenue par les calculs précédents (cf. tableau 4).

	Solution		Solide	
	298	273	273	173
T(en K)	298	273	273	173
tButyl (C=O) C métyl	27.27	27.9	27.2	27.5*
tButyl (C=O) C quaternaire	43.34	43.3		42.8
tButyl (C=N) C métyl	29.76	30.4	29.9	29.3
tButyl (C=N) C quaternaire	36.52	36.9		36.7
tButyl (C=N) C=O	220.64		221.8 220.5	221.9 220.2
tButyl (C=N) C=N	162.73		162.9	161.9 162.5

Tableau 4 : Déplacement chimique du ^{13}C en Solution et dans le solide (en ppm)

La figure 2 montre le spectre de la RMN CPMAS du ^{13}C obtenu à 273K et 173K. A haute température, nous observons 10 raies de résonance correspondant aux deux conformères **1A** et **1B** présents dans le cristal. Seuls les carbones quaternaires des groupements t-butyle du carbonyle et de l'imine ($\text{C}=\text{N}$ -) apparaissent sous forme de singulets. A -100°C , nous observons un dédoublement du pic du carbone du groupement $\text{C}=\text{N}$ et 11 signaux sont observés. Les valeurs des déplacements chimiques en solution et à l'état solide à 273 K et à 173 K sont reportées dans le tableau 4. A l'état solide à 273K, les déplacements chimiques sont identiques, à plus ou moins de 2 ppm, de ceux obtenus en solution. Dans le spectre chaque carbone apparaît comme un doublet, mais nous ne pouvons identifier chaque pic du doublet au conformère **A** ou **B**. A basse température (173K), nous observons une bande large pour les groupements méthyles du tertio-butyle de $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ mais pas pour celui de $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$. Des résultats similaires ont été observés par Riddell et al.⁽¹⁶⁾ pour l'acide 5-t-butyl-2-hydroxy cyclopentane carboxylique. Cette observation, liée à une modification de la vitesse d'échange entre sites des groupements méthyles, indique une plus haute énergie de rotation que celles calculées pour les conformères du t-butyle. Dans le reste du spectre nous n'observons aucune autre modification. Cet élargissement du signal du t-butyle est très certainement lié aux contraintes de l'empilement. Des résultats similaires ont été obtenus par Maverick et al.⁽¹⁷⁾ lors de l'étude par diffraction des rayons X l'hexa-tert-butylazobenzène. Dans ces composés, la barrière de rotation due aux contraintes avec le groupement tertio-butyle augmente jusqu'à $50.16 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

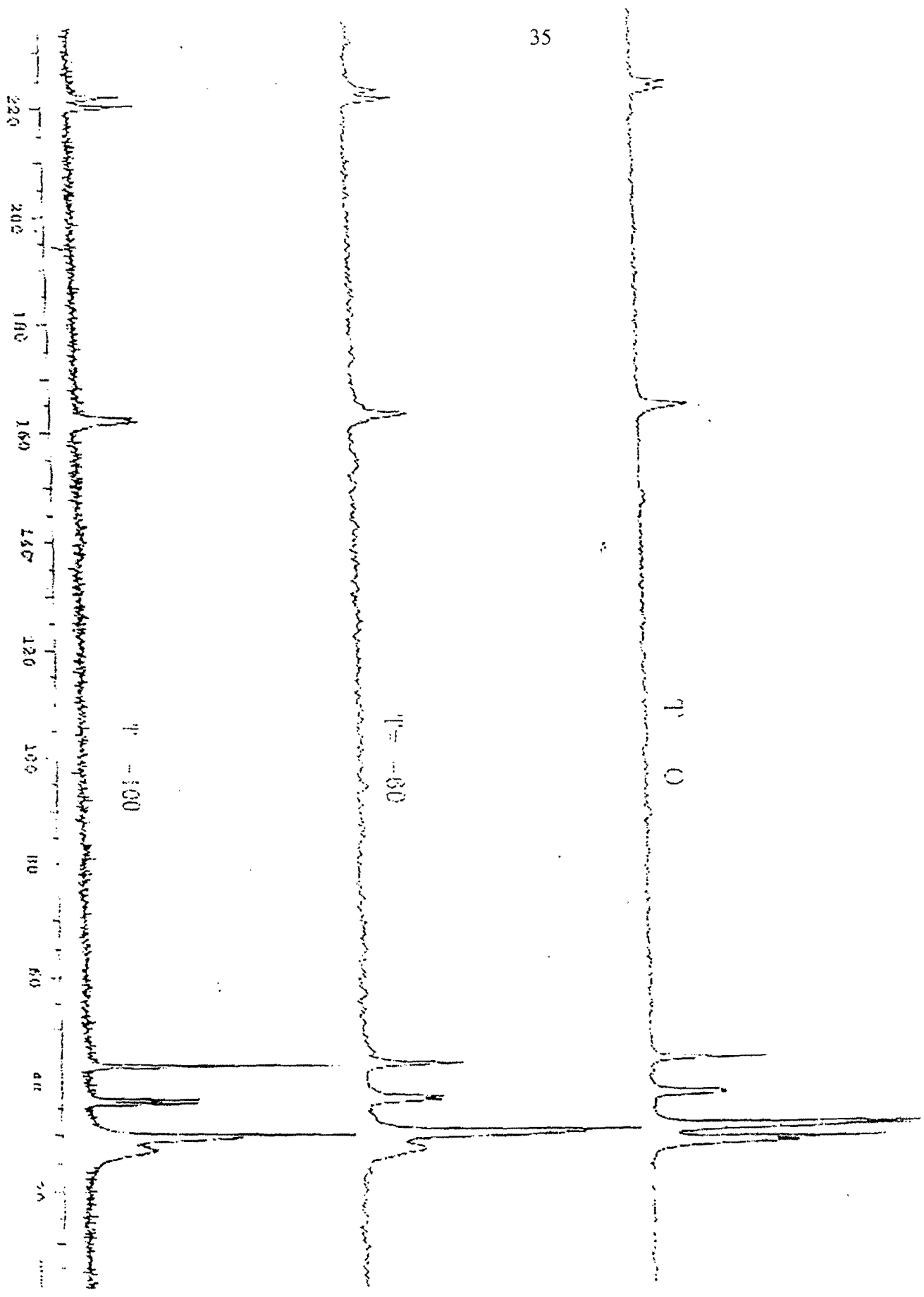


Figure 2: Spectre RMN du ^{13}C d'évolution de température du composé

II-3 Conclusion

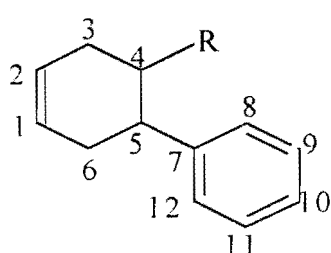
La 2,2,5,5-tétraméthyl-hexa-3,4dione monohydrazone existe sous la forme de deux conformères conjugués non plans. Ceci a été observé à l'état solide par diffraction des rayons X et vérifié par calcul par la méthode AM1. Ces calculs indiquent que pour la molécule isolée, la rotation du groupement tertio-butyle peut se faire avec une très faible énergie d'activation. Dans le cristal, par RMN du ^{13}C à température variable, nous observons une bande large pour les résonances des groupements de $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$, qui indique une haute barrière d'activation pour la rotation du groupement tertio-butyle. En comparaison avec les résultats obtenus par Riddell et al.⁽¹⁶⁾, nous pouvons estimer la barrière d'activation entre 40 et 60 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette augmentation doit résulter des interactions intermoléculaires intervenant dans le solide.

III – Etude de cyclohexènes trans disubstitués

III-1 Introduction

La conformation des dérivés substitués du cyclohexène reste un problème d'actualité. En effet, la très faible barrière (5 kcal/mole environ) séparant les deux conformations demi-chaise du cyclohexène peut être franchie aisément sous l'effet de fortes contraintes stériques, et des conformations inhabituelles peuvent être obtenues. De plus, le cycle peut s'adapter pour minimiser les contraintes et adopter une conformation sofa⁽¹⁸⁾.

L'objectif de cette étude cristallographique était de déterminer d'une part la conformation de dérivés trans disubstitués du cyclohexène à l'état solide mais aussi de comprendre comment ces molécules réagissent aux fortes interactions stériques engendrées par les deux substituants vicinaux. Les publications des deux composés étudiés sont reportées en **annexe II₂** et les caractéristiques cristallographiques dans le tableau 5



CH_2OH pour le composé II

avec $\text{R} =$

COC_6H_5 pour le composé III

Figure 3 composé II et III

	Composé II: C ₁₃ H ₁₆ O	Composé III: C ₁₉ H ₁₈ O
Dimensions(mm ³) :	0.55x0.35x0.25	0.55x0.35x0.25
Forme:	prisme	prisme
Couleur:	incolore	incolore
Groupe de symétrie:	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	C c	P 2 ₁ /c
Masse molaire :	188.27 g.mol ⁻¹	262.35 g.mol ⁻¹
Nombre de molécules dans la maille :	Z = 4	Z = 4
Paramètres de la maille :		
a =	7.104(1)Å	10.363(1)Å
b =	28.784(1) Å	25.415(1) Å
c =	5.444(1) Å	12.941(1) Å
α =	90.00(1)°	90.00(1)°
β =	106.21(1)°	154.651(6)°
γ =	90.00(1)°	90.00(1)°
Volume de la maille : V =	1068.9(3) Å ³	1459.2(2) Å ³
Densité calculée : Dc =	1.17 g/cm ³	1.19 g/cm ³
λ =	0.71073 Å	0.71073 Å
Coef. d'abs. : μ (MoKα) =	0.72 cm ⁻¹	0.72 cm ⁻¹
F(000) =	408e	560e
Facteur de réliabilité : R =	0.035	0.048
Nombre de réflexions mesurées:	1073	2427
Nombre de réflexions uniques :	1052	2368
Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement :	1012[I _{obs} >3σ]	1957[I _{obs} >3σ]
Nombre de variable :	125	181

Composé II= 1-(6-phenylcyclohex-3-enyl)-1phenylmethanone

Composé III= (6-phenylcyclohex-3-enyl)-1phenylmethanol

Tableau 5: Données cristallographiques à 298K

III-2 Résultats et discussion

La meilleure façon de procéder à l'analyse de la conformation des cycles de ces produits est de comparer les valeurs de leurs angles dièdres endocycliques⁽¹⁹⁾ que nous appellerons ϕ_{ij} , i et j étant les numéros des atomes de la liaison centrale(cf. tableau 6).

Liaison centrale	Composé II	Composé III	C6H10		
			A	B'	B''
$\phi_{12} = C1-C2$	-1.3	-0.46	0	-5.7	-5.7
$\phi_{23} = C2-C3$	-14.7	-15.8	-16	0	-20
$\phi_{34} = C3-C4$	45.6	45	46	32	51
$\phi_{45} = C4-C5$	-61.1	-60.44	-63	-58	-58
$\phi_{56} = C5-C6$	45.5	44.30	46	51	32
$\phi_{61} = C6-C1$	-15	-14.48	-16	-20	0

A: géométrie du cyclohexène demi-chaise obtenue expérimentalement par spectrométrie micro-onde⁽²⁰⁾

B' et B'' : géométrie calculée pour la conformation sofa⁽¹⁹⁾

Tableau 6: Angles dièdres endocycliques ϕ_{ij} (°)

Les valeurs expérimentales, obtenues pour les séquences des angles dièdres, se rapprochent de celles de la conformation demi-chaise du cyclohexène déterminées par micro-onde⁽²⁰⁾. Ces composés adoptent une conformation demi-chaise pour le cycle avec des substituants diéquatoriaux ($C7C5C4C13$ égale respectivement $50.1(1)^\circ$ et $54.0(1)^\circ$ pour les composés II et III, (cf. figures 4 et 5).

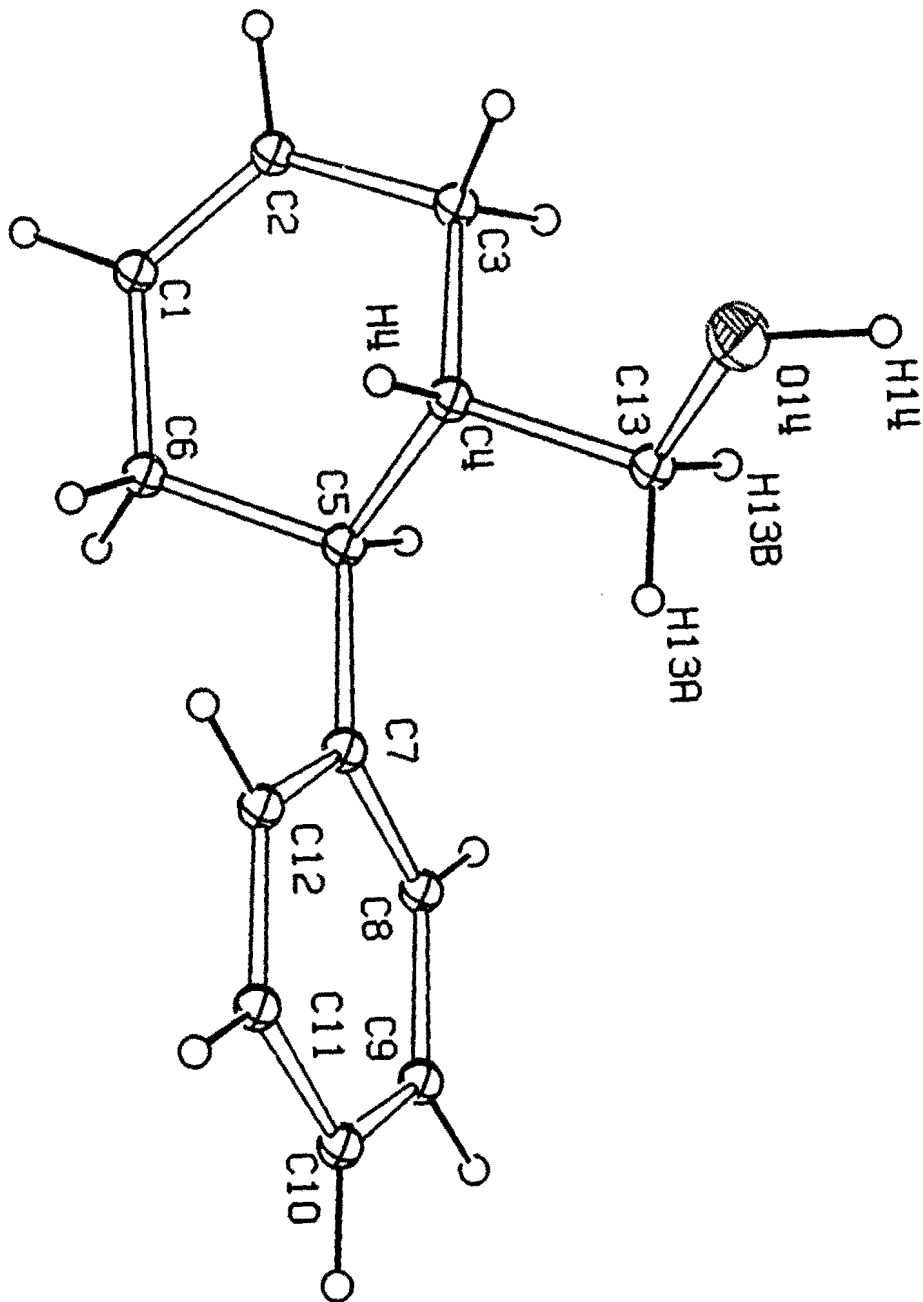


Figure 4 : dessin de OrtepII du composé II

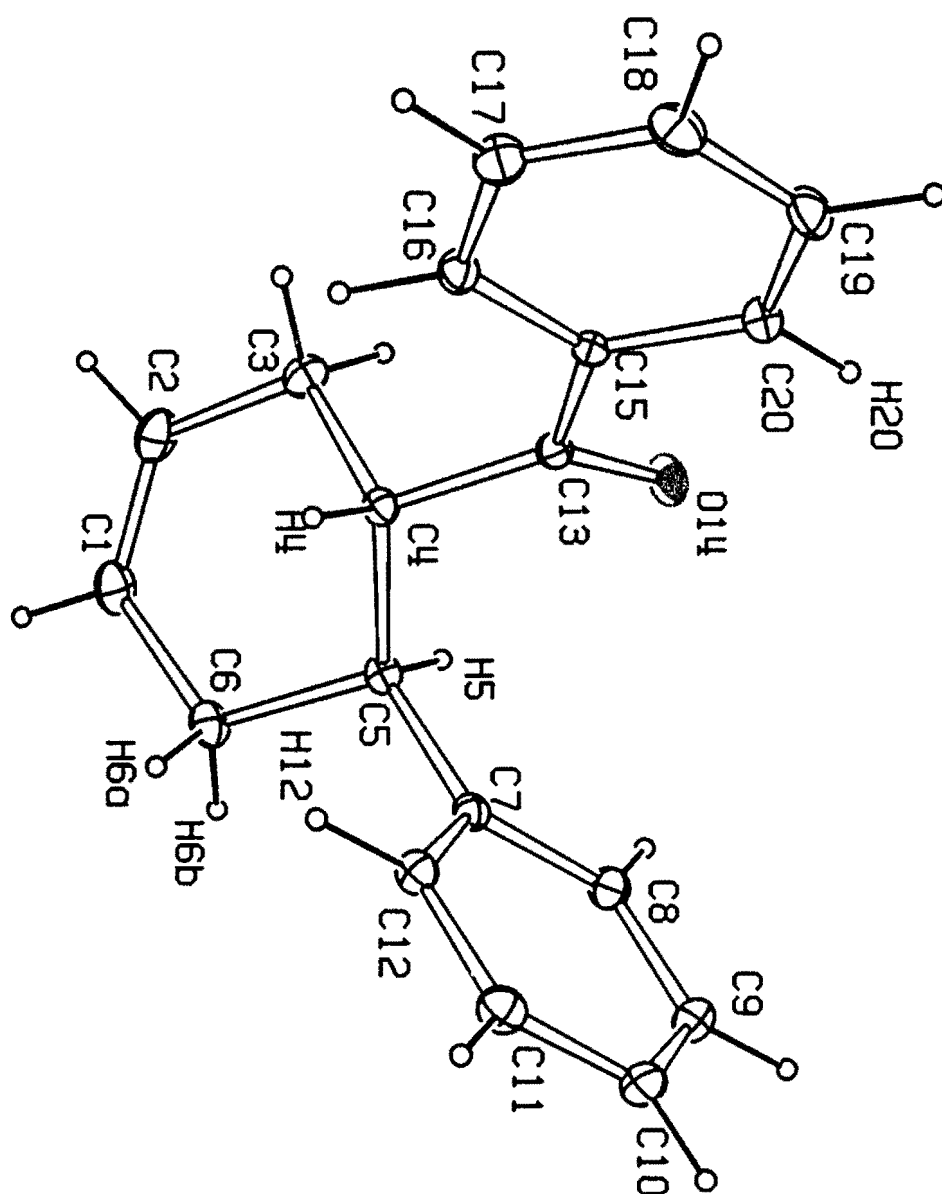


Figure 5 : dessin l'empilement moléculaire du composé III

Pour minimiser les interactions stériques entre le cycle et les substituants, le groupement phényle du plan P2(C7C8C9C10C11C12) porté par le carbone C5 fait un angle de 86.7(1)° et 92.4(1)°, pour les composés II et III respectivement, avec le plan P1 du cyclohexène (tableau 7 et 8). Il en est de même du groupement O=C-φ du composé III qui fait un angle de 121.7(1)° avec ce même plan(plans P1/P3)..

Dans le composé III les deux cycles des groupements phényles des substituants équatoriaux (plans P2/P3).font entre eux un angle de 110.8(1)°

Cette situation permet de minimiser les interactions stériques que pourraient engendrer une situation coplanaire de ces substituants.

	Composé II	Composé III
C7C5C4C13	50.1(1)°	54.0(1)°
H4C4C13O14	-	156.58(4)°
P1/P2(C7C8C9C10C11C12)	86.7(1)°	92.4(1)°
P1/P3(C15C16C17C18C19C20)	-	121.7(1)°
P2/P3		110.8(1)°

Plan P1 = atomes (C1C2C3C4C5C6); Plan P2 = atomes (C7C8C9C10C11C12)

Plan P3 = atomes (C15C16C17C18C19C20)

Tableau 7 : Angles dièdres et plans moyens

Le composé II possède un groupement hydroxyle primaire. La présence de ce groupement se caractérise par l'existence de courtes distances intramoléculaires entre l'oxygène O14 et les hydrogènes H4, H13A et H13B qui ont pour valeurs respectives 2.490(3) Å, 1.965(3) Å et 1.980(3) Å (cf. tableau 8).

Dans son empilement moléculaire, nous observons (cf. figure 6 et cf. tableau 8) :

- d'une part l'existence d'un tétramère stabilisé par de fortes liaisons hydrogènes intermoléculaires entre O14 et H14 d'une valeur de 1.958(3) Å avec les codes symétries (x+1/2,y+1/2,z et x, -y, z+1/2) qui est constitué de deux dimères, chacun stabilisé par un empilement du groupe phényle

- d'autre part les distances entre les phényles voisins sont de 5.444 (3) Å (leurs codes de symétries sont x, y, z ; x, -y, z+1/2 et x, y, z-1; x, -y, z-1/2).

	Composé II	Composé III
Liaisons intramoléculaires	O14...H4-C4= 2.490(3)Å O14...H13A-C13= 1.965(3)Å O14...H13B-C13= 1.980(3)Å	O14...H20-C20=2.454(3) Å O14...H5-C5 = 2.632(3) Å
Liaisons intermoléculaires	O14...H14-O14= 1.958(3)Å (x, -y, z+1/2) (x+1/2,y+1/2,z)	O14...H4-C4 = 2.670(3) Å O14...H12-C12=2.566(4) Å O14...H6A-C6=2.648 (3)Å (x-1,y,z-1)

Tableau 8 : Liaisons intra et inter moléculaires

Pour le composé III, l'orientation du substituant O=C- ϕ caractérisée par l'angle dièdre du carbonyle (H4C4C13O14 = 156.58(4)° permet de mettre en évidence des liaisons intermoléculaires O14...H4, O14...H12 et O14...H6A avec pour valeurs respectives 2.670(3) Å, 2.566(4) Å et 2.648(4) Å avec la molécule ayant pour code de symétrie (x-1, y, z-1). Enfin, l'empilement moléculaire de ce composé montre l'existence de deux sortes de dimères (cf. figure 7):

- l'un est de type centrosymétrique entre les molécules ayant les codes de symétrie (x, -y+1/2, z-1/2 et -x, y+1/2, -z+1/2)

- l'autre correspond à un empilement de groupement phényle dans lequel la distance entre les plans des phényles est de 5.689 (3) Å.

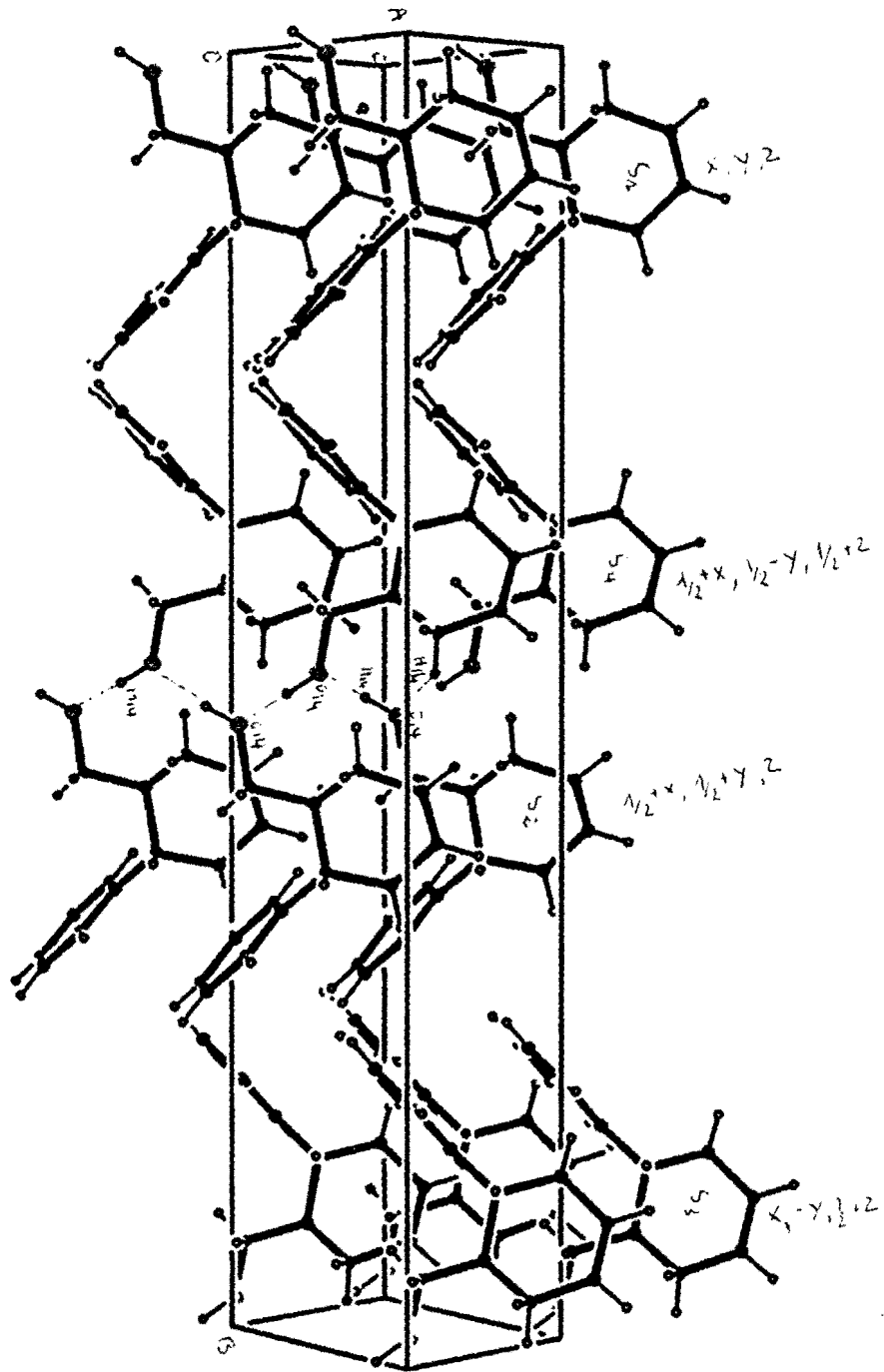


Figure 6 : dessin l'empilement moléculaire du composé II

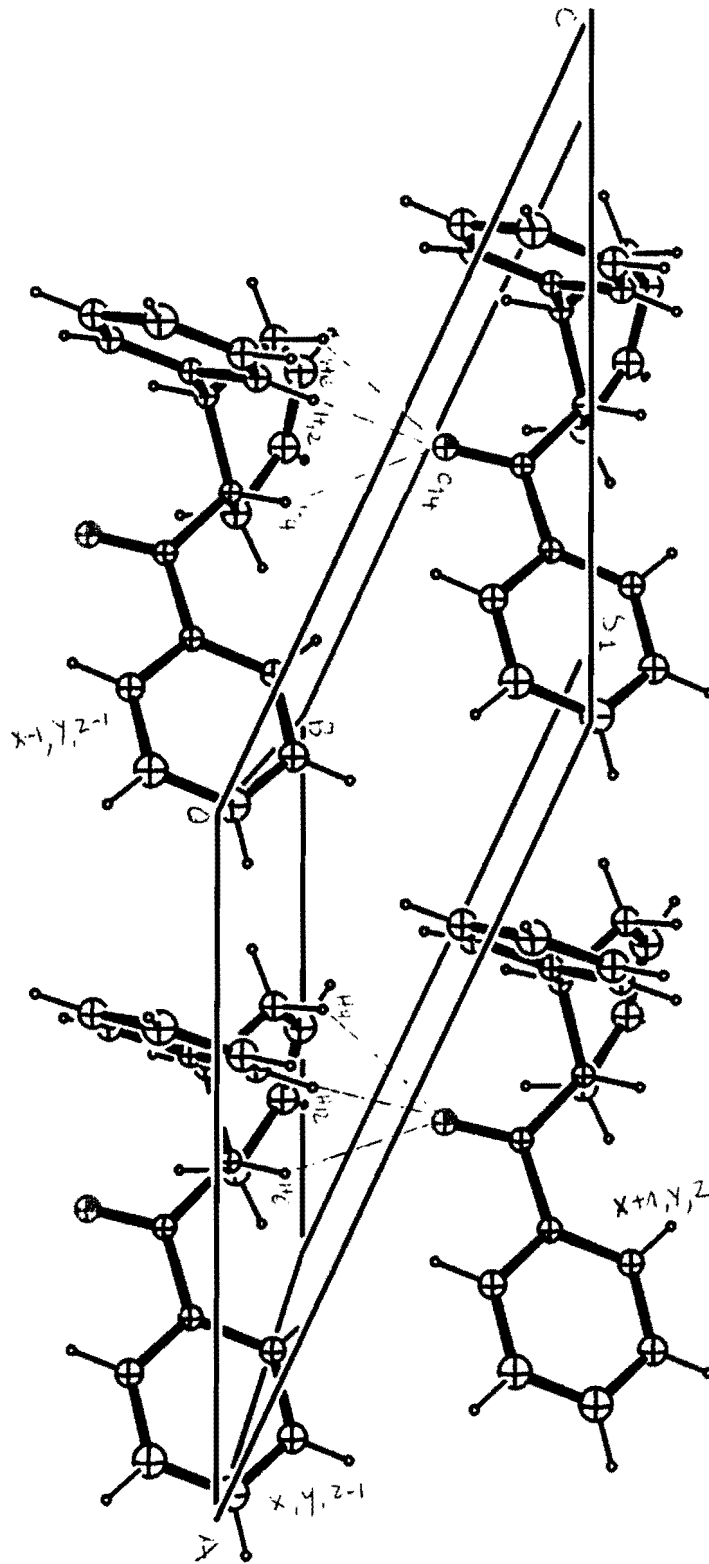


Figure 7 : dessin l'empilement moléculaire du composé III

III-3 Conclusions

L'étude cristallographique a permis de mettre en évidence les contraintes stériques engendrées dans ces molécules par les substituants et ainsi de préciser la conformation demi-chaise des composés II et III.

IV- Etude des sels de pyridiniums / molécules à effet d'engrenage

IV-1 Introduction

Le terme "engrenage moléculaire" a été proposé pour la première fois par Schnepf et McClure⁽²¹⁾ lors de l'étude de la transition de la phase de l'hexaméthylbenzène. Ce terme a trait à la situation imbriquée, telle celle d'un engrenage, de groupements alkyles vicinaux. Dans ce modèle, ces groupements ne sont plus considérés comme sphériques, avec un rayon équivalent au rayon de Van der Waals, mais comme un système polyédrique d'encombrement variable. L'effet d'engrenage est donc lié à la dissymétrie des groupements alkyles et peut être considéré comme une transmission conformationnelle provoquée par l'interaction entre substituants volumineux. En particulier, un groupement isopropyle pourra être considéré comme aussi encombrant qu'un groupement tert-butyle ou qu'un groupement méthyle suivant le côté d'observation (cf. figure 8).

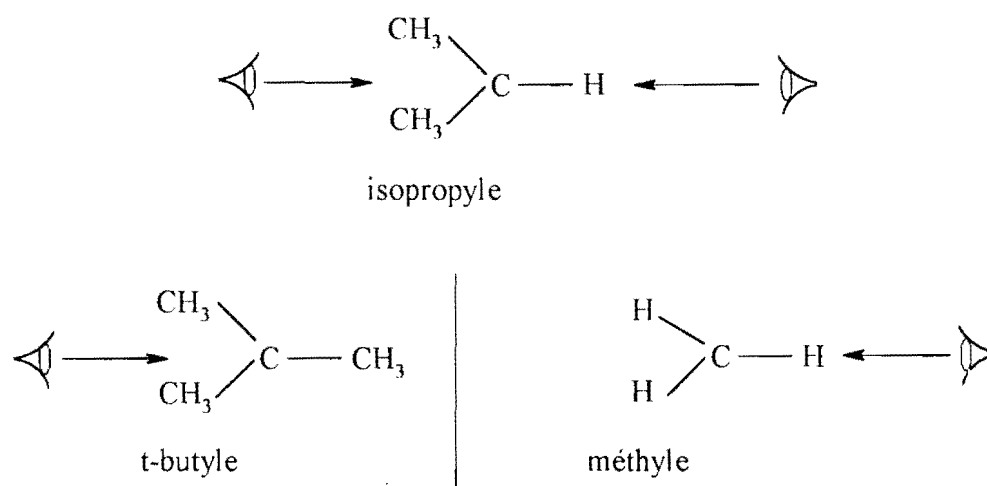


Figure 8 : vue de face des groupements

Raccroché à une partie plane de la molécule, par exemple un cycle aromatique, il pourra donc posséder, vis à vis de deux substituants X et Y, deux conformations différentes en équilibre (cf. figure 9). La position de cet équilibre va dépendre de la taille de X et Y.

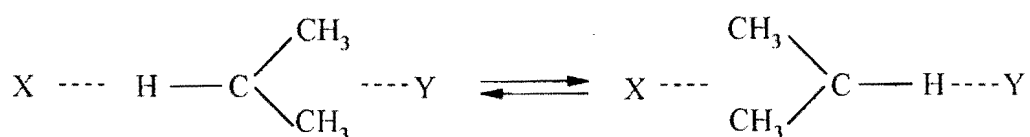


Figure 9 : équilibres conformationnels

Le groupement isopropyle a donc été utilisé comme sonde pour la mesure de la taille relative de substituants vicinaux. Lorsqu'un groupement isopropyle est attaché à un atome sp^2 entre deux groupements ortho, X et Y, la face la plus encombrée de l'isopropyle s'éloigne le plus possible du gros groupement. C. Roussel et al.⁽²²⁾ ont ainsi étudié la taille relative d'un groupement méthyle en mesurant les barrières de rotation et les cinétiques d'alkylation d'une série de pyridines substituées. Les auteurs ont ainsi pu montrer que la diminution de réactivité induite par la position en ortho d'un groupement méthyle était supérieure à celle attendue pour un autre atome de cette molécule.

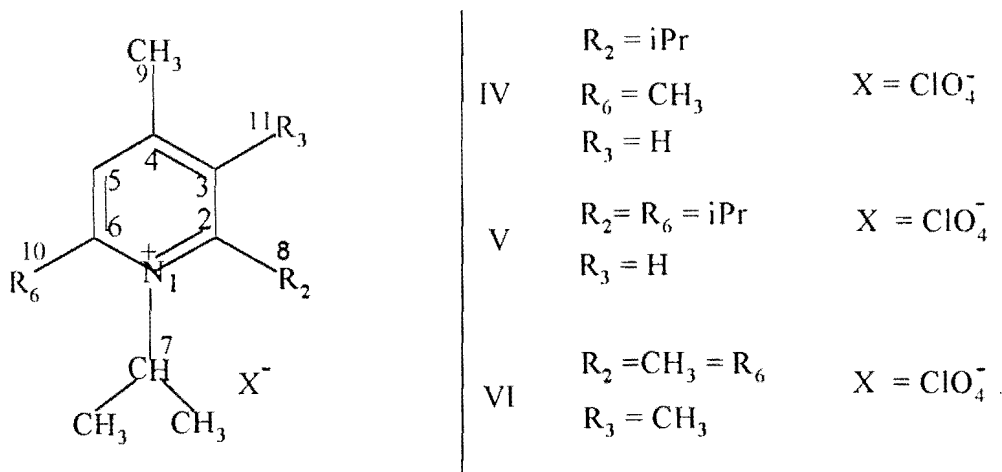


Figure 10 : Schéma des composés IV, V et VI

	Composé IV/ C ₁₃ H ₂₂ Cl NO ₄	Composé V: C ₁₅ H ₂₃ ClNO ₄	Composé VI: C ₁₂ H ₂₀ Cl NO ₄
Dimensions(mm ³) :	0.35x0.25x0.12	0.3x0.25x0.15	0.3x0.15x0.15
Forme:	prisme	pyramide	aiguille
Couleur:	incolore	incolore	incolore
Groupe de symétrie:	monoclinique	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c
Masse molaire :	291.775 g.mol ⁻¹	310.829 g.mol ⁻¹	277.748 g.mol ⁻¹
Nombre de molécules dans la maille :	Z = 4	Z = 8	Z = 8
Paramètres de la maille :			
a =	12.573(1)Å	14.536(1)Å	14.863(1)Å
b =	7.789(1) Å	18.325(1) Å	11.704(1) Å
c =	16.047(1) Å	13.529(1) Å	16.279(1) Å
α =	90.00(1)°	90.00(1)°	90.00(1)°
β =	97.41(1)°	103.21(1)°	90.33(1)°
γ =	90.00(1)°	90.00(1)°	90.00(1)°
Volume de la maille : V =	1558.4(3) Å ³	3508.4(4) Å ³	2831.9(3) Å ³
Densité calculée : D _c =	1.244 g/cm ³	1.177 g/cm ³	1.303 g/cm ³
λ =	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Coef. d'abs. : μ (MoKα) =	2.5 cm ⁻¹	2.2 cm ⁻¹	2.7cm ⁻¹
F(000) =	624e	1324e	1184e
Facteur de réliabilité : R =	0.097	0.099	0.068
Nombre de réflexions mesurées:	2690	6241	5167
Nombre de réflexions uniques :	2528	6024	5157
Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement :	1901[I _{obs} >3σ]	3954[I _{obs} >3σ]	4606[I _{obs} >2σ]
Nombre de variable :	209	379	367

Perchlorate de 1,2di-isopropyl-4,6 diméthyl pyridinium à 298K

Perchlorate de 1,2,6tri-isopropyl-4-méthyl pyridinium à 298K

Perchlorate de 1-isopropyl-2,3,4,6 tetraméthyl pyridinium à 173K

Tableau 9 : Données cristallographiques

IV-2 Résultats et discussion

Dans cette partie de notre travail nous avons procédé à la détermination de la structure de trois sels, des perchlorates de pyridinium, (cf. figure 10 et tableau 9) diversement substitués par des groupements méthyles et isopropyles. L'objectif était d'analyser, par une détermination des paramètres structuraux, les modifications engendrées par l'effet d'engrenage envisagé lors des mesures des barrières de rotation et ainsi de vérifier l'importance relative des substituants dans ce processus.

Pour ces dérivés de type perchlorate (composés IV, V et VI) comme dans le cas des sels de pyrilium (cf. chapitre IV), l'existence d'un important désordre au niveau de l'ion ClO_4^- , et des méthyles de la molécule V, n'a pas permis d'obtenir des facteurs de reliabilité convenables ($R=9.7\%$, $R=9.9\%$ pour les composés IV et V respectivement). Seul le composé VI a été mesuré à froid à la température de 173K, $R=6.6\%$.

Ces valeurs élevées du facteur de reliabilité entachent d'erreur des paramètres géométriques (angles et longueurs de liaisons) mais n'affecte pas la stéréochimie des différents substituants. Ceci nous permettra donc malgré tout d'analyser qualitativement la stéréochimie autour des liaisons exocycliques et ainsi de vérifier les conclusions obtenus par RMN sur les effets d'engrenage entre substituants.

L'examen des longueurs de liaisons du composé VI (cf tableau 10) indique des valeurs normales pour les liaisons du cycle pyridiniums (1.372Å dans la littérature⁽²³⁾). Il en est de même des valeurs des angles de valence endocycliques (tableau 11). Par contre, les liaisons C7-N1, voisines de $1.513(3)\text{Å}$, sont particulièrement longues par rapport à la valeur moyenne obtenue dans la littérature $1.485(3)\text{Å}$ ⁽³⁾ pour une liaison $\geq \text{N}^+ - \text{Csp}^3$.

Pour les liaisons exocycliques (Csp3-Csp2) correspondant aux différents substituants, nous trouvons dans la littérature des valeurs moyennes de 1.506Å dans le cas d'un $\text{CH}_3\text{-Csp}^2$, de 1.515Å pour $>\text{CH-Csp}^2$ et entre 1.527Å et 1.530Å pour un carbone tertiaire porté par un cycle aromatique. Nous constatons un allongement de cette liaison carbone-carbone en fonction de la taille du substituant.

Par rapport à ces valeurs standards, nous observons dans nos composés

(cf. tableau 9) une valeur normale pour le méthyle porté par le carbone 4.

Dans ces composés, au niveau des substituants, deux problèmes se posent. Le premier est relatif à la conformation des substituants par rapport au plan du cycle pyridinium, le second est relatif à l'organisation des différents substituants les uns par rapport aux autres. Les conformations des substituants par rapport aux cycles pyridiniums sont données par les valeurs des angles dièdres reportés dans le tableau 12.

En situation isolée les groupements méthyles et isopropyles exocycliques admettent le plan du cycle comme plan bissecteur, un hydrogène étant éclipsé avec le cycle. Par contre, l'existence de deux substituants vicinaux induit des situations différentes suivant le type de substituant. Ainsi, pour deux groupements méthyles vicinaux la situation "engrenée" est moins stable de 1.5kcal/mol par rapport à la situation "opposée".

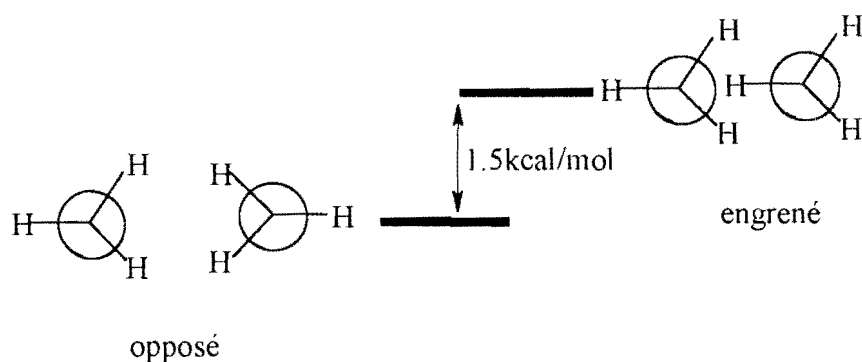


Figure 11 : Schéma de la différence d'énergie

Lorsqu'il existe deux groupements isopropyles vicinaux, trois situations peuvent être envisagées. Parmi ces trois conformations seules les deux premières A et B sont généralement peuplées. En général, dans un système "engrené", l'organisation entre deux groupements isopropyles vicinaux conduit à une structure unique dans laquelle, les deux groupements isopropyles agissent de concert.

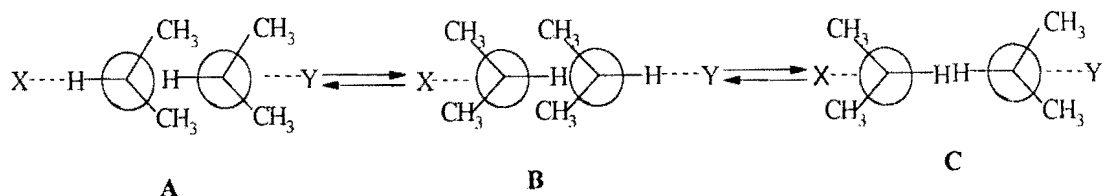


Figure 12 : Schéma de l'équilibre entre groupements isopropyles engrenés

Dans nos molécules, l'examen des angles dièdres (cf. tableau 12) montre que les différents substituants admettent le plan du cycle comme plan bissecteur. Seul le groupement isopropyle porté par le carbone C2 de la molécule V_B présente une position nettement décalée ($\phi \approx 33^\circ$) par rapport au plan. Cette conformation est très certainement due à la situation non engrenée des deux groupements isopropyles vicinaux en position 1 et 2. Ces deux groupements qui présentent leurs hydrogènes isopropyliques en vis à vis échappent ainsi aux fortes contraintes stériques. Il en est de même pour la molécule V_A au niveau de l'isopropyle porté par le carbone C5 ($\phi \approx 20^\circ$).

Dans le composé IV les groupements méthyles des positions 4 et 6 présentent un désordre correspondant aux deux situations bissectrices possibles. Si nous considérons maintenant les groupements isopropyles vicinaux, portés par les atomes 1,2 et/ou β , nous constatons qu'ils sont engrenés pour deux d'entre eux le troisième groupement isopropyle ou méthyle vicinal étant en position opposée (molécules IV et V).

Ces différentes situations, qui induisent des interactions à courtes distances (2.9 Å environ) entre les substituants (tableau 13), expliquent la diminution des valeurs des barrières de rotation autour du groupement isopropyle porté par l'azote et les proportions relatives des différents conformères.

	VI	
	A	B
N1-C2	1.370(4)	1.384(4)
C2-C3	1.406(4)	1.396(4)
C3-C4	1.392(4)	1.399(4)
C4-C5	1.381(4)	1.387(4)
C5-C6	1.371(4)	1.381(4)
C6-N1	1.366(4)	1.369(4)
N1-C7	1.518(4)	1.519(4)
C2-C8	1.495(4)	1.495(4)
C4-C9	1.495(4)	1.499(4)
C6-C10	1.493(4)	1.496(4)
C3-C11	1.485(4)	1.512(4)

Tableau 10 : Longueurs de liaisons (Å)

	VI	
	A	B
C8-C2-C3	118.7(3)	119.2(3)
C8-C2-N1	121.1(3)	120.8(3)
C2-N1-C7	121.6(3)	122.0(3)
C7-N1-C6	117.6(3)	117.6(3)
N1-C6-C10	122.1(3)	122.0(3)
C10-C6-C5	119.0(3)	119.1(3)

Tableau 11 : Angles de valences significatifs (°)

	VI	
	A	B
H7-C7-N1-C6	0.4	-175.6
C7-N1-C6-C10	0.5	-23.3
C7-N1-C2-C8	0.0	-22
H10a-C10-C6-C5	-118.5	-124.7
H10a-C10-C6-N1	59.4	-54.9
H8a-C8-C2-C3	-172.8	170
H8a-C8-C2-N1	8.7	-10.3
C4-C3-C11-H11a	-112.8	96.8
C2-C3-C11-H11a	66.2	-81.3
H9a-C9-C4-C3	54.1	-48.7
H9a-C9-C4-C5	-127.8	132.9

Tableau 12 :Angles dièdres significatifs (°)

	IV	V		VI	
		A	B	A	B
C9-C11	-	-	-	3.542	3.544
C7-C10	2.874	2.908	2.969	2.860	2.87
C7-C8	2.981	2.971	2.898	2.940	2.944

Tableau 13 : Longueurs de liaisons (Å)

IV-3 Conclusion

Bien qu'imparfaite, la détermination structurale de ces trois sels de pyridiniums nous a permis de montrer l'auto organisation intramoléculaire des différents substituants en particulier celle des groupements isopropyles vicinaux qui se trouvent en situation engrenée pour deux d'entre eux. Un troisième groupement vicinal adoptera une situation avec les deux hydrogènes en vis à vis. Cette auto organisation explique la diminution de valeurs des barrières de rotation pour ce dernier substituant.

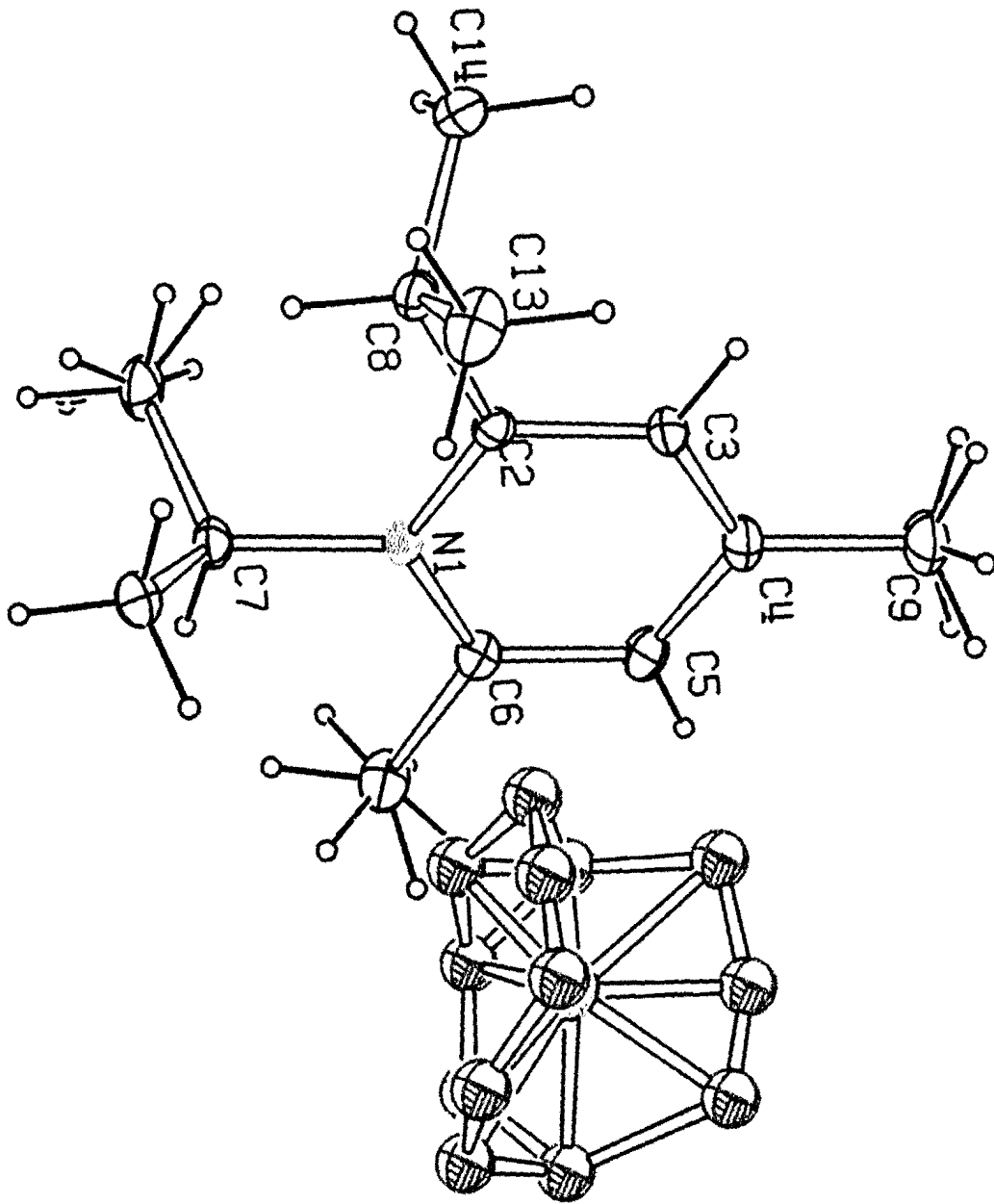


Figure 13 : dessin du composé IV

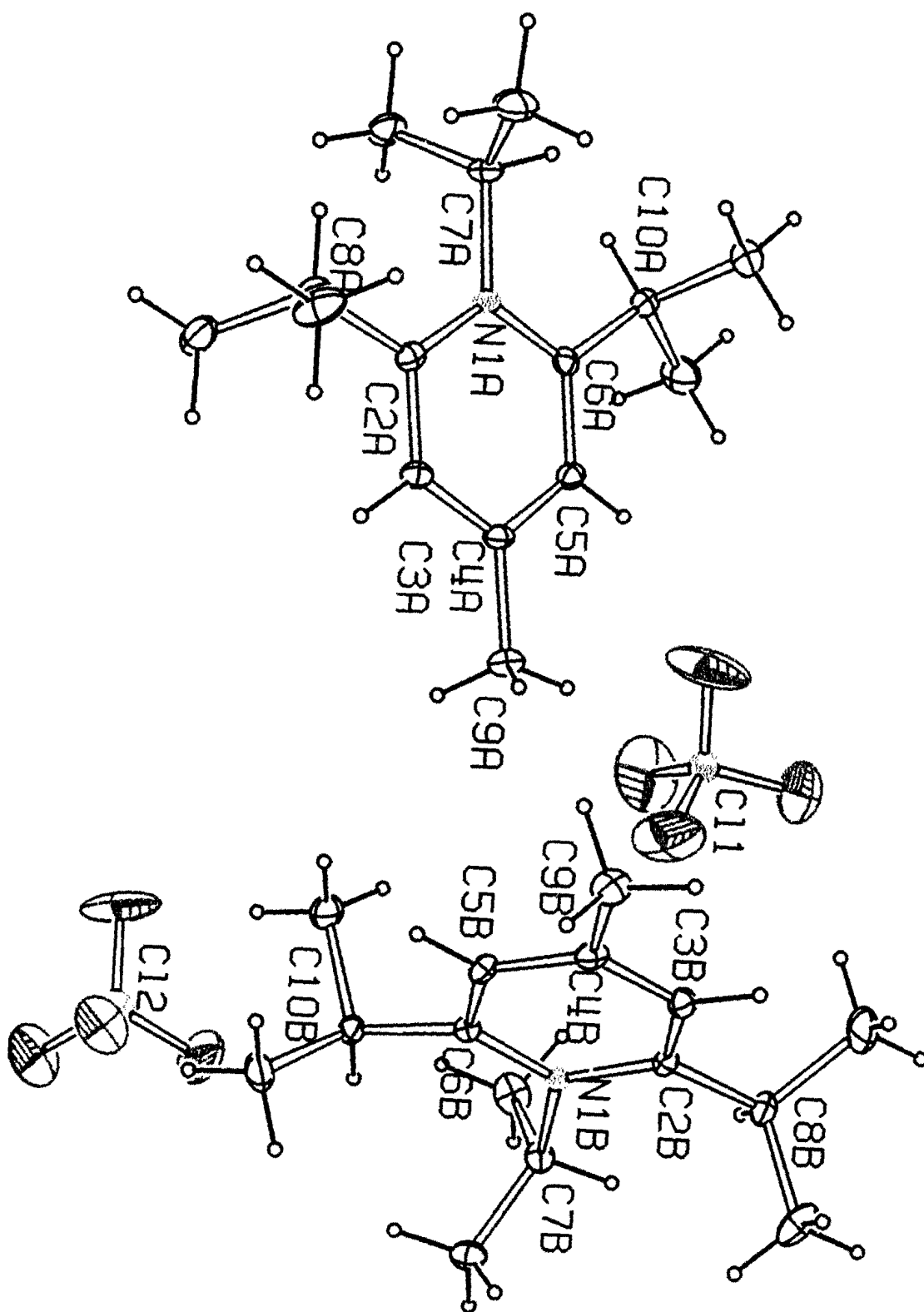


Figure 14 : dessin du composé V

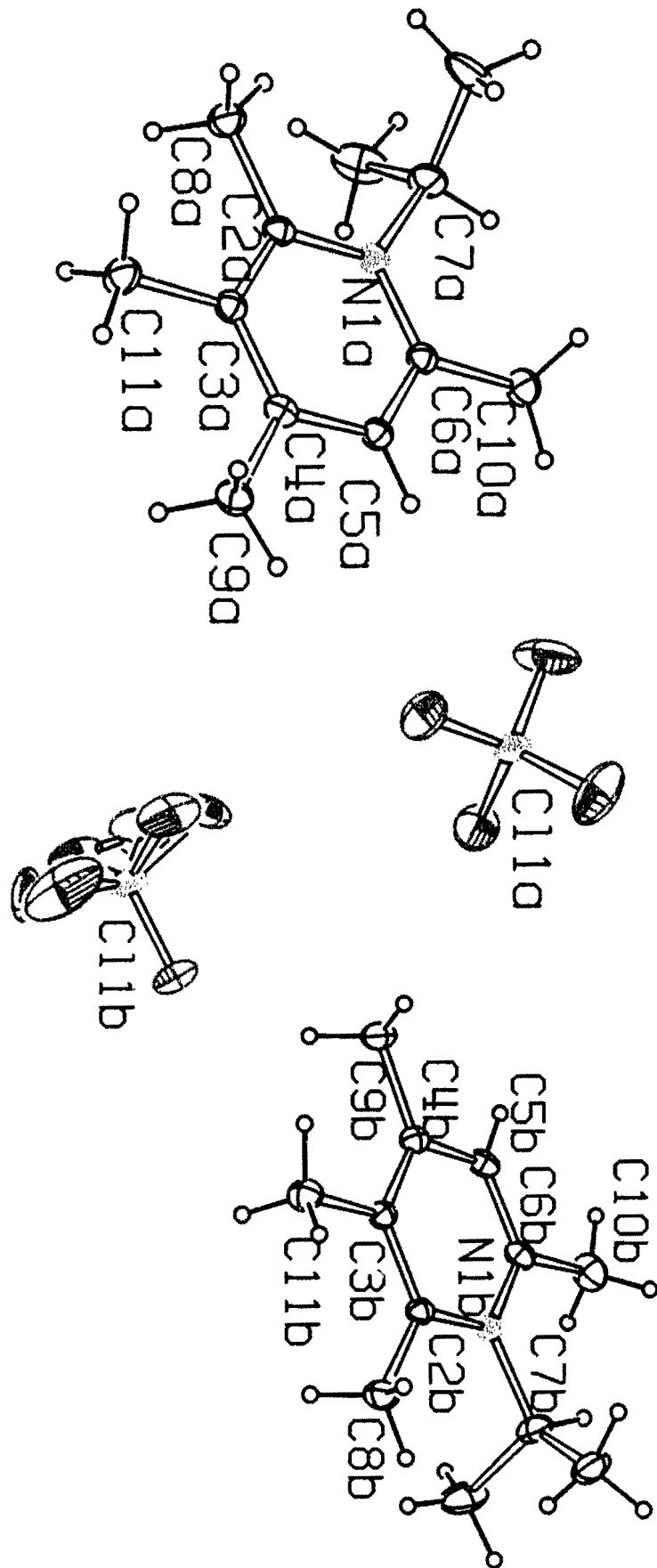


Figure 15: dessin du composé VI

Bibliographie

- 1 Newman M. S.; Steric , “Effects in Organic Chemistry” **1956**, Wiley, *New York*.
- 2 a - Burgi, H. B.; Bartell, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94* , 5236.
b - Wroczynski, R. J.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3980.
- 3 a - Rithner, C. D.; Bushweller, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7823.
b - Anderson, J. E.; Kirsch, P. A.; Lomas, J. S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1065.
- 4 Kessler, H.; Gusowski, V.; Hanack, M. *Tetrahedron lett.* **1968**, 4665.
- 5 Stolow, R.D.; Marini, J.L. *Tetrahedron lett.* **1971**, 1449.
- 6 Viani, R.; Lapasset, J.; Aycard, J. P.; Bodot, H. *J. Org. Chem.* **1979**, *44* , 899
and references therein.
- 7 a - Lafrance, R.; Aycard, J. P., Berger, J.; Bodot, H. *Org. Magn. Res.* **1976**, *8*, 95.
b - Viani, R. ; Lapasset, J. ; Aycard, J.P. ; Lafrance, R.; Bodot, H. *Acta Cryst.* **1978**, *B34* , 1190.
- 8 a - Trættemberg, M. ; Hopf, H. ; Lipka H. ; Hänel, R. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1459.
b - Trættemberg, M. ; Bakken, P. ; Hopf H. ; Hänel, R. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1469.
- 9 Newman, M. S. ; Arkell, A. *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 385.
- 10 Mackay, S. ; Gilmore, C.J. ; Edwards, C. ; Treymane, M. ; Stewart, N. ; Shankland, K. ; *Maxus : A computer program for solution and refinement of crystal structure from diffraction data.*, **1998**, University of Glasgow, Scotland, UK; Nonius BV, Delft, The Netherlands; MacScience Co. Ltd, Yokoama, Japan.

- 11 *Nonius Kappa CCD Reference Manual*.; Nonius BV, Delft, The Netherlands 1998.
- 12 Johnson, C. K. *ORTEP II Report ORNL-5138*. Oak Ridge National Laboratory, 1976, Tennessee, USA.
- 13 Dewar, M.S.J. ; Zoebisch, E.G. ; Healy E.F. ; Stawart, J.J.P. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 107, 3902.
- 14 Eliel E. ; Wilen, S.H. *Stereochemistry of Organic Compound* J.Wiley & Sons, Inc, 1994, New-york.
- 15 Kalinowski, H.O. ; Berger, S. ; Braun, S. "*Carbon-13 NMR Spectroscopy*", Wiley & Sons, 1988, Chichester.
- 16 Riddell, F.G. ; Bernàth, G. ; Fülöp, F. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 2327.
- 17 Maverick, E. ; Mirsky, K.; Knobler ; Trueblood, K. N *Acta Cryst.*,1991, B4272.
- 18 Viani , R. « Adaptation et géométrie à de fortes contraintes stériques : Etude cristallographique », 1978, "Thèse d'état " Côte d'Ivoire
- 19 Bucourt, R. "Top Stereo Chem." , 1974, 8, 159-224
- 20 Scharpen, L. H., Wollrab, J. E, Ames, D. P.,*J. Chem. Phys.*, 1968, 49, 2368-2372
- 21 Schnepf, D. S. Mc Clure *J. Chem. Phys.* 1957, 26, 83-92,
- 22 Roussel, A. T., Balaban, U. Berg, M., Chanon, R. Gallo, G. Klatte, J. A. Memiaghe, J. Metzger, D. Oniciu, and J. Pierrot-Snaders; *Tetraedron* 1983, 39,n°24 p4209-4219
- 23 F. H. Allen,F.H.; O. Kennard and D. G. Watson, L. Brammer and G. Orpen and R. Taylor ;*J. Chem. Soc. Perkin Trans II* 1987 , S1-S19

CHAPITRE III

ETUDE DE LA TAUTOMERIE A L'ETAT SOLIDE

I- Introduction

La tautomérie est définie comme la possibilité pour certaines molécules organiques de pouvoir associer les propriétés de deux ou plusieurs isomères ; cette faculté résultant du déplacement d'un atome (généralement un hydrogène, on parle alors de prototropie) entre deux ou plusieurs positions dans la molécule.

Actuellement, il est admis de définir la tautomérie comme une isométrie dynamique, donc rapide et réversible à température ambiante; ce qui en fait un cas particulier de réarrangement.

Minkin et al ⁽¹⁾ ont défini de façon précise et complète la tautomérie et nous utiliserons leur conclusion pour la décrire.

Rappelons qu'une structure stable correspond à un minimum sur la courbe d'énergie potentielle. En ce point, les dérivées premières par rapport à toutes les coordonnées sont nulles et les dérivées secondes sont positives et correspondent aux constantes de force. Chaque isomère correspond donc à un minimum de la courbe d'énergie potentielle et la correspondance entre la structure stable et ce minimum de la courbe est la condition obligatoire pour pouvoir, en principe, observer ces isomères. Cependant, du fait de l'existence de vibrations internes continues, une définition purement géométrique de la structure moléculaire, et en conséquence de l'isomérisme, n'est pas satisfaisante. En effet, les configurations nucléaires instantanées sont en permanence modifiées par rapport au minimum de la courbe et l'étendue de cette modification dépend de facteurs externes et en particulier de la température.

Les interconversions d'isomères auxquelles les réarrangements tautomériques appartiennent, peuvent être décrites comme des transformations de structure résultant des changements de connectivités dans le graphe moléculaire⁽²⁾.

Dans la majorité des systèmes tautomériques, le processus de rupture-formation de liaisons peut-être décrit comme la migration d'un groupe d'atomes donné. On peut ainsi classer les réactions tautomériques en tenant compte de la nature du groupement migrant entre deux ou plusieurs centres atomiques de la molécule.

Il est bien établi que, dans le cas de la tautomérie, chaque réaction chimique à étape unique est réversible, bien que l'équilibre ne puisse être considérablement déplacé

dans un sens. Puisque à température ambiante, on passe facilement d'un tautomère à l'autre, les barrières d'énergie qui permettent l'interconversion sont faibles⁽³⁾.

Cette deuxième partie de notre mémoire est consacrée aux problèmes de tautomérie à l'état solide, et plus particulièrement au cas des molécules de type 4-R-Isochroman-1,3-diones. Il a fait l'objet de trois publications correspondant à la détermination des structures de la *4-phényl isochroman-1,3-diones*, de la *4-(paranitrobenzyl-1-hydroxy) isochroman-1,3-diones* et de la *4-(parafluorobenzyl-1-hydroxy) isochroman-1,3-diones* qui sont reportées dans l'annexe III.

III- Composés 4-R-Isochromanes-1,3-diones

II-1 Introduction

Ces trois composés ont été obtenus par réaction de l'anhydride homophthalique, selon la méthode de synthèse décrite par Saba et al.³. Nous avons étudié trois de ces dérivés dont les formules sont représentées dans la figure 1 ci-dessous.

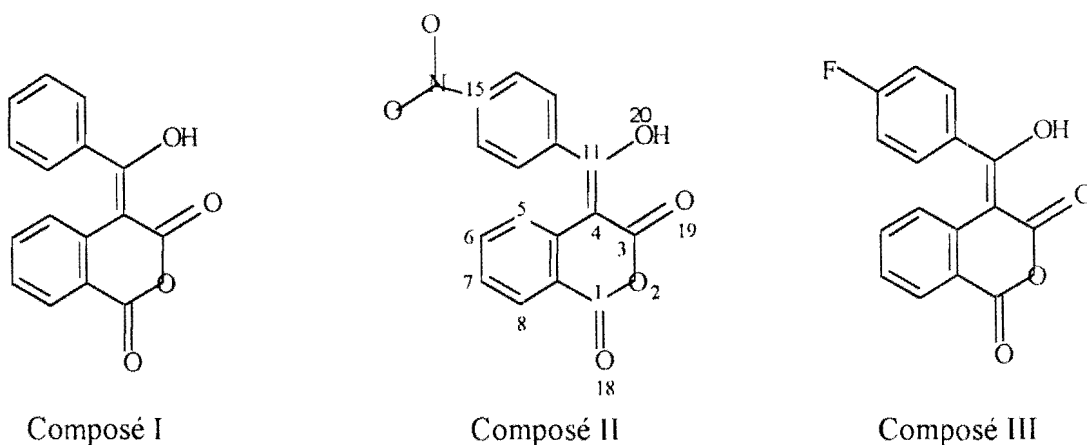


Figure 1: Schéma des 3 composés

Bien que déjà décrites les 4-R-1,3-isochroman-1,3-diones n'ont fait l'objet que de très peu de travaux, notamment en ce qui concerne leur structure. A notre connaissance, avant les travaux de Saba et al.⁽³⁾, seuls J. Schneckenburger⁽⁴⁾ en 1965 et R. Usgaonkar et al.⁽⁵⁾ en 1969 avaient abordé le problème de structure des isochroman-1,3-diones.

Selon J. Schneckenburger ⁽⁴⁾, ces molécules pouvaient exister, selon leur état physique (solide, liquide, gaz), sous les trois formes tautomères de la figure 2.

Il indique qu'à l'état cristallisé, les isochromandiones existeraient sous la forme I, tandis qu'en solution, elles se trouveraient sous les deux formes II et III. Alors que selon R. Usgaonkar, les isochromandiones existeraient plutôt sous les formes I et II.

Par ailleurs, les spectres IR des isochromandiones cristallisées enregistrés à l'état solide, en pastilles de KBr, ne présentent pas la bande caractéristique de la vibration de la liaison OH vers 3500 cm^{-1} . Selon J. Schneckenburger ⁽⁴⁾, ceci est une preuve que les isochromandiones sont, à l'état cristallisé, sous la forme tautomère I. Par contre, selon R. Usgaonkar⁽³⁾, la non observation de cette vibration serait due à l'existence d'une forte liaison hydrogène intramoléculaire entre le proton énolique et le carbonyle en position 4 comme l'indique la figure 2 :

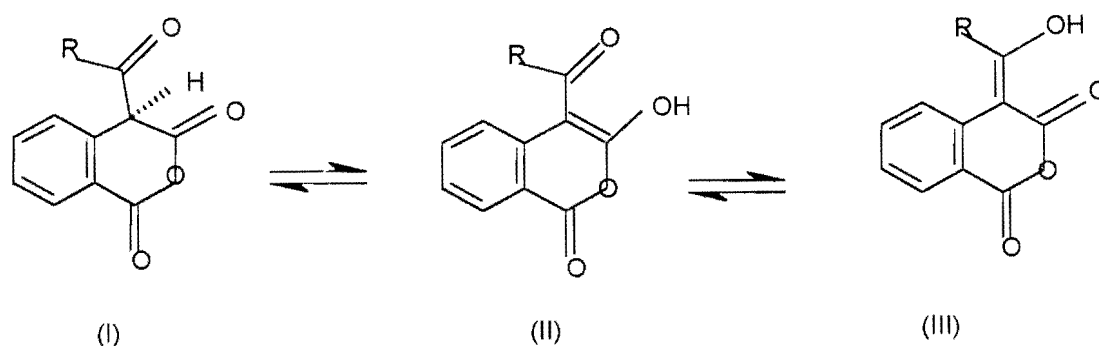


Figure 2 : Schéma des 3 tautomères

Pour ce type de liaison, l'échange rapide du proton, même à l'état solide, écrase la bande d'absorption et la déplace vers les basses fréquences⁽⁶⁾.

A. Saba, dans sa thèse (1996)⁽³⁾, a déterminé la structure de ce type de molécule en phase liquide, en alliant aux méthodes spectroscopiques (IR, RMN) la méthode de calcul semi-empirique Austin Model 1 (AM1)⁽⁷⁾. Il a ainsi montré qu'en solution seule la forme III était présente.

Afin de compléter cette analyse à l'état solide, nous avons entrepris l'étude structurale de ces molécules par diffraction des rayons X. Les données cristallographiques de ces composés sont reportées dans le tableau 1.

La comparaison des paramètres structuraux de chaque molécule est donnée dans les tableaux 2 et 3.

	Composé 1: C ₁₆ H ₁₀ O ₄	Composé 2: C ₁₆ H ₉ N ₁ O ₆	Composé 3: C ₁₆ H ₉ F ₁ O ₄
Dimensions(mm ³) :	0.55x0.35x0.25	0.55x0.35x0.25	0.55x0.3x0.25
Forme:	prisme	prisme	prisme
Couleur:	jaune	jaune	jaune
Groupe de symétrie:	monoclinique	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c	P c	P 2 ₁ /c
Masse molaire :	266.25 g.mol ⁻¹	311.25 g.mol ⁻¹	284.24 g.mol ⁻¹
Nombre de molécules dans la maille :	Z = 4	Z = 2	Z = 4
Paramètres de la maille :			
a =	10.170(1)Å	5.553(1)Å	15.173(1)Å
b =	12.897(1) Å	7.692(1) Å	6.069(1) Å
c =	9.801(1) Å	15.676(1) Å	14.344(1) Å
α =	90.00(1)°	90.00(1)°	90.00(1)°
β =	105.358(1)°	92.812(1)°	110.074(1)°
γ =	90.00(1)°	90.00(1)°	90.00(1)°
Volume de la maille : V =	1239.6(3) Å ³	668.8(2) Å ³	1240.6(4) Å ³
Densité calculée : D _c =	1.42 g/cm ³	1.55 g/cm ³	1.52 g/cm ³
λ =	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Coef. d'abs. : μ (MoKα) =	1.03 cm ⁻¹	1.21 cm ⁻¹	1.2 cm ⁻¹
F(000) =	552e	320e	584e
Facteur de réliabilité : R =	0.042	0.038	0.074
Nombre de réflexions mesurées	2451	1334	2810
: Nombre de réflexions uniques :	1865	1308	2560
Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement :	1865[I _{obs} >2σ]	1308[I _{obs} >0.5σ]	1881[I _{obs} >1σ]
Nombre de variable :	181	208	190

Composé 1= 4-phényl isochroman-1,3-diones

Composé 2= 4-(paranitrobenzyl-1-hydroxy) isochroman-1,3-diones

Composé 3= 4-(parafluorobenzyl-1-hydroxy) isochroman-1,3-diones

Tableau 1 : Données cristallographiques à 298K

II-2 Résultats et discussion

Les trois composés ont été analysés pour déterminer la position de l'équilibre tautomérique. Dans ces conditions, nous considérerons plus particulièrement la partie affectée par l'équilibre c'est-à-dire le motif structural comportant les atomes O19C3C4C11C12O20H20 (cf. figures 3,4 et 5).

Si nous analysons les valeurs des distances C3---O19 et C11---O20, nous constatons que ces valeurs, d'environ 1.23 Å et 1.33 Å respectivement, sont intermédiaires entre celle du groupement carbonyle d'un anhydride (1.16 Å pour les liaisons O18C1 de nos composés) et celle d'une liaison Csp³-O (1.42 Å dans le groupement O-CH₃)⁽⁸⁾. Ce résultat indique la présence d'une structure énolique II ou III avec la prépondérance de la forme III comme cela avait été observé à l'état liquide (cf tableau 4).

distances	C ₁₆ H ₁₀ O ₄	C ₁₆ H ₉ N ₁ O ₆	C ₁₆ H ₉ F ₁ O ₄
C3---O19	1.231(2) Å	1.222(3) Å	1.230(3) Å
C11---O20	1.329(2) Å	1.322(2) Å	1.338(2) Å
H20---O19	1.61(2) Å	1.63(3) Å	1.59(3) Å

Tableau 4 : Distances intramoléculaires

Ce tautomère est stabilisé par la forte liaison hydrogène intramoléculaire H20---O19 comme indiqué sur le tableau 4. Le pseudo cycle O19C3C4C11O20H20 est quasi plan. Seul l'hydrogène H20 s'écarte de ce plan de 0,10(1) Å. Le groupement phényle exocyclique du plan P2(C12C13C14C15C16C17) présente un angle dièdre d'environ 61° en moyenne autour de la liaison C11C12 (cf tableau 5).

angles	C ₁₆ H ₁₀ O ₄	C ₁₆ H ₉ N ₁ O ₆	C ₁₆ H ₉ F ₁ O ₄
P1/P2	109.03(4)°	66.03(4)°	57.93(4)°
C4C11C12C17	65.5(1)°(C13/ C17)	63.3(2)°	54.2(2)°
C10C4C11C12	13.4(4)°	12.6(2)°	-11.8(2)
C10C4C11	126.5(1)°	126.1 (2)°	125.7(2)°
C10C4C3	117.8(1)°	118.4(2)°	117.9(2)°
C11C4C3	115.8(1)°	115.4(2)°	116.452°
O20C11C12	110.7(1)°	111.0(2)°	110.6(2)°
O20C11C4	122.8(1)°	123.7(2)°	121.8(2)°
C4C11C12	126.4(1)°	125.3(2)°	127.6(2)°

Plan P1 (C102C3C4C10C5C6C7C8C9) ; Plan P2 (C12C13C14C15C16C17)

Tableau 5: Angles de valence et angles dièdres

Cette rotation s'explique par la gêne stérique engendrée par la courte distance intramoléculaire entre H5 et le cycle phényle. Cette forte interaction se traduit aussi par une ouverture des angles de valence C10C4C11 et C4C11C12 comme indiqué dans le tableau 5 et par la valeur de l'angle dièdre C10C4C11C12 (cf tableau 5). Les atomes C1, O2, C4, C10, C5, C6, C7, C8, C9, sont coplanaires, seul l'atome C3 se trouve légèrement en dehors de 0,12(1) Å.

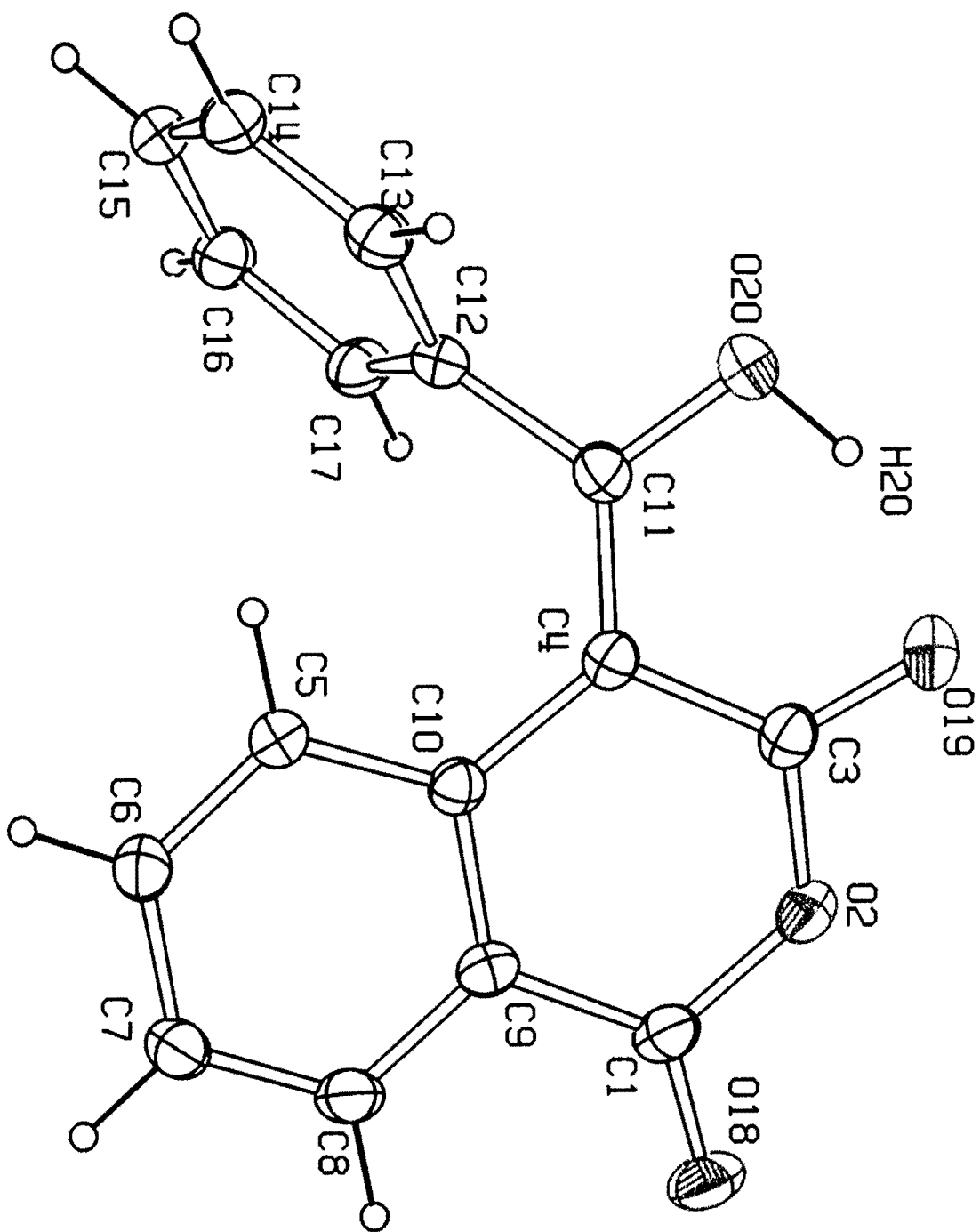


Figure 3: dessin Ortep du composé 1

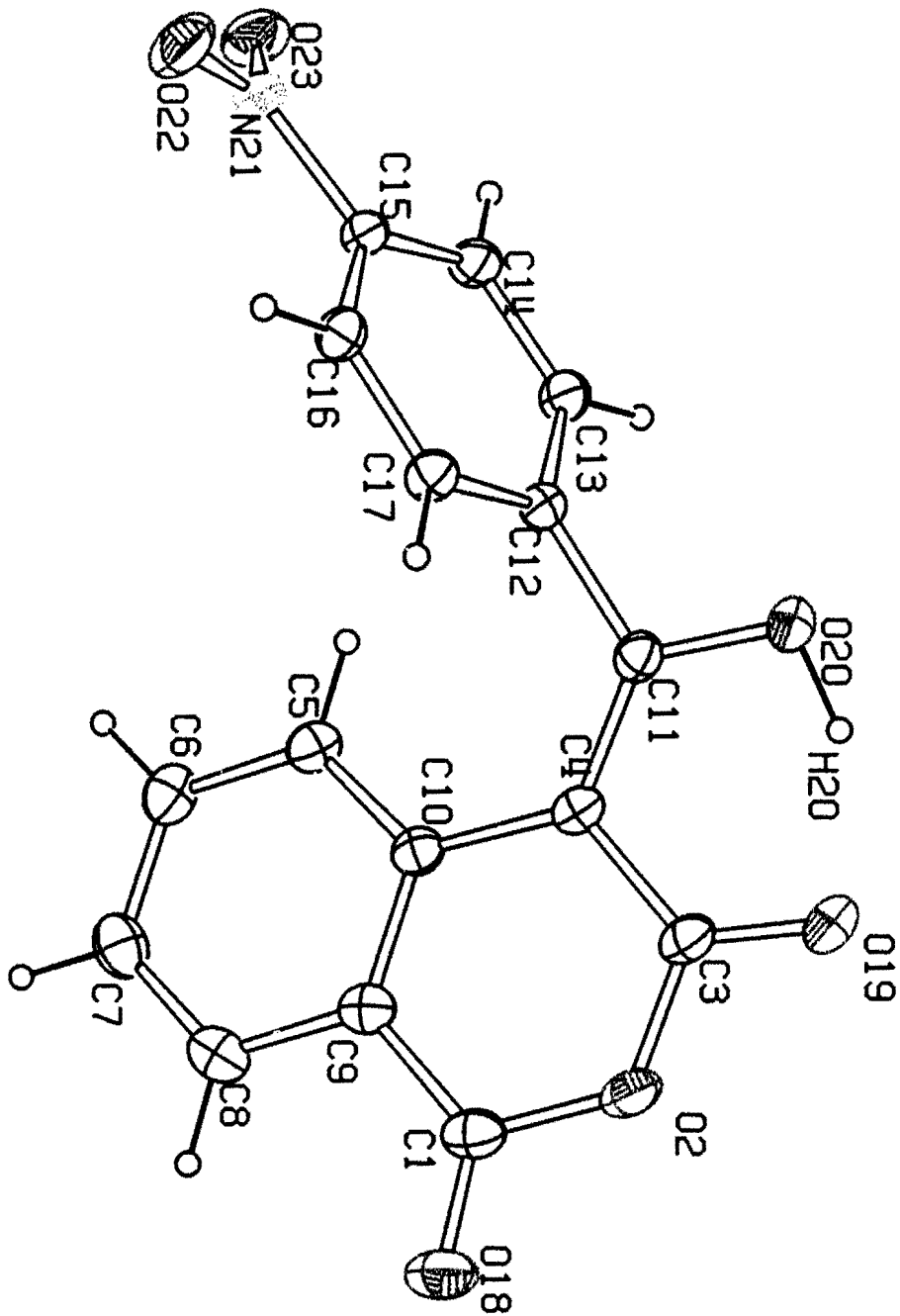


Figure 4: dessin Ortep du composé II

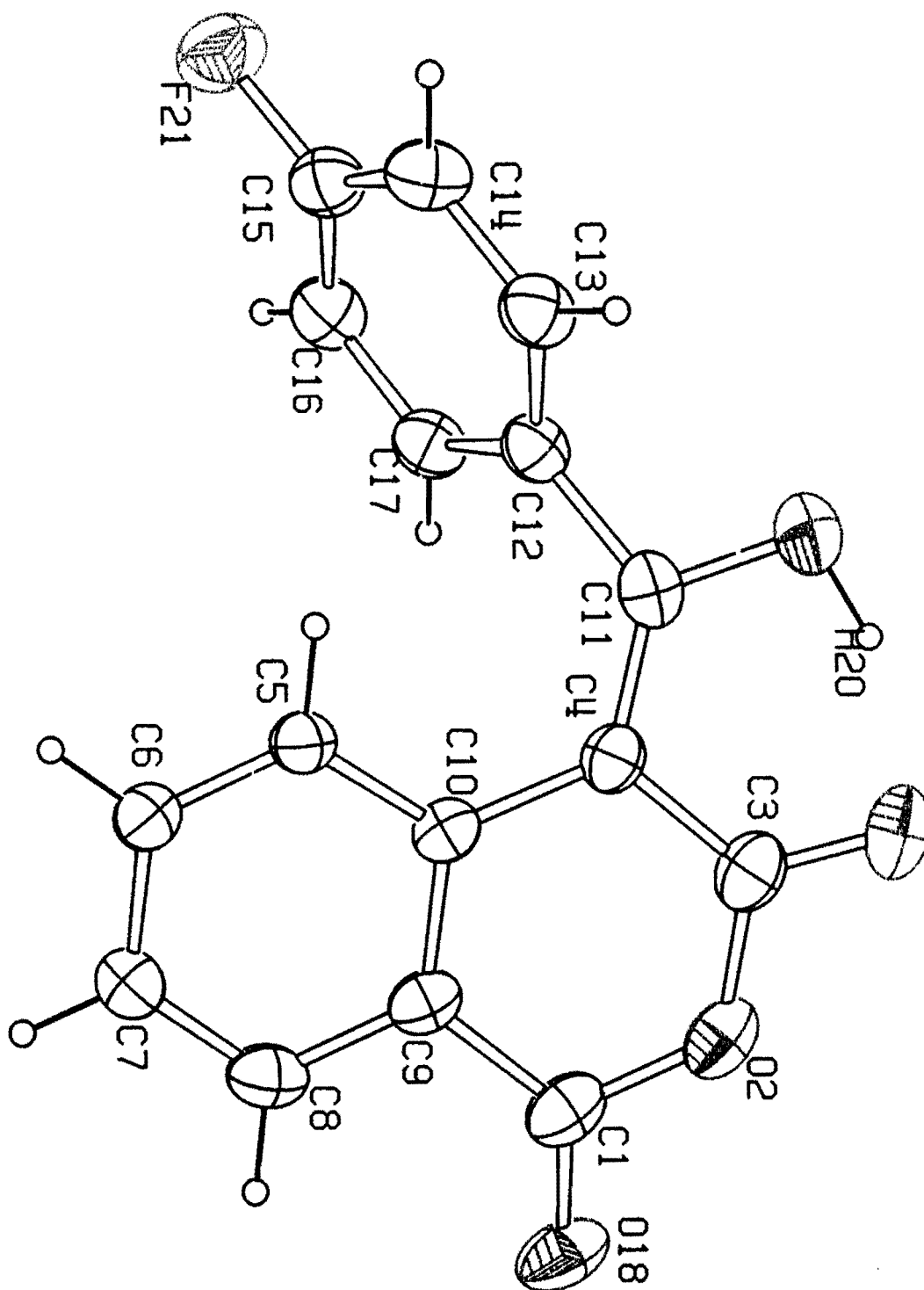


Figure 5: dessin Ortep du composé III

II-3 Conclusion

Ces résultats infirment les conclusions de J. Schneckenburger ⁽⁴⁾ sur l'existence d'un tautomère dicarboxylé à l'état solide. Ils confirment par ailleurs que la forte liaison hydrogène intramoléculaire stabilise le tautomère énolique quelle que soit la phase considérée comme cela avait été montré par Saba et al.⁽³⁾ à partir de l'analyse des spectres de RMN du Carbone 13 et de calculs de type AM1. Afin de vérifier que la position de cet équilibre tautomérique ne dépendait que de la liaison hydrogène intramoléculaire, nous avons analysé l'empilement moléculaire de ces composés. Dans aucun des cas nous n'avons observé d'interactions à courte distance, ou de liaisons hydrogènes, intermoléculaires susceptibles d'influencer l'équilibre tautomérique. Sa position à l'état solide est donc liée à un facteur intrinsèque, la liaison hydrogène intramoléculaire et non à un facteur compétitif propre à l'état solide.

Bibliographie

- 1- Minkin, V. I. , Olekhnovich, L. P. , Zhdanov, Yu A.; Molecular Design of Tautomeric Compounds . 1988, Editeur : D. Reidel Publishing Company
- 2- Bader, R. F. W. , Tang, T. H. , Biegler-König, F. W.;
J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 940-946,946-952
- 3- a- Saba, A., Sib, F.S., Faure, R., Aycard, J.P, Spec.Lett. 1996, 29 1649-1657 .
b- Saba A. "Recherche dans la serie des sels de benzopyrylium , synthese et étude de la structure des sels de 2-benzopyrylium" Thèse d'état es Sciences Physiques, 1996, Ouagadougou.
- 4- a-Schnekenburger J. , Arch.Pharm. ,1965, 298 Bd N°7 411-423 .
b- Schnekenburger J. , Arch.Pharm. , 1965, 298 Bd N°1 4-18
- 5- a- Usgaonkar , R. N.; Tirodkar ,R. B.; J. Indian Chem. Soc. 1969 , 46 (10) 935-944
b- Usgaonkar , R. N.; Tirodkar ,R. B.; J. Indian Chem. Soc. 1971, 48 (2) 192-198
- 6- Atta-Ur-Rahman in N. M. R. Basic Principles ;Springer-Verlag 1986, p30
- 7- Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E.G; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P
J. Amer. Chem. Soc.1985, 107 3902-3909
- 8- Allen, F. H., Kennard, O.; Watson, D. G., Brammer , L ;. Orpen , G ;. Taylor, R
J. Chem. Soc. Perkin Trans II 1987, S1-S19

CHAPITRE IV

ETUDE DE BENZOÏNES ET DE DERIVES DE SELS DE PYRILIUM

I- Introduction

Un des intérêts majeurs de la diffraction des rayons X est de permettre la détermination tridimensionnelle des structures moléculaires. Cette propriété en fait un outil de choix pour l'identification des structures nouvelles obtenues par synthèses ou par extraction du milieu naturel.

Cette partie de notre travail est consacrée à la détermination de structures de différents composés issus de synthèses effectuées soit à Abidjan (dérivés des benzoïnes), soit à Bucarest (Roumanie) (sels de pyrilium), soit à Ouagadougou (Burkina Faso) (l'isofuranone) .

Les résultats de ce travail ont fait l'objet de sept publications qui sont reportées dans l'**annexe IV**:

- a) Pour le composé I: *(2',6'-dichlorophenyl)-1-hydroxy-2-o-toluy-éthane-2-one*;
 $C_{15}H_{12}Cl_2O_2$,
- b) Pour le composé II: *(2',6'-dichlorophenylhydroxy) 2-thia-cyclopentane*;
 $C_{12}H_8Cl_2O_2S$,
- c) Pour le composé III: *-(2',6'-dichlorophenylhydroxy) 2-methoxyphenyléthane-2-one*;
 $C_{15}H_{12}Cl_2O_3$,
- d) Pour le composé I: *(Z)-N-t-butyl-3,6,6-triméthyl-2 heptèncarboxamide*; $C_{14}H_{25}NO_2$
- e) Pour le composé II: *N-(4-méthyl-6phényl-2H-pyran-2-ylidène)-N-méthyl benzenaminium iodide*; $C_{19}H_{18}INO$
- f) Pour le composé III: *N-(4,6-diphényl-2H-pyran-2-ylidène)-N-méthyl benzenaminium iodide-chloroforme*; $C_{24}H_{20}INO-CHCl_3$,
- g) Pour le composé IV : *perchlorate de N-(4-méthyl-2,6-ditertibutyl-2H-pyran-2-ylidène)-N-méthyl benzenaminium*; $C_{14}H_{24}ClNO_5$
- h) Pour le composé V : *perchlorate de N-(4,6-disopropyl-2H-pyran-2-ylidène)-N-méthyl benzenaminium* ; $C_{12}H_{20}ClNO_5$
- i) pour le composé : *1-(nitropropyl) isobenzofuran-3-one*; $C_{11}H_{11}N_1O_4$

II- Etude des benzoïnes

II-1 Introduction

Ces composés synthétisés à Abidjan dans le Laboratoire de chimie organique de l'Université de Cocody, sont des intermédiaires d'acides benzyliques ayant un fort potentiel insecticide. L'objectif de cette détermination structurale est de permettre, à terme, une optimisation de la fabrication de ces insecticides et d'éviter l'obtention de diastéréoisomères inactifs voire toxiques.

Ces composés sont obtenus par condensation de deux aldéhydes non énolesables en milieu éthanolique et en présence de KCN⁽¹⁻²⁾. Les aldéhydes utilisés sont le 2,6-dichlorobenzaldéhyde sur lequel sont condensés soit le 2-méthyl-benzaldéhyde, soit le 2-thiophène-carboxaldéhyde, soit le 2-méthoxy-benzaldéhyde.

Les différents produits étudiés sont représentés dans la figure 1 et les caractéristiques cristallographiques dans le tableau 1 et en **annexe IV₁**.

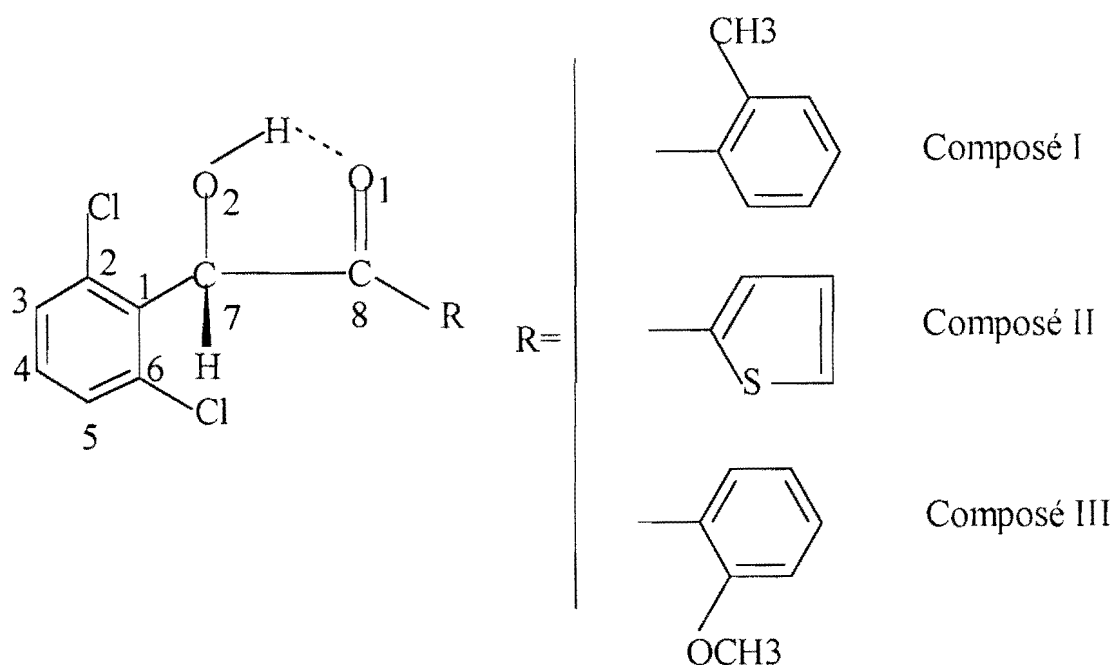


Figure 1 : Formules des composés étudiés

	Composé I: C ₁₅ H ₁₂ Cl ₂ O ₂	Composé II: C ₁₂ H ₈ Cl ₂ O ₂ S	Composé III: C ₁₅ H ₁₂ Cl ₂ O ₃
Dimensions(mm ³) :	0.55x0.45x0.35	0.3x0.2x0.1	0.55x0.35x0.25
Forme:	prisme	prisme	prisme
Couleur:	jaune	orange	jaune
Groupe de symétrie:	monoclinique	triclinique	monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c	P -1	P 2 ₁ /c
Masse molaire :	295.16 g.mol ⁻¹	287.14 g.mol ⁻¹	311.164 g.mol ⁻¹
Nombre de molécules dans la maille :	Z = 4	Z = 2	Z = 12
Paramètres de la maille :			
a =	7.534(1)Å	8.022(1)Å	11.137(1)Å
b =	16.230(1) Å	7.982(1) Å	24.519(1) Å
c =	11.911(1) Å	10.842(1) Å	16.348(1) Å
α =	90.00(1)°	79.714(1)°	90.00(1)°
β =	108.382(1)°	72.986(1)°	108.403(1)°
γ =	90.00(1)°	67.265(1)°	90.00(1)°
Volume de la maille : V =	1382.1(4) Å ³	610.58(12) Å ³	4235.8(8) Å ³
Densité calculée : Dc =	1.42 g/cm ³	1.562 g/cm ³	1.46 g/cm ³
λ =	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Coef. d'abs. : μ (MoKα) =	4.63 cm ⁻¹	0.687 cm ⁻¹	4.62 cm ⁻¹
F(000) =	608e	292e	1920e
Facteur de réliabilité : R =	0.058	0.0373	0.083
Nombre de réflexions mesurées :	2736	2286	8660
Nombre de réflexions uniques :	2645	2286	8461
Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement :	1969[I _{obs} >3σ]	1559[I _{obs} >2σ]	6916[I _{obs} >0.5σ]
Nombre de variable :	172	180	541

le composé I: (2',6'-dichlorophenyl)-1-hydroxy-2-o-toluy-l-éthane-2-one; C₁₅H₁₂Cl₂O₂,

le composé II: (2',6'-dichlorophenylhydroxy) 2-thia-cyclopentane; C₁₂H₈Cl₂O₂S,

le composé III: -(2',6'-dichlorophenylhydroxy) 2-methoxyphenyléthane-2-one; C₁₅H₁₂Cl₂O₃,

Tableau 1 : Données cristallographiques à 298K

II-2 Résultats et discussions

Les structures déterminées sont représentées par les figures 2, 3 et 4.

L'examen des données du tableau 1 montre les particularités suivantes :

- pour le composé III l'unité asymétrique contient trois molécules indépendantes ;
- le composé II cristallise dans un groupe de symétrie différent des deux autres. La détermination structurale indiquera que pour ce composé, le cycle thiophénique présente un désordre.

L'analyse des structures moléculaires indique que ces trois composés se caractérisent par l'existence d'une forte liaison hydrogène intramoléculaire entre l'oxygène du groupement carbonyle ($>C=O$) et l'hydrogène de l'alcool vicinal. Cette forte liaison hydrogène impose une planéité presque parfaite au pseudo cycle à cinq atomes ($O_1C_8C_7O_2H = 1.4(1)^\circ$ pour I ; $-6.3(1)^\circ$ pour II et $5.9(1)^\circ, -7.4(1)^\circ$ et $-3.8(1)^\circ$ pour III).

De plus, tous ces composés présentent un groupement carbonyle conjugué à un système aromatique soit:

- un o-méthylbenzène (composé I),
- un cycle thiophénique (composé II),
- un o-méthoxybenzène (composé III).

Ceci confère à cette partie des molécules, une quasi planéité qui se traduit par un angle dièdre $C_{10}C_9C_8O_1$, très faible ($-5.8(1)^\circ$ pour I ; $8.2(1)^\circ$ pour II ; $-16.9(1)^\circ$, $21.9(1)^\circ$ et $13.6(1)^\circ$ pour III). L'écart à la planéité est lié aux interactions intramoléculaires intervenant entre les deux cycles aromatiques.

Pour les dérivés I et III qui possèdent un groupement méthyle ou méthoxy respectivement, en ortho de la liaison C_8C_9 , nous constatons une orientation différente de ce groupement par rapport au pseudocycle. Ainsi le groupement méthoxy est anti alors que le groupement méthyle est syn par rapport au pseudocycle. Ceci peut s'expliquer en considérant d'une part la minimisation des interactions électrostatiques entre l'oxygène du groupement méthoxy et l'oxygène de carbonyle, mais aussi en tenant compte de la minimisation des interactions stériques entre le méthyle et les chlores du cycle benzénique. Dans le composé I les distances $C_{14} \cdots Cl_2$ et $C_{15} \cdots Cl_1$ sont respectivement égales à $3.654(1)\text{Å}$ et $3.939(1)\text{Å}$.

Pour le composé II qui ne présente pas de substituants en ortho pouvant engendrer des interactions de ce type, le soufre peut donc se trouver indifféremment syn ou anti. Ceci se traduit par un désordre (solution solide) au niveau du cycle thiophène avec un taux d'occupation de l'ordre de (60/40). Le taux d'occupation le plus abondant correspond à celui pour lequel le soufre est le plus éloigné des atomes de chlore du cycle dichlorobenzénique (4.5(1)Å et 3.85(1)Å respectivement).

De plus, les deux cycles aromatiques sont quasi orthogonaux ; l'angle entre les plans P1(C1C2C3C4C5C6) et P2(C9C10C11C12C13C14) est respectivement égal à 101.5(1)° et 72.2(1)°, 75.2(1)° et 98.2(1)°, pour les composés I et III respectivement, alors que dans le cas du composé II il est de 87(1)° (cf. tableau 3).

Composé I: C ₁₅ H ₁₂ Cl ₂ O ₂	Composé II: C ₁₂ H ₈ Cl ₂ O ₂ S	Composé III: C ₁₅ H ₁₂ Cl ₂ O ₃
O2-H ^{...} O1 = 1.960(1) (Å)	O2-H ^{...} O1 = 2.24(3) (Å)	O2A-H2A ^{...} O1A 1.919(3) (Å) O2B-H2B ^{...} O1B 2.156(2) (Å) O2C-H2C ^{...} O1C 2.020(2) (Å)
C15-H15A ^{...} O1 = 2.214(1) (Å)	C7-H7 ^{...} O2 = 2.04(3) (Å)	C7A-H7A ^{...} O2A 1.956(3) (Å) C7B-H7B ^{...} O2B 1.957(2) (Å) C7C-H7C ^{...} O2C 1.952(2) (Å)
		C16A-H19A ^{...} O15A 1.957(2) (Å) C16A-H21A ^{...} O15A 1.955(2) (Å) C16A-H20A ^{...} O15A 1.955(2) (Å) C16B-H19B ^{...} O15B 1.973(2) (Å) C16B-H21B ^{...} O15B 1.971(2) (Å) C16B-H20B ^{...} O15B 1.970(2) (Å) C16C-H19C ^{...} O15C 1.963(2) (Å) C16C-H21C ^{...} O15C 1.963(2) (Å) C16C-H20C ^{...} O15C 1.962(2) (Å)

Tableau 2 : Distances intramoléculaires significatives entre les atomes non liés

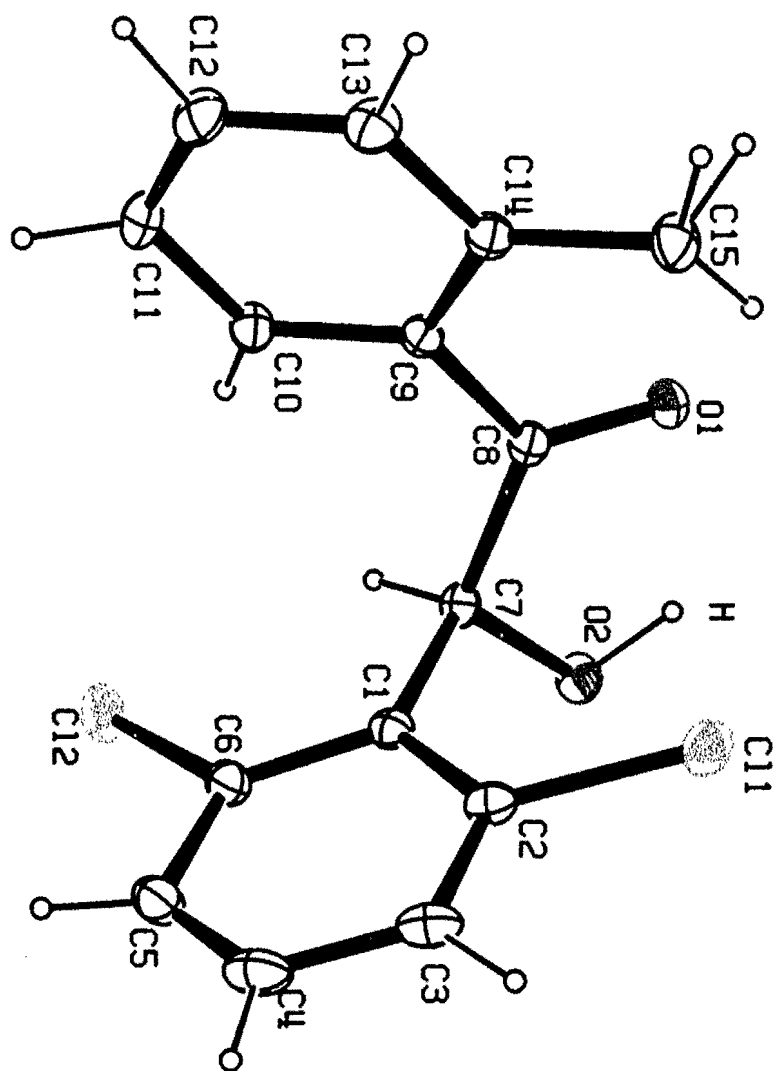


Figure 2: dessin Ortep du composé 1⁽³⁾

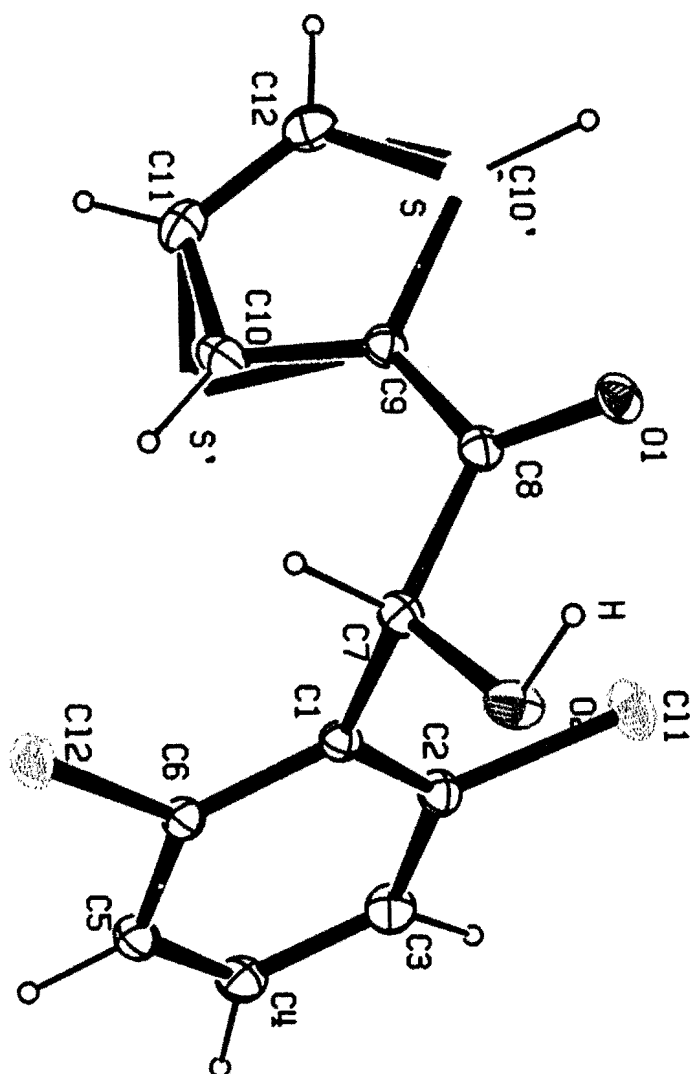


Figure 3: dessin Ortep du composé II⁽³⁾

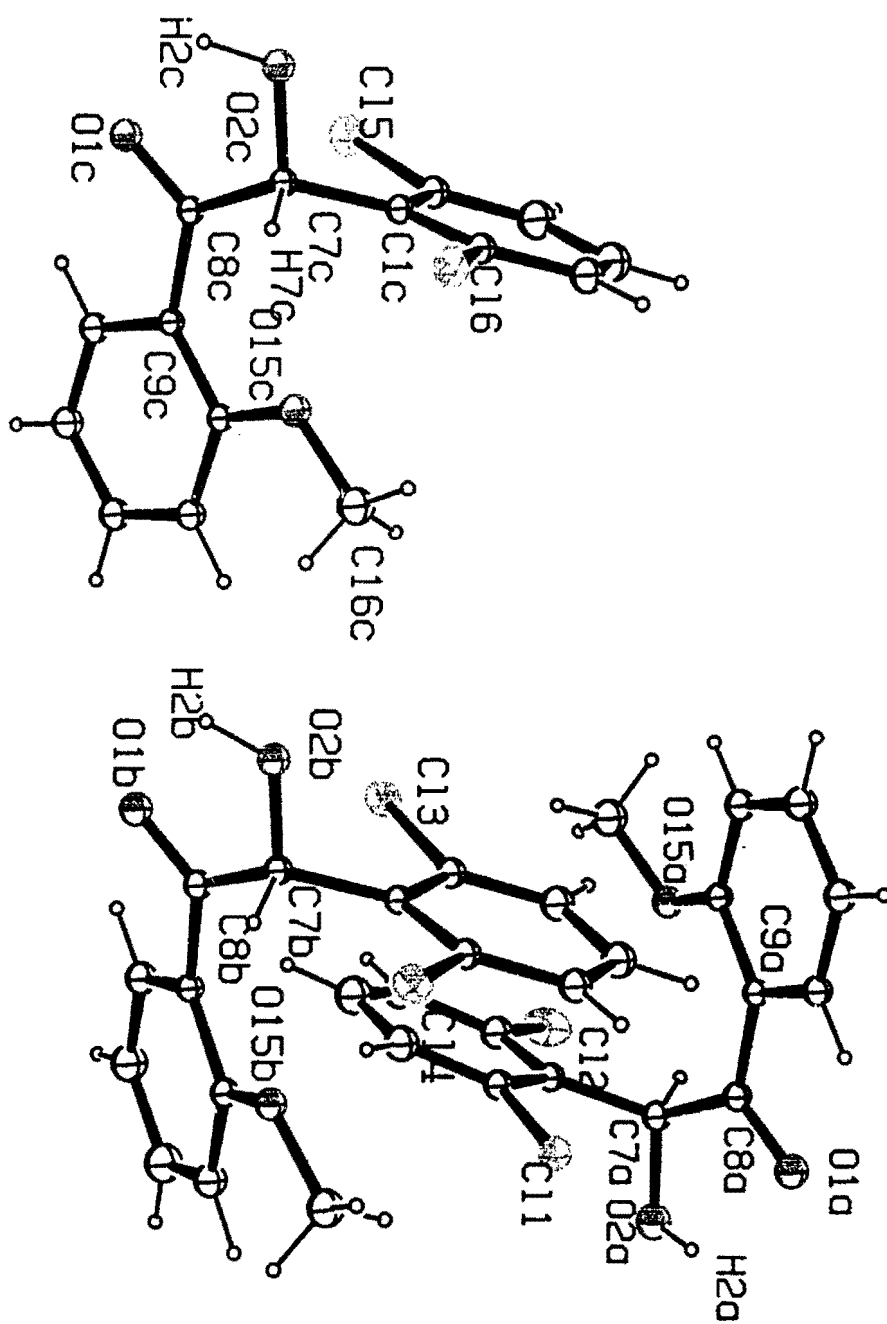


Figure 4: dessin Ortep du composé III⁽³⁾

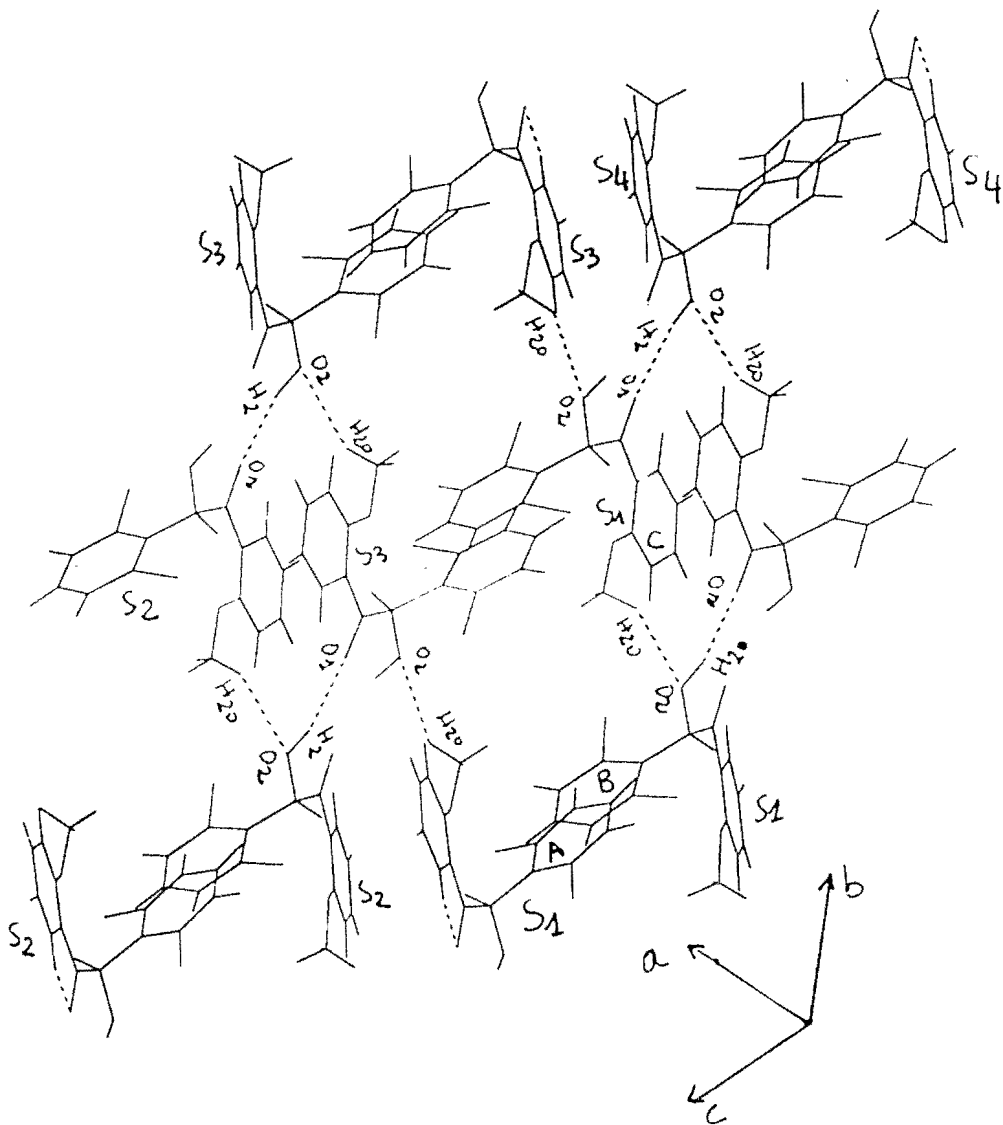


Figure 5: dessin de l'empilement du composé III

Composé I: C ₁₅ H ₁₂ Cl ₂ O ₂	Composé II: C ₁₂ H ₈ Cl ₂ O ₂ S	Composé III: C ₁₅ H ₁₂ Cl ₂ O ₃
O2C7C8O1 1.4(1)° Cl2C6C1C7 3.6(1)° C6C1C7H7 -1.2 C10C9C8O1 -5.8 O2C7C8C9 -179.5	O2C7C8O1 -6.3(1)° Cl2C6C1C7 5.7(1)° C6C1C7H7 -23.6(1)° C10C9C8O1 8.2(1)° O2C7C8C9 -179.8(1)°	O2C7C8O1 5.9(1)°; -7.4(1)°; -3.8(1)° Cl2C6C1C7 -4.8(1)°; 3.5(1)°; 2.1(1)° C6C1C7H7 -157.4(1)°; 157.6(1)°; 157.2(1)°; C10C9C8O1 -16.9(1)° ; 21.9(1)°; 13.6(1)° O2C7C8C9 -176.1(1)° 175.9 (1)°; -178.1(1)°
P1/ P2A = 101.4(3)°	P1/ P2A = 86.9 (3)° P1/ P2B = 87.5 (3)° P2A(C9C10C11C12S') P2B(C9C10'C11C12S)	P1A/ P2A = 72.1(3)° P1B/ P2B = 75.1(3)° P1C/ P2C = 98.1(3)°

Tableau -3: Angles dièdres et plans moyens (°)

Composé I: C ₁₅ H ₁₂ Cl ₂ O ₂	Composé II: C ₁₂ H ₈ Cl ₂ O ₂ S	Composé III: C ₁₅ H ₁₂ Cl ₂ O ₃
O1---H5 2.56(3) (Å) [code: x-1,y,z] O1---H5 2.58(2) (Å) [code: x,-y+1/2,z+3/2].		O1B-H2C = 2.31(2) (Å) O1C-H2B= 2.123(2) (Å) [code: -x-1,-y,-z+1]
		Empilement moléculaire O2C-H20A = 2.412(2) (Å) [code: -x,-y,-z-1] O2B-H20C = 2.59(2) (Å) [code: x-1,y,z].

Tableau 4: Distances intermoléculaires

L'analyse des empilements de ces composés montre un comportement singulier du composé II (cf. **annexe IV₁**) pour lequel il n'existe pas d'interactions intermoléculaires à courte distance.

Par contre, le composé I (cf. **annexe IV₁**) présente deux liaisons hydrogènes intermoléculaires fortes (2.5 Å environ) entre les atomes O1 et H5 des molécules voisines.

Dans le composé III(cf. figure 4), pour lequel nous avons trois molécules indépendantes dans l'unité asymétrique, nous observons de fortes liaisons hydrogènes intermoléculaires entre l'oxygène O1 et les hydrogènes H2 des molécules B et C et H20 des molécules A et B et O2 des molécules B et C (cf. tableau 4 et figure 5).

II-3 Conclusion

L'étude par diffraction des rayons X a permis de déterminer les structures moléculaires de ces trois composés et de montrer qu'à l'état solide leur organisation est contrôlée par la forte liaison intramoléculaire entre le groupement carbonyle et l'alcool vicinal ainsi que par une minimisation des interactions électrostatiques entre les différents substituants des cycles aromatiques.

III- Sels de pyrilium et dérivés

III-1 Introduction

Les sels de pyrilium sont des systèmes hétérocycliques aromatiques comportant un oxygène chargé positivement qui jouent un rôle essentiel dans une très grande variété de réaction de synthèse en chimie organique ⁽⁴⁻⁵⁾.

Ces composés que l'on retrouve dans de nombreux produits naturels sont à la base d'une recherche active en particulier pour développer leurs propriétés photophysiques ⁽⁶⁾. Les travaux de l'école Roumaine, initiés par A. T. Balaban, sont à l'origine d'une grande partie des progrès obtenus dans la synthèse et l'étude de la réactivité de ces dérivés.

Actuellement, l'équipe de C. Uncuta développe, à l'institut de Chimie de Bucarest, une étude mécanistique sur la réactivité des sels de pyrilium et en particulier sur leur réaction avec l'hydroxylamine. Cette réaction, découverte en 1958, permet d'obtenir avec de très bons rendement des oxydes de pyridine à partir des sels de pyrilium.

Dans le cadre d'une collaboration scientifique avec cette équipe, nous avons été amenés à déterminer la structure de plusieurs de ces composés afin de confirmer les résultats obtenus par spectrométrie lors de l'étude de leur réaction avec l'hydroxylamine.

Ce travail a fait l'objet de quatre publications qui sont jointes dans l'**annexe IV**.

I- (Z)-N-t-butyl-3,6,6-triméthylhept-2-ène-5-oxo-carboxamide; C₁₄H₂₅NO₂

II- N-(4-méthyl-6-phenyl-2H-pyran-2-ylidène)-N-méthyl benzenaminium iodide;

C₁₉H₁₈INO

III- N-(4,6-diphenyl-2H-pyran-2-ylidène)-N-méthyl benzenaminium iodide-chloroform;

C₂₄H₂₀INO.CHCl₃.

IV- perchlorate de N-(4-méthyl-2,6-ditertibutyl-2H-pyran-2-ylidène)-N-méthyl

benzenaminium; C₁₄H₂₄ClNO₅

V- perchlorate de N-(4,6-disopropyl-2H-pyran-2-ylidène)-N-méthyl benzenaminium ;

C₁₂H₂₀ClNO₅

Le composé I (cf. figures 6, 7) a été synthétisé par réaction du (4-Z)2,2,5,8,8-pentaméthyl-4-nonène-3,7-dione (3-E)-oxime, alors que les deux autres types de composés

(cf. figures 9,10) ont été obtenus par réaction de l'imine correspondante avec un excès d'iodure de méthyle.

Les produits ont été cristallisés dans le chloroforme et pour le composé III une molécule de ce solvant reste incluse dans la maille cristalline. Les données cristallographiques de ces composés sont reportées dans les tableaux 5, 6 et en annexe IV₂.

III-2 Structure de la (Z)-N-t-butyl-3,6,6-trimethylhept-2-ène-5-oxo-carboxamide; C₁₄H₂₅NO₂

Ce composé est un produit de réaction secondaire obtenu lors du traitement de la (4-Z)-2, 2, 5, 8, 8- pentaméthyl-4-nonène-3. 7 dione (3-E) oxime par le chlorure de thionyle en solution dans l'éther éthylique. Après réaction, ce sous-produit est séparé par chromatographie et recristallisé dans l'éthanol. Les caractéristiques cristallographiques du composé I sont données dans le tableau 5. La structure moléculaire est représentée dans la figure 7 et l'empilement dans la figure 8. Les résultats de l'analyse du solide par diffraction des rayons X confirment ceux obtenus en solution par RMN du proton. Ils indiquent une configuration Z autour de la double liaison C4C6 et de l'amide. Si les longueurs de liaisons et les angles de valences ont des valeurs classiques, nous devons cependant noter la faible valeur de l'angle N2C5C4 (113.9(1)°). Les valeurs des angles dièdres (cf. tableau en **annexe IV₂**) confirment la planéité du système conjugué (N2C5O1C4C6), le plan du groupement carbonyle C10O3 quasi éclipsé avec la liaison C8C6 fait un angle dièdre de 106° par rapport au plan du système conjugué. Cette configuration minimise les interactions stériques avec le groupement tertio butyle C9C17C15C13 qui se trouve en situation anti avec le reste de la molécule.

Par contre, le second groupement tertio butyle C7C12C14C16 est syn par rapport au carbonyle C5O1. Dans cette situation, il est possible d'éliminer les interactions syn 1,3 (avec l'hydrogène porté par le C4) que l'on observerait dans l'amide de configuration E. L'orientation relative du carbonyle de l'amide et du groupement cétonique suggère une interaction intramoléculaire de type nucléophile électrophile ⁽⁷⁾.

Cependant, la distance O1...C10 de 3.646(2)Å est très grande par rapport à celles observées normalement ⁽⁸⁾.

L'analyse de l'empilement montre l'existence de liaisons hydrogène intermoléculaires entre O1...H2-N2 (I-IV) O3...H16B.

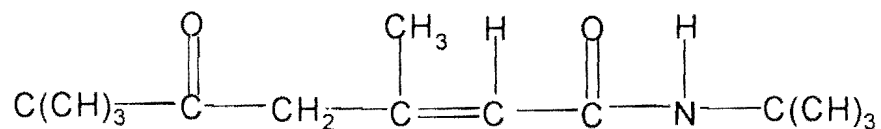


Figure 6: Schéma du composé 1

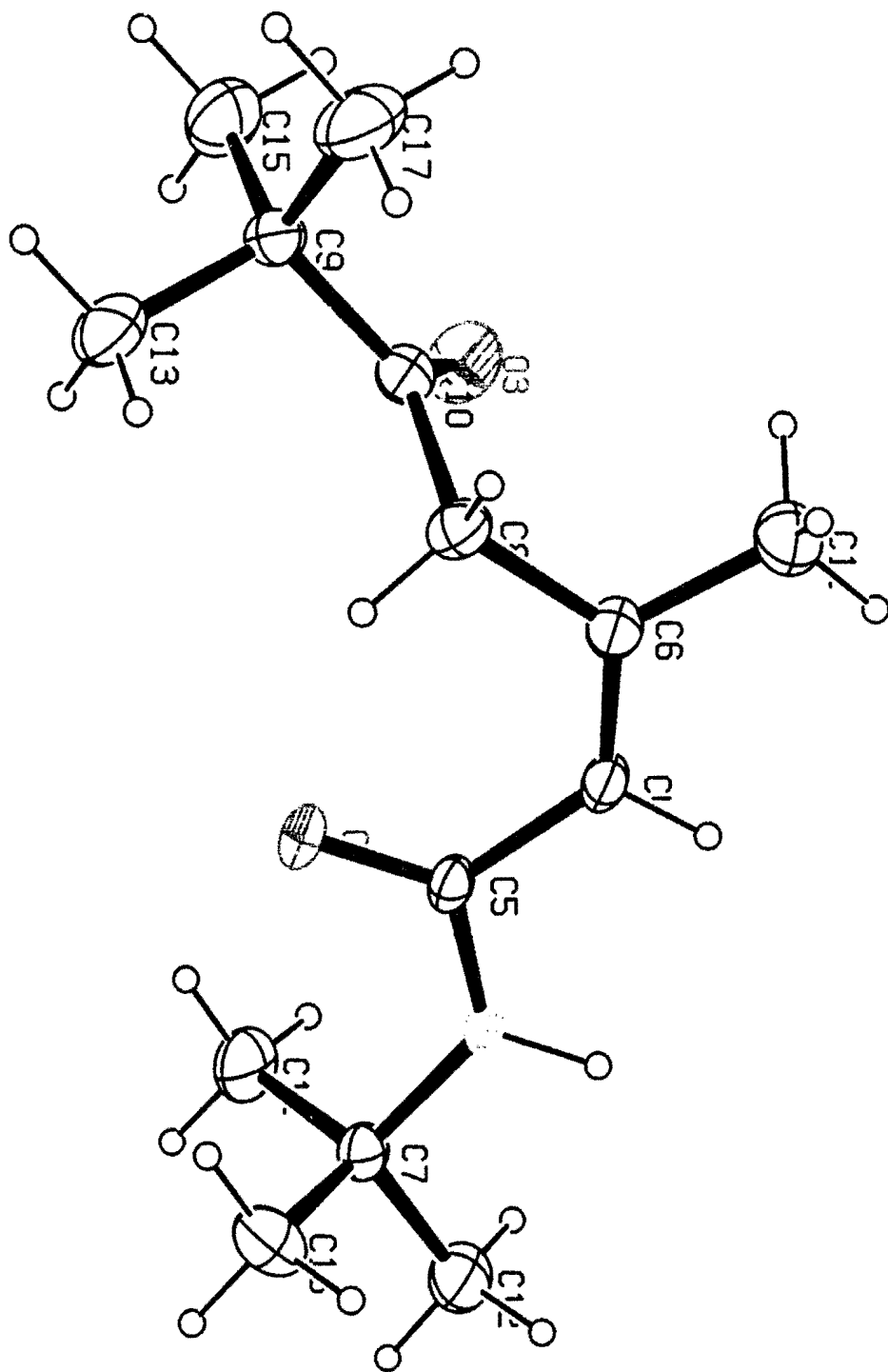


Figure 7: dessin Ortep du composé 1⁽³⁾

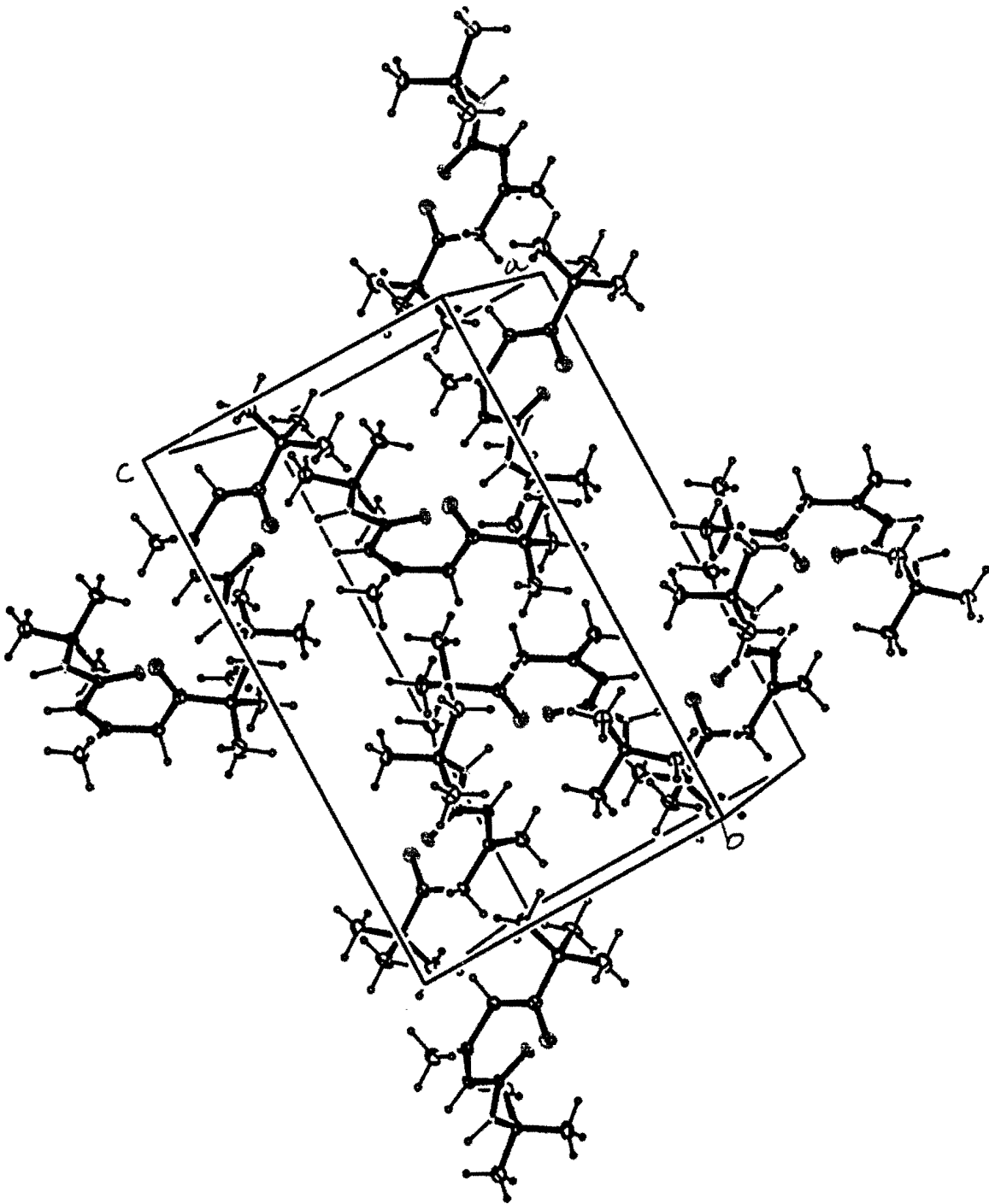


Figure 8: dessin de l'empilement du composé I

	Composé I: $C_{14}H_{25}NO_2$
Dimensions(mm ³) :	0.5x0.2x0.15
Forme:	prisme
Couleur:	incolore
Groupe de symétrie:	monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c
Masse molaire :	239.36 g.mol ⁻¹
Nombre de molécules dans la maille :	Z = 4
Paramètres de la maille :	
a =	10.709(1)Å
b =	16.377(1)Å
c =	9.455(1)Å
α =	90.00(1)°
β =	110.414(1)°
γ =	90.00(1)°
Volume de la maille : V =	1553.8(4)Å ³
Densité calculée : D _c =	1.023 g/cm ³
λ =	0.71073 Å
Coef. d'abs. : μ (MoK α) =	0.67 cm ⁻¹
F(000) =	528e
Facteur de réliabilité : R =	0.08
Nombre de réflexions mesurées:	3110
Nombre de réflexions uniques :	1868
Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement :	1868[I _{obs} >3 σ]
Nombre de variable :	154

Composé I- (Z)-N-t-butyl-3,6,6-trimethylhept-2-ène-5-oxo-carboxamide; $C_{14}H_{25}NO_2$

Tableau 5: Données cristallographiques

III-3 Etude des sels d'iminium issus des sels de pyriliums

Les composés II, III, IV et V (cf. figure 9), obtenus par action de l'iodure de méthyle sur l'imine de sel de pyrilium de l'acide perchlorique, sont des sels d'iminiums. La détermination de ces structures a été effectuée afin de déterminer la position relative des substituants sur l'azote de l'ion iminium. Les données cristallographiques sont reportées dans le tableau 6.

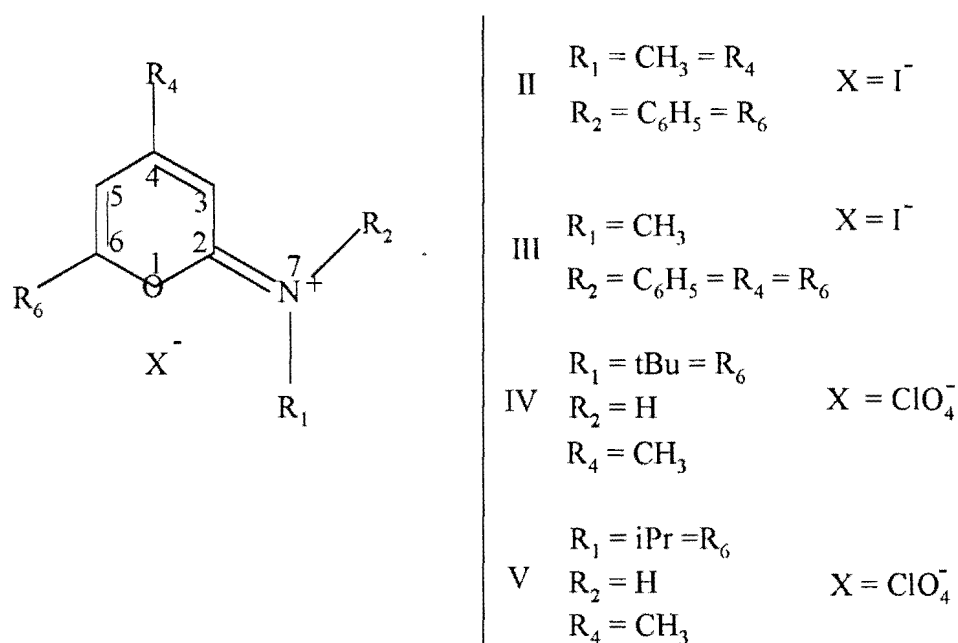


Figure 9 : Schéma des composés II, III, IV et V

	Composé II: C ₁₉ H ₁₈ INO	Composé III: C ₂₄ H ₂₀ INO·CHCl ₃	Composé IV: C ₁₄ H ₂₄ Cl NO ₅	Composé V: C ₁₂ H ₂₀ ClNO ₅
Dimensions(mm ³) :	0.03x0.32x0.4	0.1x0.15x0.45	0.2x0.3x0.45	0.1x0.15x0.45
Forme:	plate	aiguille	prisme	aiguille
Couleur:	orange	incolore	incolore	incolore
Groupe de symétrie.	orthorhombique	monoclinique	orthorhombique	orthorhombique
Groupe d'espace	P bca	C 2/c	P bca	P212121
Masse molaire :	403.26 g.mol ⁻¹	584.53 g.mol ⁻¹	321.801 g.mol ⁻¹	279.74 g.mol ⁻¹
Nombre de molécules dans la maille :	Z = 8	Z = 8	Z = 8	Z = 4
Paramètres de la maille :				
a =	8.6733(1)Å	34.555(1)Å	12.704(1)Å	8.564(1)Å
b =	16.9360(1) Å	7.125(1) Å	12.093(1) Å	10.647(1) Å
c =	23.7983(1) Å	24.330(1) Å	22.319(1) Å	16.933(1) Å
α =	90.00(1)°	90.00(1)°	90.00(1)°	90.00(1)°
β =	90.00(1)°	121.00(1)°	90.00(1)°	90.00(1)°
γ =	90.00(1)°	90.00(1)°	90.00(1)°	90.00(1)°
Volume de la maille : V =	3495.8(8) Å ³	5134.7(8) Å ³	3428.9(4) Å ³	1544.0(4) Å ³
Densité calculée : D _c =	1.532 g/cm ³	1.51 g/cm ³	1.247 g/cm ³	1.21 g/cm ³
λ =	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Coef. d'abs. : μ (MoKα) =	18.34 cm ⁻¹	12.57 cm ⁻¹	2.4cm ⁻¹	2.7 cm ⁻¹
F(000) =	1600e	2320e	1376e	596e
Facteur de réliabilité : R =	0.053	0.041	0.116	0.168
Nombre de réflexions mesurées :	3847	3756	2985	1655
Nombre de réflexions uniques :	3464	3430	2702	1643
Nombre de réflexions utilisées dans				
l'affinement :	2714[I _{obs} >3σ]	2742[I _{obs} >3σ]	1426[I _{obs} >3σ]	1070[I _{obs} >3σ]
Nombre de variable :	199	279	217	160

II- N-(4-methyl-6phenyl-2H-pyran-2-ylidene)-N-méthyl benzenaminium iodide; C₁₉H₁₈INO

III- N-(4,6-diphenyl-2H-pyran-2-ylidene)-N- méthyl benzenaminium iodide-chloroform;

C₂₄H₂₀INO·CHCl₃,

IV- perchlorate de N-(4-methyl-2,6-ditertibutyl-2H-pyran-2-ylidene)-N-méthyl benzenaminium;

C₁₄H₂₄ClNO₅

V- perchlorate de N-(4,6-disopropyl-2H-pyran-2-ylidene)-N-méthyl benzenaminium ; C₁₂H₂₀ClNO₅

Tableau 6 : Données cristallographiques à 298K

Dans le cas des iodures (composés II et III), la résolution des structures a pu être aisément effectuée et a conduit à trois publications reportées en **annexe IV**₂. Par contre, pour les dérivés de type perchlorate (composés IV et V), l'existence d'un important désordre au niveau de l'ion ClO₄⁻ n'a pas permis d'obtenir des facteurs de reliabilité convenables (R=11.6% et R=16% pour les composés IV et V respectivement).

Dans ces conditions, si la stéréochimie des substituants a pu être convenablement déterminée et répondre aux objectifs initiaux, les paramètres géométriques, et en particulier ceux du composé V, restent entachés d'erreurs très importantes.

	II	III
O1-C2	1.330	1.329
C2-C3	1.397	1.406
C3-C4	1.364	1.370
C4-C5	1.409	1.408
C5-C6	1.350	1.335
C6-O1	1.461	1.380
C6-C9	1.468	1.487
C2-N7	1.318	1.329
C4-C8	1.369	1.465

Tableau 7 : Distances intramoléculaires significatives en (Å)

	II	III
N7C2C3	125.9	126.4
C3C4C8	120.9	120.7
C2C3C4	119.8	118.6
C5C6C9	128.2	129.1
O1C6C5	119.6	119.6
O1C2N7	125.9	113.1
C2N7C15	120.9	119.6
C3C4C5	118.4	119.2

Tableau 8: Angles de valences caractéristiques en (°)

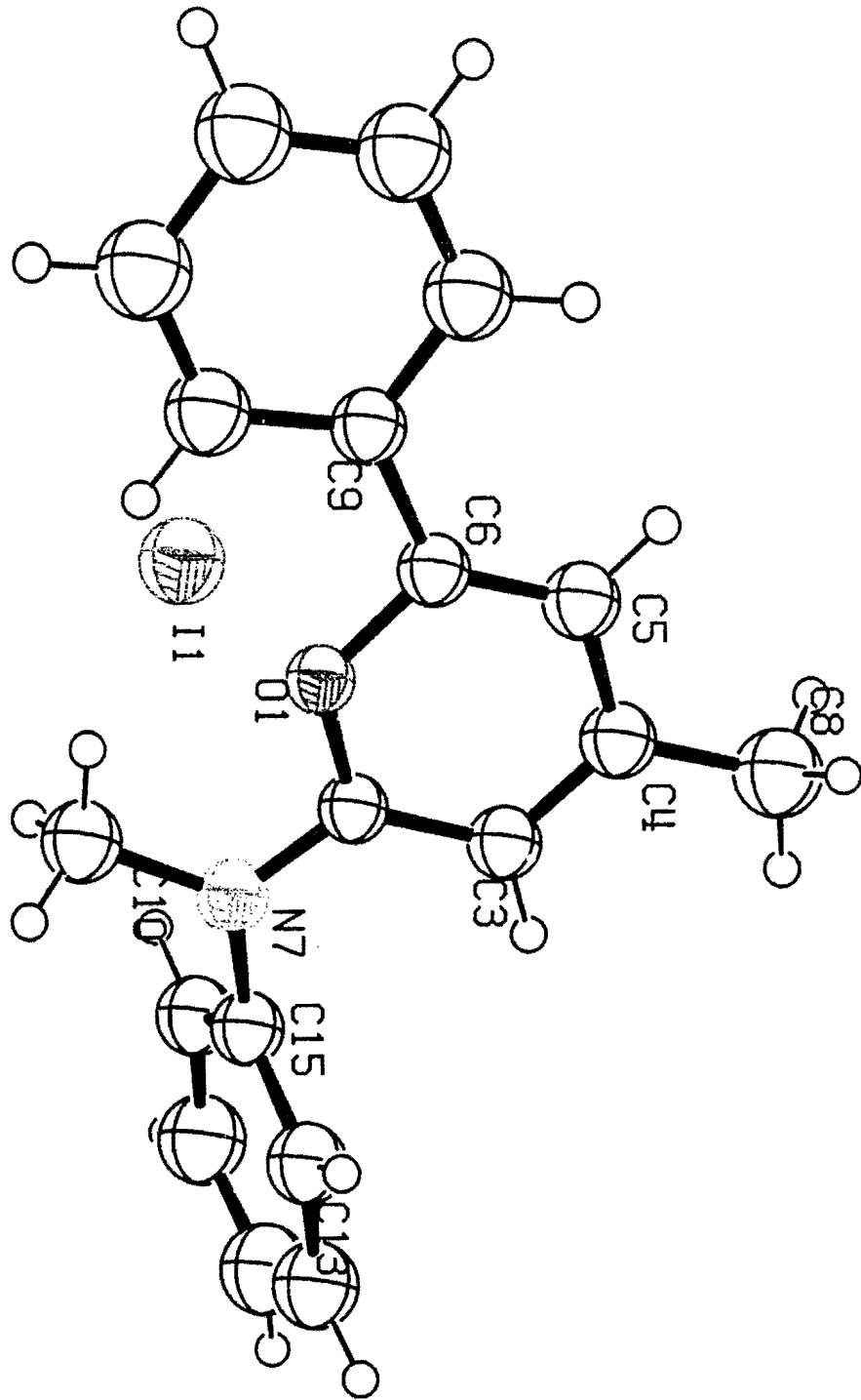


Figure 10: dessin Ortep du composé II⁽³⁾

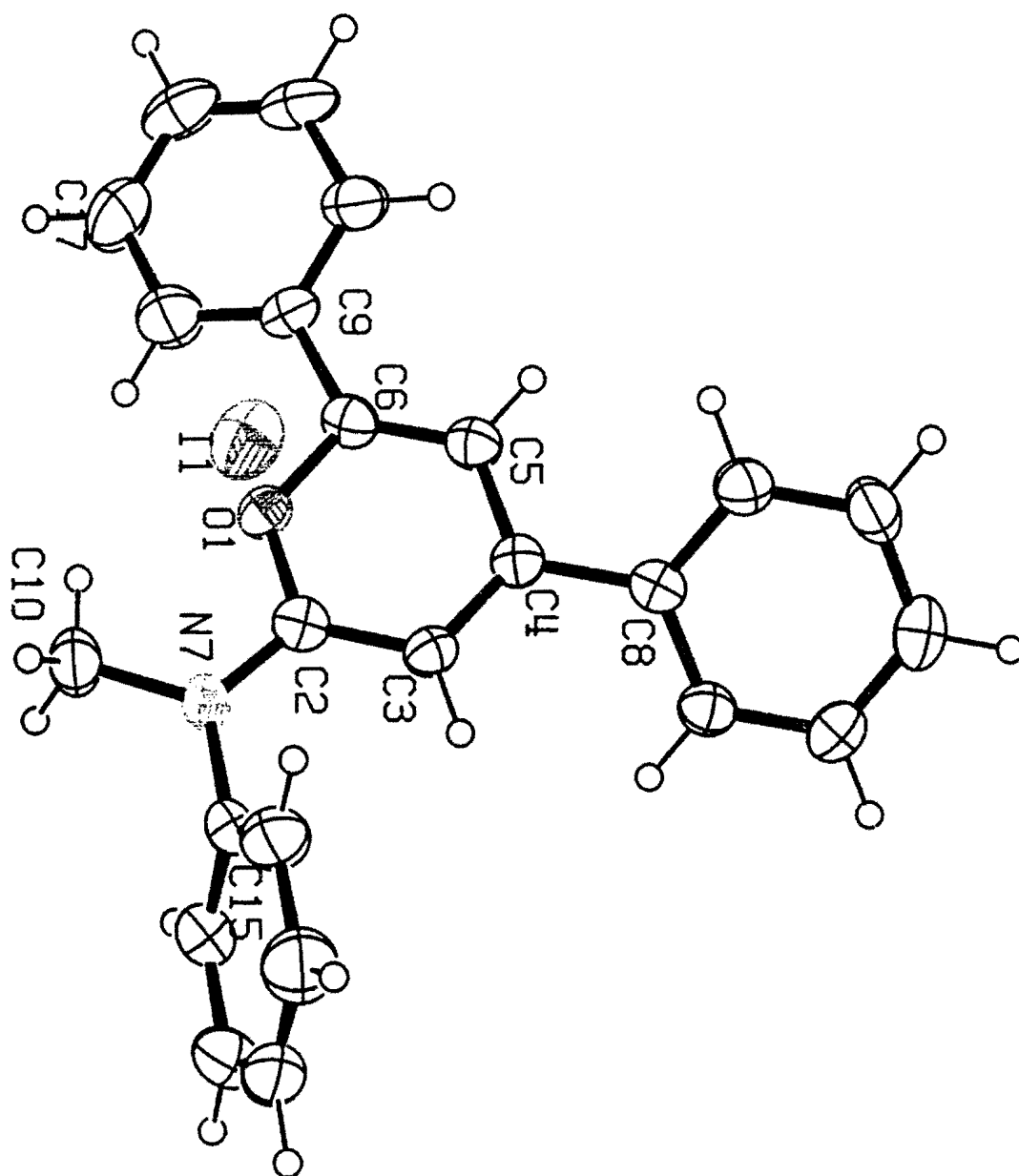


Figure 11: dessin Ortep du composé III⁽³⁾

Tous ces molécules présentent un problème structural important lié à l'existence de deux formes limites, la première **I** (de type iminium) est conjuguée mais non aromatique, la seconde **P** de type pyrilium présente un caractère aromatique (cf. figure 12).

Dans le premier cas, nous devons avoir des longueurs de liaison alternativement longues et courtes, dans le second, toutes les liaisons du cycle doivent être identiques.

L'examen des valeurs du tableau 6 montre une prépondérance de la forme **I** pour ces dérivés.

Pour tous ces dérivés, nous notons une configuration *Z* du motif iminium. Cette situation peut s'expliquer en considérant cette configuration comme thermodynamiquement plus stable que la configuration *E* pour laquelle, le substituant alkyle porté par l'azote serait en interaction syn-1,3 avec l'hydrogène porté par le carbone C4.

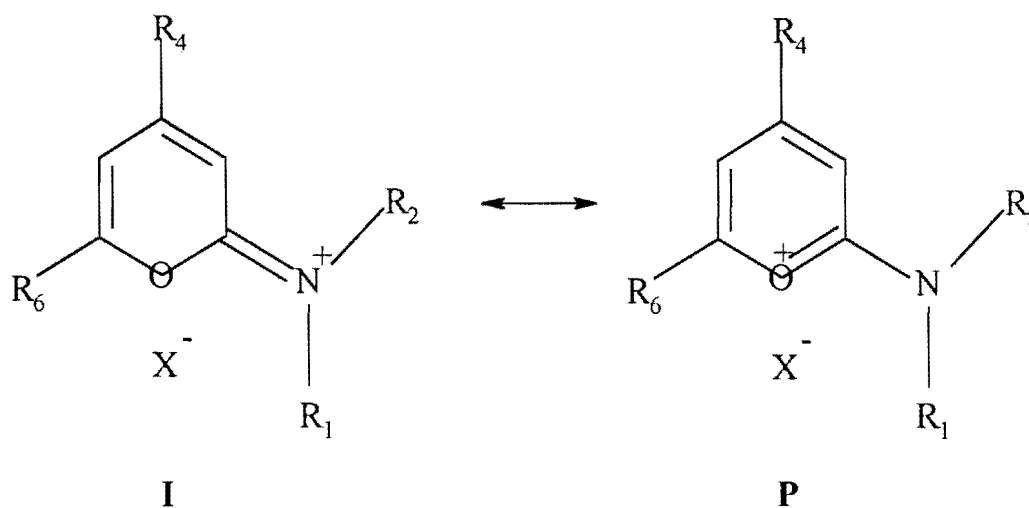


Figure 12 : Schéma des composés II, III, IV et V

IV- Etude de: 3-(1'-nitropropyl) isobenzofuran-1-one; C₁₁ H₁₁ N₁ O₄

IV-1 Introduction

Les isobenzofuranones sont des intermédiaires réactionnels isolables observés dans la préparation des isocoumarines ⁽⁹⁾, des acides benzoïques orthodisubstitués etc....

Elles sont préparées à partir de l'orthocarboxybenzaldéhyde selon la réaction décrite par F. Hauser ⁽¹⁰⁾. Leurs structures ont fait l'objet d'analyses préliminaires par spectrométrie IR et par RMN du proton et du ¹³C ⁽¹¹⁾. Le but de cette étude est de déterminer la structure du diastéréoisomère majoritaire de la 3-(1'-nitropropyl) isobenzofuran-1-one.

Le composé étudié (cf figure 13) a été synthétisé par A. Saba ⁽¹¹⁾ et recristallisé dans le CH₂Cl₂. Lors de cette synthèse, correspondant à l'addition d'un dérivé nitro sur le carbonyle d'un aldéhyde, deux diastéréoisomères sont obtenus dans des proportions différentes (75% et 25%). L'étude effectuée par diffraction des rayons X avait donc pour objet de déterminer la nature du diastéréoisomère présent dans le cristal (cf figure 14). Les données cristallographiques relative à cette analyse sont reportées dans les tableaux 7, 8 9, 10 et en **annexe IV**₃.

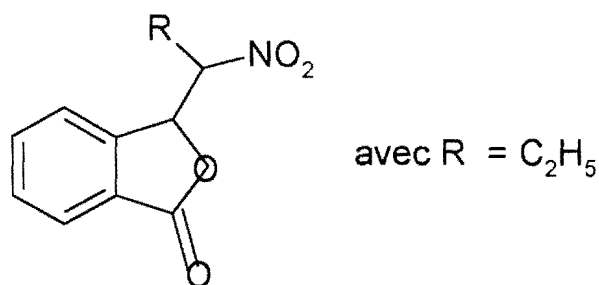


Figure 13 : Schéma du composé

	Composé $C_{11} H_{11} N_1 O_4$
Dimensions(mm ³) :	0.55x0.45x0.35
Forme:	prisme
Couleur:	incolore
Groupe de symétrie:	monoclinique
Groupe d'espace	$P 2_1/c$
Masse molaire :	221.21 g.mol ⁻¹
Nombre de molécules dans la maille :	Z = 4
Paramètres de la maille :	
a =	8.861(1)Å
b =	11.794(1) Å
c =	10.891(1) Å
α =	90.00(1)°
β =	103.682(1)°
γ =	90.00(1)°
Volume de la maille : V =	1105.9(3) Å ³
Densité calculée : Dc =	1.33 g/cm ³
λ =	0.71073 Å
Coef. d'abs. : μ (MoK α) =	1.02 cm ⁻¹
F(000) =	460e
Facteur de réliabilité : R =	0.089
Nombre de réflexions mesurées :	2106
Nombre de réflexions uniques :	2027
Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement :	1610[I _{obs} >3 σ]
Nombre de variable :	145

3-(1'-nitropropyl) isobenzofuran-1-one; C₁₁ H₁₁ N₁ O₄

Tableau 7: Données cristallographiques

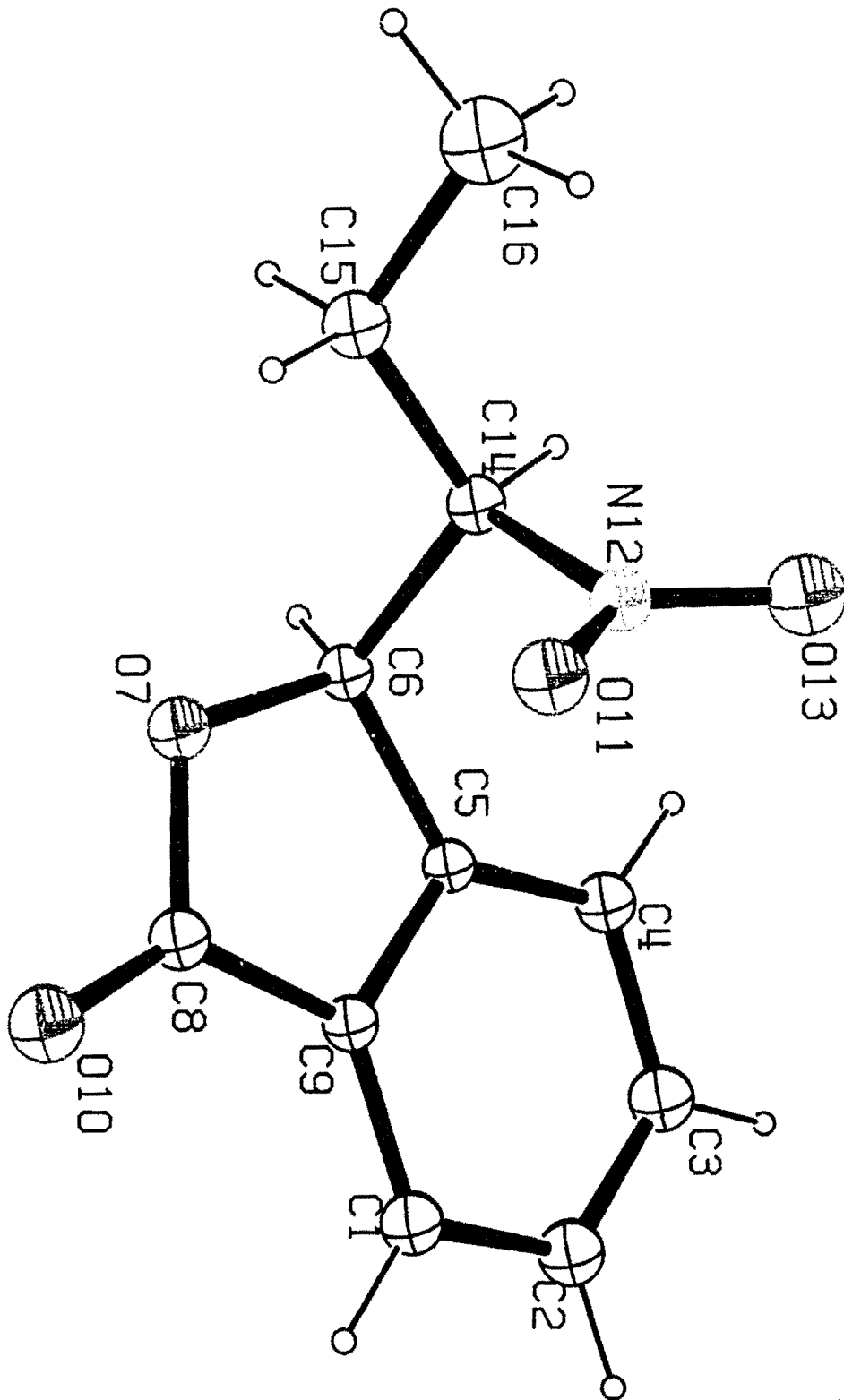


Figure 14: dessin Ortep du composé $C_{11}H_{11}N_1O_4$

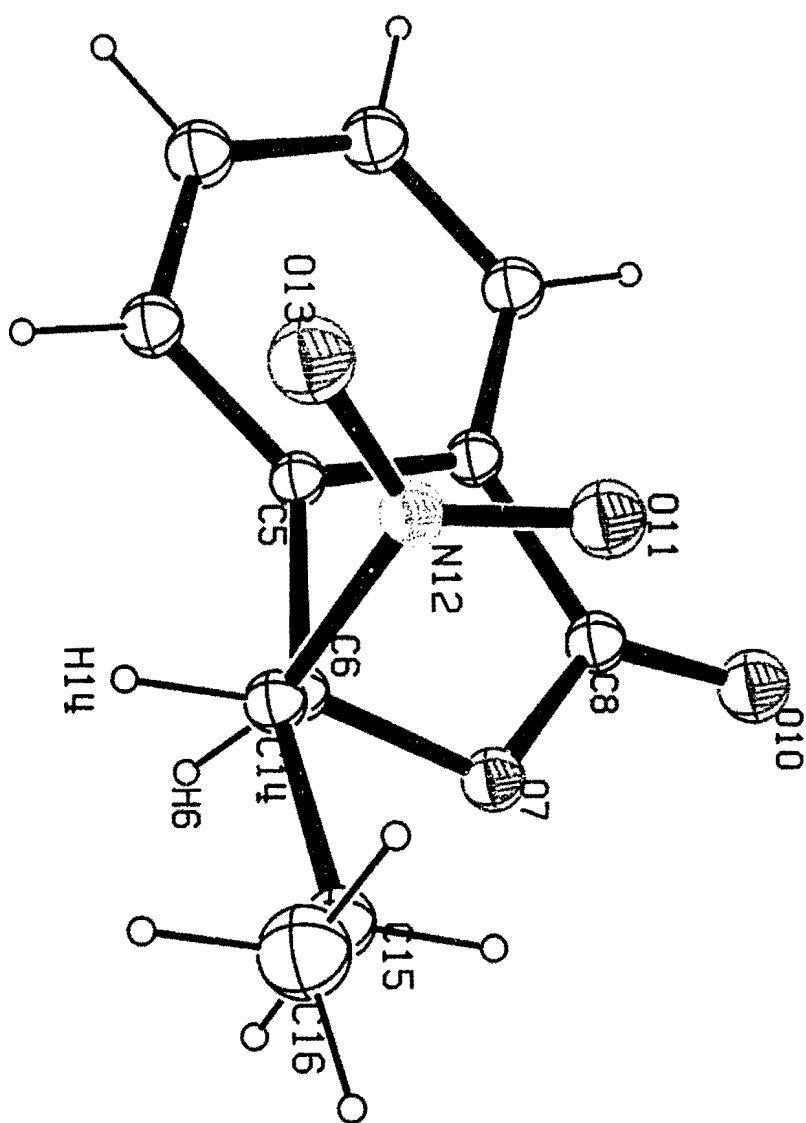


Figure 15 : conformation autour de C6C14⁽³⁾

IV-2 Résultats et discussion

La structure moléculaire est représentée par la figure 14. Les valeurs des longueurs de liaison, classiques, sont reportées sur le tableau 8 et celles des angles de valence et des angles dièdres dans le tableau 9. Nous constatons, que cette structure qui possède deux carbones asymétriques (C14 et C6) correspond au couple de stéréoisomères (RS/SR) d'un diastéréoisomère dl. La molécule étudiée, est susceptible de présenter trois conformères par rotation autour de la liaison exocyclique C6-C14 (cf. figures 15 et 16).

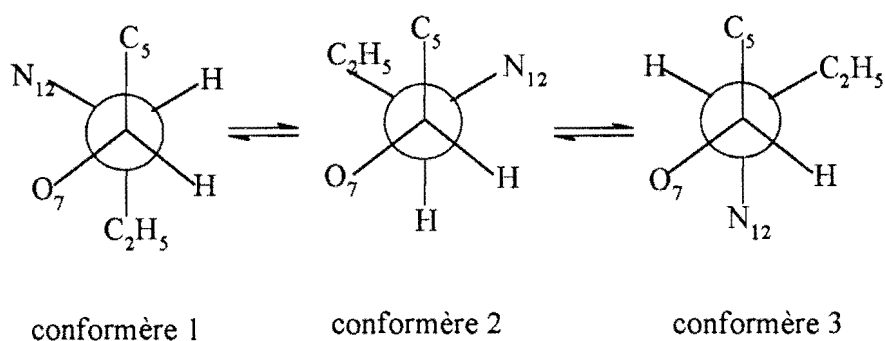


Figure 16 : Schéma des conformères

Le conformère obtenu (cf. figure 16) présente une conformation gauche des hydrogènes ($\phi_{\text{H}_6\text{C}_6\text{C}_{14}\text{H}_{14}} = -43.8^\circ$). Bien qu'a priori ce conformère semble stériquement défavorisé, l'obtention d'une faible constante de couplage $J_{\text{H}_6\text{H}_{14}} = 4.2\text{Hz}$ en RMN semble indiquer une population non négligeable de cette espèce en solution.

L'examen des distances intramoléculaires entre les atomes non liés montre une très courte distance ($2.969(2)\text{\AA}$) égale à la somme des rayons de Van der Waals ($2.920(2)\text{\AA}$), entre les oxygène O11 du groupement nitro et O7 de la fonction lactone. Cette interaction qui semble être la cause de la stabilité de ce conformère peut s'interpréter comme une interaction électrostatique stabilisante entre les doublets libres de l'oxygène O7 et un oxygène électrophile du groupement nitro. Ce groupement peut en effet être assimilé à un dipôle 1,3 présentant un oxygène nucléophile et un oxygène électrophile (cf. figure 17).

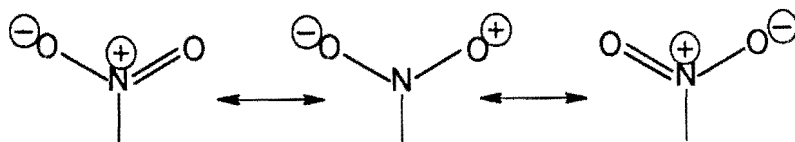


Figure 17: Formes mésomères du groupement nitro

distances	C ₁₁ H ₁₁ N ₁ O ₄
C6-C14	1.527(2) Å
C15-C16	1.476(2) Å
C14-C15	1.510(2) Å
C5-C6	1.495(2) Å

Tableau 8 : Liaisons caractéristiques

Angles	C ₁₁ H ₁₁ N ₁ O ₄
H6C6C14C15	74.5772(4)°
O7C6C14H14	-163.63(1)°
C5C6C14N12	-41.3(4)°
N12C14C6	108.5(1)°
N12C14C15	109.7(1)°
C6C14C15	114.4(1)°
O7C6C14	110.8(1)°
O7C6C5	-104.7(1)°
C5C6C14	115.7(1)°

Tableau 9: Angles dièdres et angles de valence caractéristiques

O10(I)---H6(III)	2.4268(1) Å	Carte de symétrie
O10(III)---H6(V)	2.4268(1) Å	I = x, y, z
O13(I)---H3(II)	2.530(1) Å	II = 1-x, -y, -z
H3(II)---O13(I)	2.530(1) Å	III = x, -y+1/2, z+1/2
O13(VI)---H3(V)	2.530(1) Å	IV = 1-x, y+1/2, -z+1/2
H3(V)---O13(VI)	2.530(1) Å	V = x, y, z+1
H3(IV)---O13(III)	2.530(1) Å	VI = 1-x, -y, -z+1
O13(III)---H3(IV)	2.530(1) Å	

Tableau 10 : Distances intermoléculaires significatives

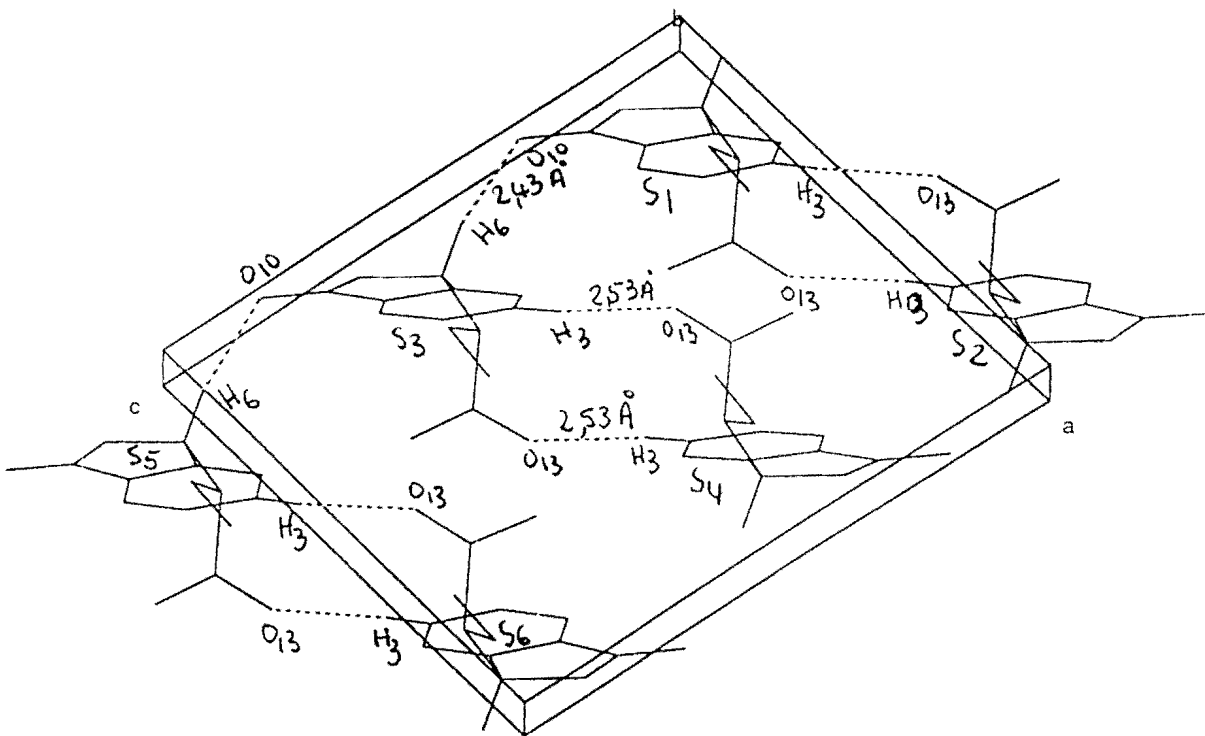


Figure 18: dessin de l'empilement moléculaire du composé

L'empilement moléculaire (cf figure 18) révèle que les molécules s'associent entre elles de deux façons différentes:

- une première association se fait à partir de liaison hydrogène entre les atomes H3 \cdots O13 (2.530(1)Å) et conduit à la formation de dimères dans lesquels les atomes H3O13H3O13 des deux molécules forment un pseudo cycle centrosymétrique.
- ces dimères sont aussi associés entre eux par une liaison hydrogène intermoléculaire entre les atomes O10 et H6 (cf tableau 10) et forment ainsi une structure supramoléculaire constituée d'une chaîne de dimères. La distance entre O10 \cdots H6 est égale à 2.426 (1) Å (cf tableau 10 et figure 18).

IV-3 Conclusion

Cette étude nous a permis de déterminer la structure du diastéréoisomère majoritaire de la 1-nitrophenyl isobenzofuran-3-one. Le conformère obtenu semble être stabilisé par une interaction électrostatique entre un oxygène nucléophile de la fonction lactone et un oxygène électrophile du groupement nitro.

Bibliographie

- 1- Biel, J.E.; Sprengeler, E.P.; Leiser, H.A.; Horner, J.; Drukler, A.
Friedman, H.L. : Antispasmodics. II. Derivatives of
N-Substitued-3-piperidols: *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 2250-2256.
- 2- Degny E.: Réactivité des chalcones. Synthèse en série
quinoxaline et pyrimidine: Thèse de doctorat d'état,
1981, Abidjan Côte d'Ivoire.
- 3- Johnson, C.K. ORTEPII. Report ORNL-5138. **1976**, Oak Ridge
National Laboratory, Tennessee, USA.
- 4- Lampre, R., Havkovitsi, D., Millié ; P., *J Phys. Chem.*, **1997**, *A101*, 90-97
- 5- Chen, Y., Wu, S-K; *J. photochem. Photobio. A : Chemistry* **1997**, *102*, 203-206
- 6- Balaban, A. T., Dinculescu, A., Dorofeyenko, G. N., Fisher, G. W., Kobik, A. V.
Hezkeritskü, U. V., Schrorh, W. "Pyrylium salts: synthesis, reaction and
physical properties" in A. R. Katrizky (ed) " Advances in heterocyclic
chemistry, **1982**, suppl. 2, Academic Press, New York.
- 7- Cossu, M. : Etude cristallographiques Intéractions intra et intermoléculaires,
1983, thèse d'état
- 8- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, G., Taylor, R
J. Chem. Soc. Perkin Trans II **1987**, S1-S19
- 9- Hauser, F. M. and Baghdanov, V. M., *J. Org. Chem.* **1988**, *53* 4676-4681
- 10- Napolitano, E. and Ramacciotti, A., *Gazzetta Chim. Italiana* **1987**, *117* 443
- 11- a- Saba, A., Sib, F.S., Faure, R., Aycard, J.P, *Spec. Lett.* **1996**, *29* 1649-1657.
b- Saba A. "Recherche dans la serie des sels de benzopyrylium , synthese et
étude de la structure des sels de 2-benzopyrylium" Thèse d'état es Sciences
Physiques, **1996**, Ouagadougou.

CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours de ces trois ans de recherche nous ont permis de résoudre totalement ou partiellement les problèmes qui nous avaient été soumis. Ainsi, au chapitre II, lors de l'étude des molécules contraintes, nous avons pu mettre en évidence dans le cas de la 2,2,5,5-tétraméthylhexan-3,4 dione monohydrazone l'existence d'une hétérogénéité conformationnelle impliquant deux conformations non planes quasi énantiomères. L'existence de ces deux conformères dans le cristal explique le dédoublement des raies observées dans le spectre de RMN du ^{13}C du solide. De plus, les contraintes de l'empilement moléculaire exaltent la barrière de rotation du groupement t-butyle vicinal du groupement carbonyle, dont la decoalescence du signal est obtenue à basse température (-100°C).

L'analyse des dérivés cyclohexéniques montre des structures trans di-équatoriales avec le cycle en conformation demi-chaise. Pour ces composés, nous avons montré l'existence de dimères présentant un empilement des cycles aromatiques.

Si la détermination structurale des sels de pyridiniums n'a pu être parfaite, à cause de l'existence d'un désordre des ions perchlorates et des groupements méthyles de nos substrats, nous avons pu cependant mettre en évidence l'auto-organisation des substituants vicinaux et montrer que deux groupements isopropyles voisins étaient toujours en situation engrenée alors qu'un troisième groupement présentait son hydrogène isopropylique en vis à vis du précédent.

Cette auto-organisation explique la diminution des valeurs des barrières de rotation déterminées par RMN pour ce dernier substituant.

L'analyse de la tautomérie des isochroman-1,3-diones a montré que contrairement aux assertions de J. Schenkenburger, le tautomère présent à l'état solide n'était pas un tautomère dicarbonylé mais un tautomère énolique. Ce résultat analogue à celui observé en solution confirme que la position de l'équilibre tautomérique ne dépendait que de l'existence de la liaison hydrogène intramoléculaire. En effet, l'analyse de l'empilement ne montre pas d'interactions intermoléculaires susceptibles d'influencer cet équilibre.

Enfin, l'application de la radiocristallographie à la détermination des structures nous a permis d'élucider la nature des diastéréoisomères obtenus lors de la synthèse

d'une série de benzoïnes diversement substituées ainsi que dans le cas d'une isobenzofuran 3-one. L'analyse des dérivés de sels de pyrilium nous a permis de montrer, malgré les problèmes de désordre engendrés par l'ion perchlorate, la stéréochimie des substituants exocycliques et l'existence d'une forme iminium prépondérante.

L'ensemble de ces résultats qui ont conduit à 14 publications dans des journaux internationaux montre la puissance de la diffraction des rayons X comme technique d'investigation en chimie. Nous avons pu ainsi résoudre un certain nombre de problèmes posés par nos collègues et il serait souhaitable qu'un diffractomètre automatique puisse être implantée à Abidjan.

ANNEXES

ANNEXE I

ETUDE EXPERIMENTALE

I-Généralités

Bien qu'actuellement accessible à tous, la détermination des structures par les rayons X n'en demeure pas moins une technique lourde et onéreuse. Les progrès actuels nous permettent d'obtenir un gain considérable de temps ; La résolution d'une structure peut se faire lorsqu'il n'y a aucun problème sur le cristal, en un temps très court (environ 7 heures au lieu de de 5 à 7 jours sur les anciens systèmes).

En ce qui concerne notre travail, nous avons effectué l'ensemble de nos mesures sur un diffractomètre automatique de type kappa CCD qui est la dernière-née des diffractomètres Enraf Nonius CAD4 (figure 1). La grande nouveauté, c'est le détecteur (figure 2). Il est conçu pour enregistrer les taches de diffraction non pas l'une après l'autre comme dans les 4 cercles classiques, mais pour enregistrer en une seule fois toutes les taches d'un plan réticulaire appelé ici « image » (figure 3). Pour un cristal donné, il faut enregistrer au moins 90 images. Le temps d'exposition pour une image varie entre 40s et 180s.

Les 10 premières images permettent :

- ✓ de déterminer les paramètres de la maille ;
- ✓ et de faire l'indexation des taches.

Outre ces données, le système informatique pilotant les manipulations fournit une table de paramètres de Bravais (tableau 1) avec un ensemble de solutions ainsi que leur probabilité . Les solutions les plus plausibles sont celles qui sont associées :

- aux probabilités les plus faibles,
- au système cristallin dont les angles paraissent les plus proches de la réalité.

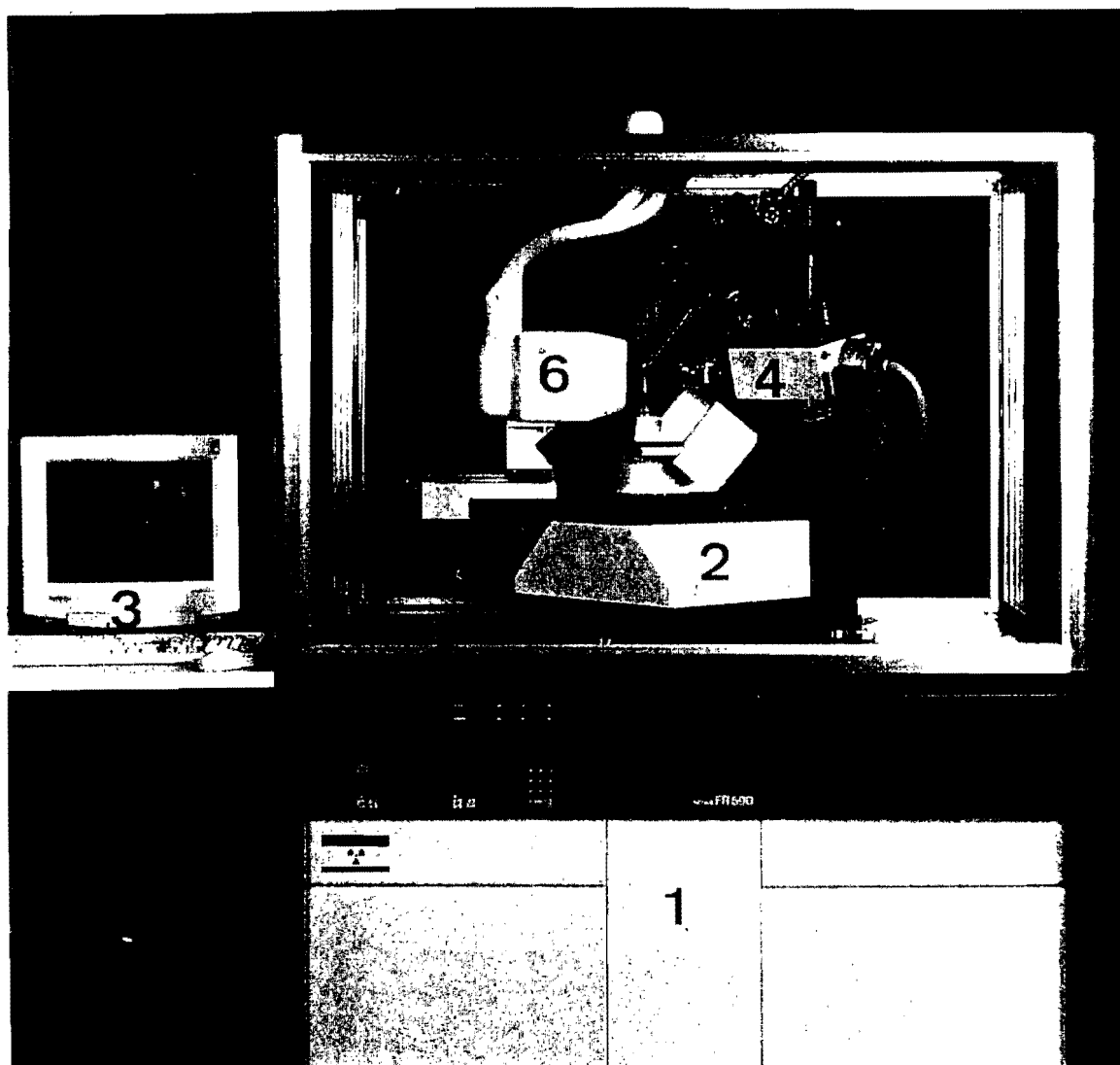
Par exemple dans le tableau 1, les groupes primitifs tétragonal, orthorhombique, tétragonal centré, orthorhombique centré, monoclinique et triclinique sont les plus probables des systèmes cristallins proposés. Mais compte tenu de la probabilité le groupe primitif monoclinique paraît la solution la plus vraisemblable. Il ne peut

cependant pas être retenu car ses 3 angles sont proches de 90° donc proches de ceux d'un système orthorhombique. D'où le choix final du système primitif orthorhombique.

Par ailleurs le système effectue un certain nombre de tests qui permettent de contrôler la qualité du cristal(au niveau de l'**intégration** : (test χ^2 , mosaïcité < 1 , cristal, cellule...)(figure 4, 5, 6 et 7).

Du montage du cristal jusqu'à la réduction complète des données, le temps mis oscille entre deux heures et six heures.

La Machine



1- Générateur X

2- Goniomètre Kappa

3- Pilotage

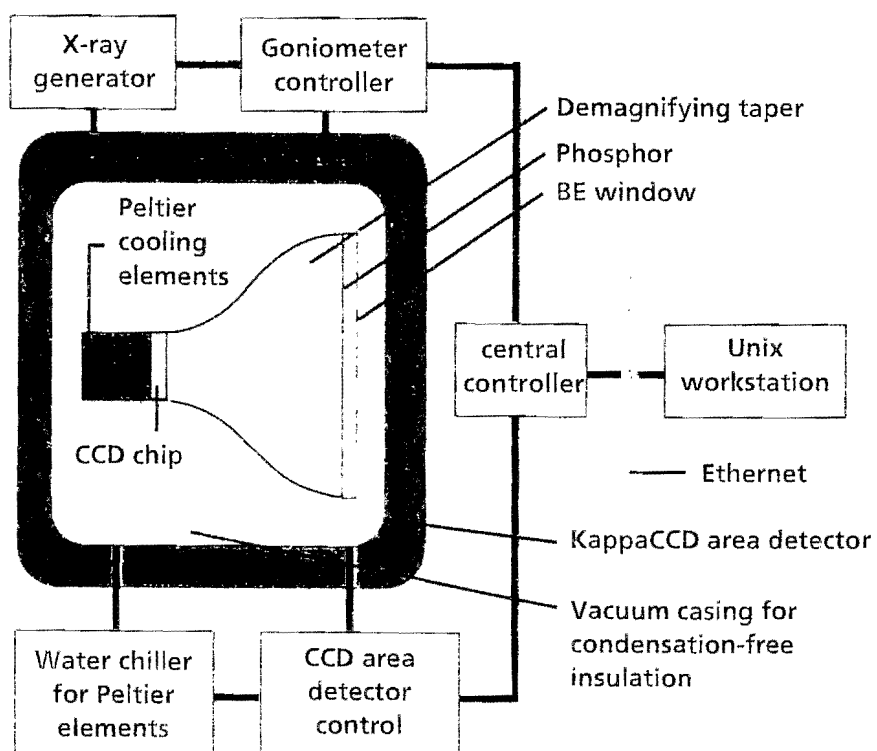
4- Tube X

5- Basse Température

6- Détecteur CCD

Figure 1

Le détecteur CCD



4- Tube X

6- Détecteur CCD

7- Cristal

Figure 2



L'image de diffraction

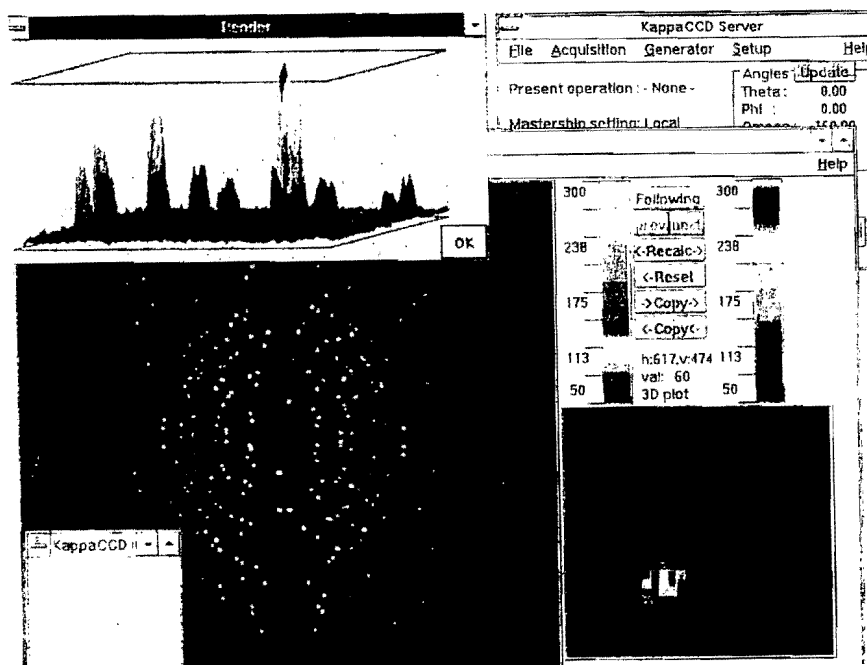
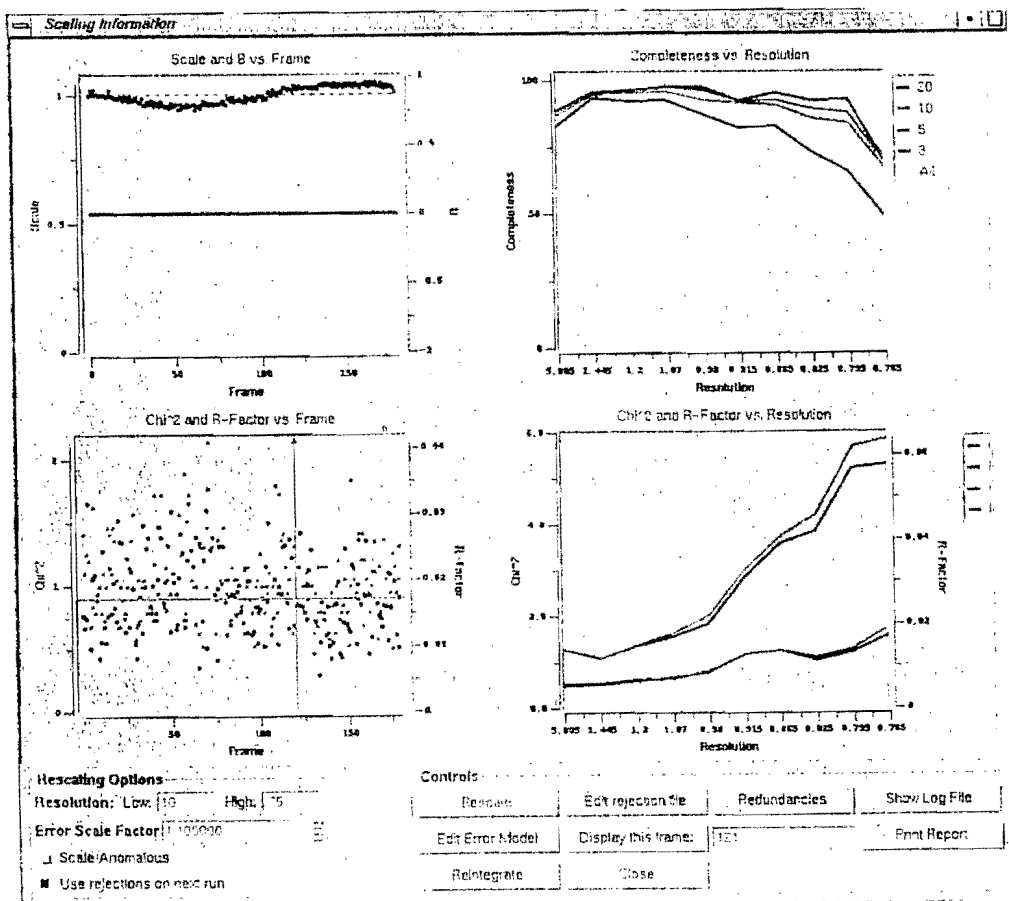


Figure 3

Analyse des mesures



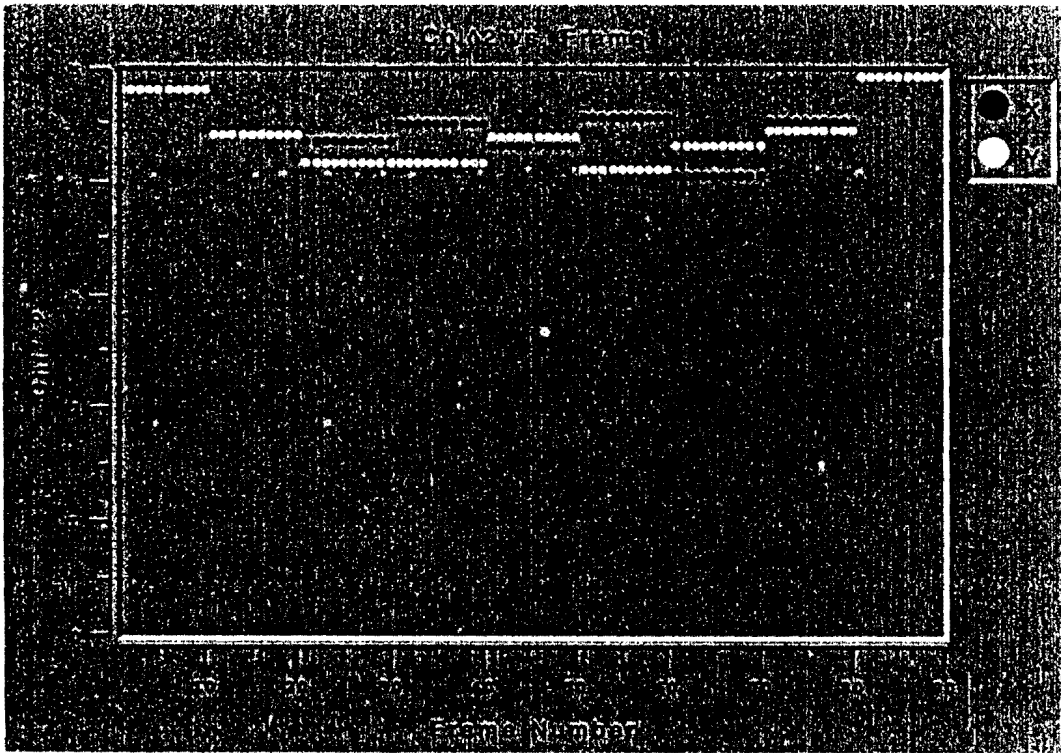


Figure 4 : Spectre du Chi**2

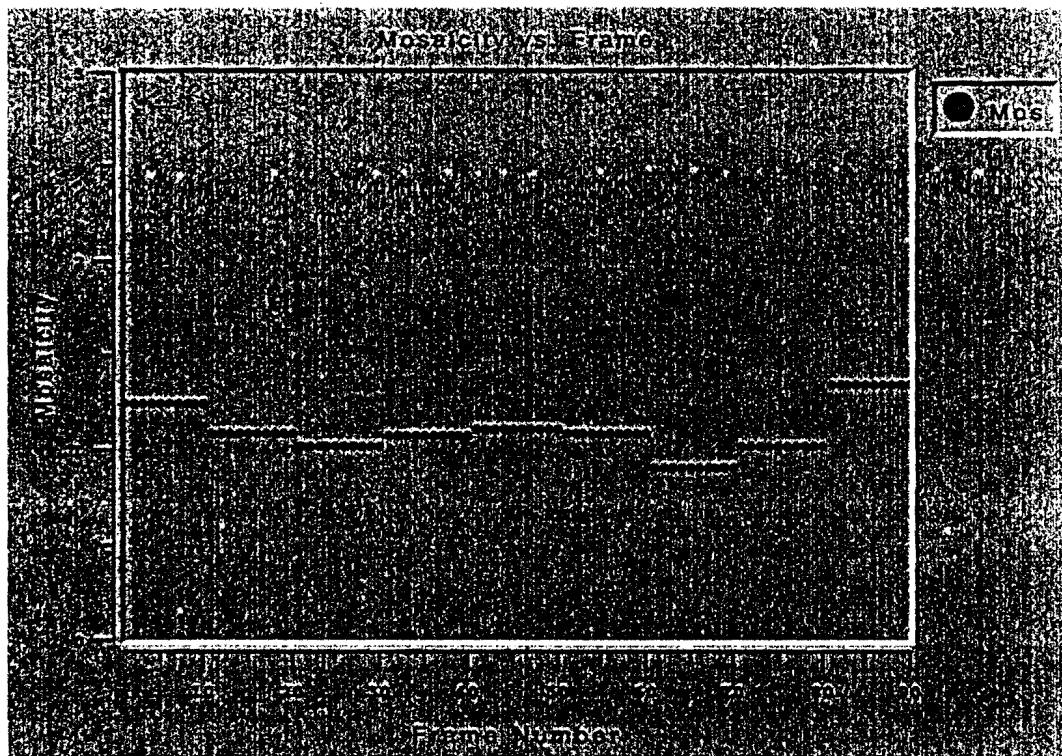


Figure 5 : Spectre de la mosaïcité

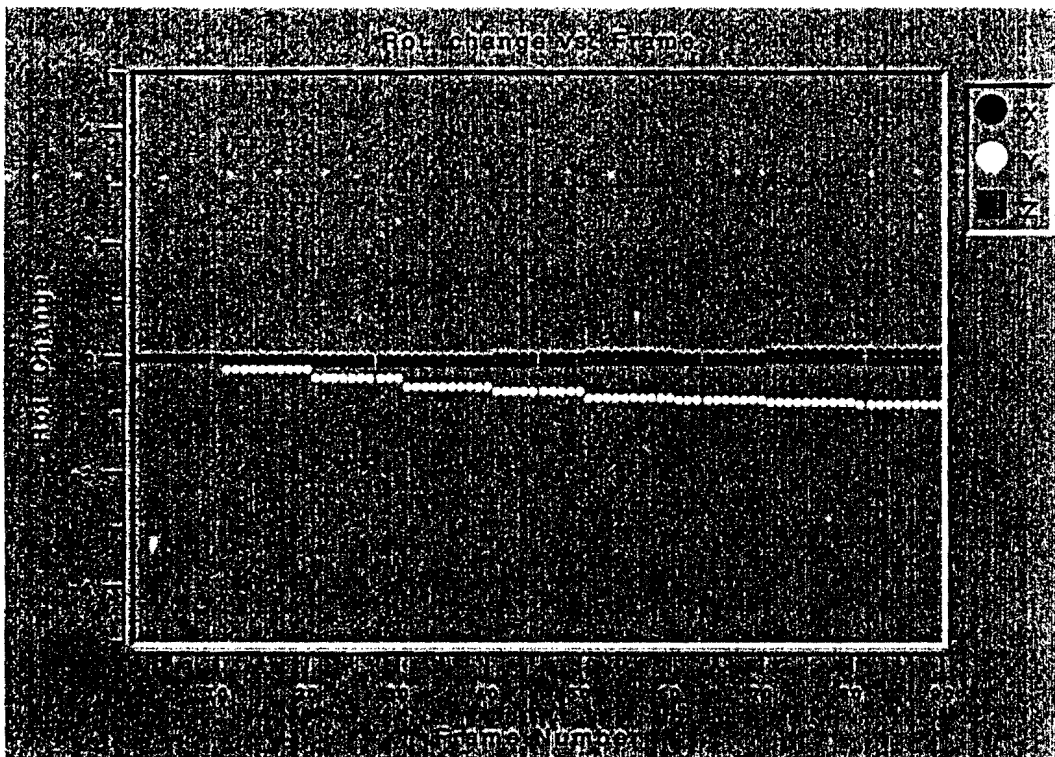


Figure 6 : Spectre du cristal

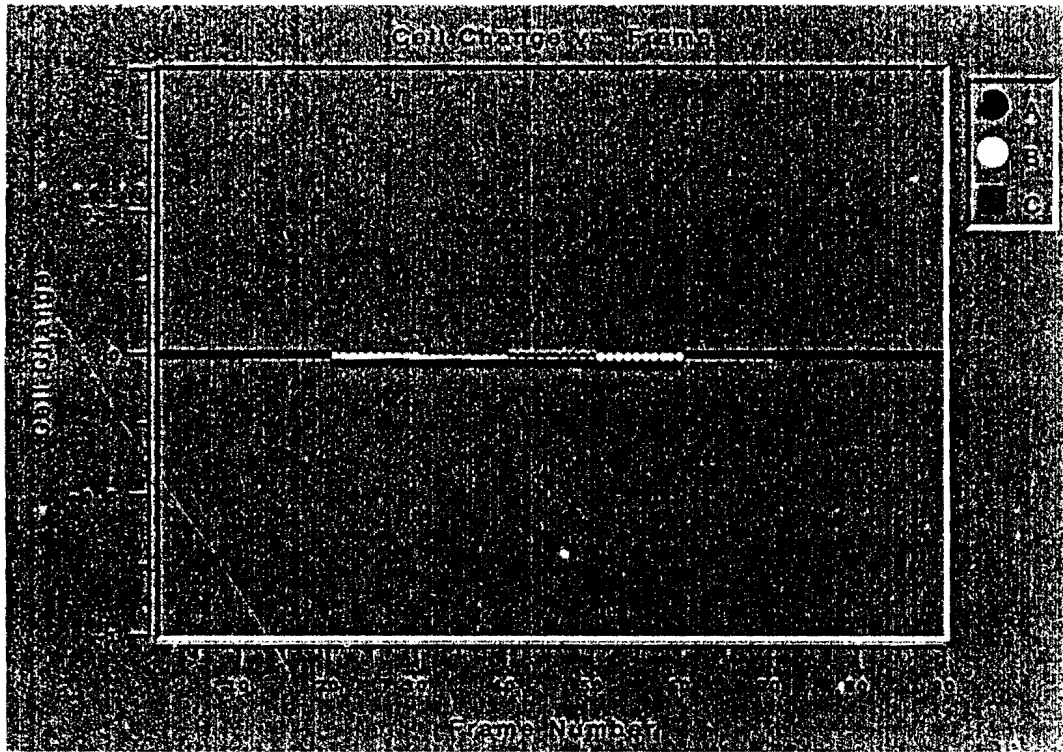


Figure 7: Spectre de la cellule

II- Détermination de la structure par le programme Denzo

Cet ensemble de mesures est piloté par un ordinateur à partir du programme Denzo. Les différentes étapes de son exécution sont résumées sur l'organigramme (tableau 2).

Le cristal sélectionné est fixé à l'extrémité d'un tube de verre de Lindemann collé à un téton métallique que l'on monte sur la tête du goniomètre (figure 1) . Il faut centré le cristal au point C, centre du diffractomètre (figure 2) lors des mouvements de la tête du goniomètre, le cristal devra tourner sur lui-même. Ce réglage terminé, les différentes étapes des mesures sont les suivantes :

Sur le moniteur, Kappa CCD server, 90 images sont enregistrées. Pour la collecte de ces données, la commande **kc** qui démarre l'interface graphique met en jeu différents fichiers :

*Fichier **File** (Site,experiment data et display) : enregistre les différentes conditions expérimentales. Dans le fichier display 10 images sont utilisées pour l'indexation et une première détermination des paramètres de la maille

*Fichier **index/refine/integration**

- **Index** : affiche la table de Bravais avec des solutions possibles et les probabilités associées ; il revient au chercheur de choisir la solution la plus probable (en général c'est celle qui a la plus faible probabilité et les angles du système cristallin correspondants les plus vraisemblables).

Bravais Lattice table							
primitive cubic	37.07%	7.76	7.99	11.31	89.31	90.24	90.11
		9.16	9.16	9.16	90.00	90.00	90.00
I centred cubic	35.50%	11.15	13.77	13.69	47.80	112.70	114.00
		12.93	12.93	12.93	90.00	90.00	90.00
F centred cubic	23.79%	15.84	15.84	15.84	89.04	60.50	58.82
		15.84	15.84	15.84	90.00	90.00	90.00
primitive rhombohedral	16.96%	13.69	13.77	11.31	35.45	34.53	47.80
		12.97	12.97	12.97	41.00	41.00	41.00
		9.59	9.59	35.60	90.00	90.00	120.00
primitive hexagonal	12.34%	7.99	7.76	11.31	89.76	90.69	90.11
		7.87	7.87	11.31	90.00	90.00	90.00
primitive tetragonal	1.47%	7.76	7.99	11.31	89.31	89.76	89.89
		7.87	7.87	11.31	90.00	90.00	90.00
I centred tetragonal	11.38%	7.76	7.99	25.11	107.92	72.18	90.11
		7.76	7.99	25.11	90.00	90.00	90.00
primitive orthorhombic	.46%	7.76	7.99	11.31	89.31	89.76	89.89
		7.76	7.99	11.31	90.00	90.00	90.00
C centred orthorhombic	1.03%	11.12	11.15	11.31	89.34	89.67	88.37
		11.12	11.15	11.31	90.00	90.00	90.00
I centred orthorhombic	11.35%	7.76	11.15	23.90	103.23	90.19	134.24
		7.76	11.15	23.90	90.00	90.00	90.00
F centred orthorhombic	10.70 %	7.76	17.77	23.89	97.49	71.28	116.01
		7.76	17.77	23.89	90.00	90.00	90.00
primitive monoclinic	.15 %	7.99	7.76	11.31	90.24	90.69	89.89
		7.99	7.76	11.31	90.00	90.69	90.00
C centred monoclinic	.96	11.15	11.12	11.31	90.33	90.66	90.37
		11.15	11.12	11.31	90.00	90.66	90.00
primitive triclinic	00.00	7.76	7.99	11.31	89.31	89.76	89.89
OK				Close			

Tableau 1 : Table de Bravais

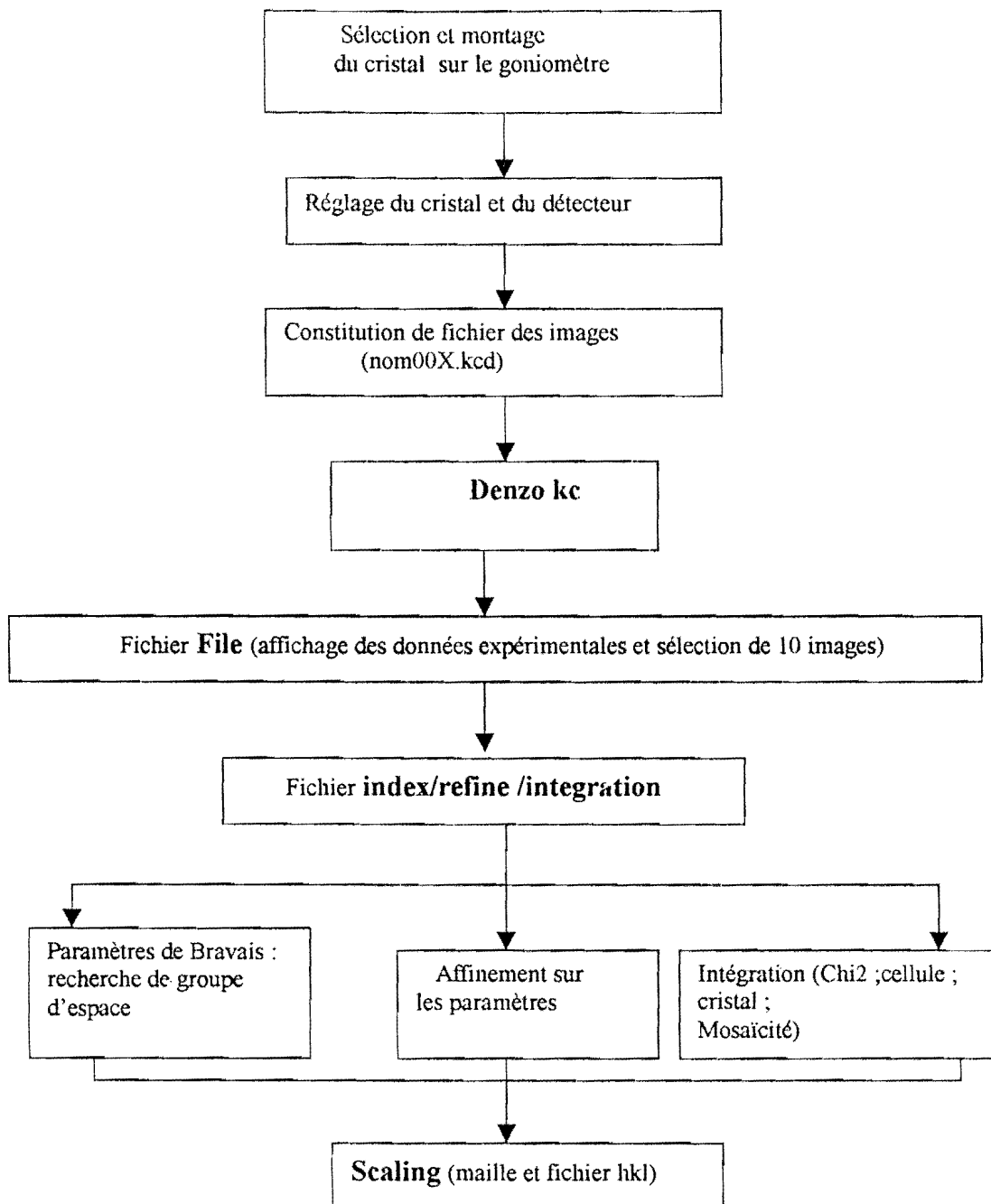


Tableau 2 : Fonctionnement Programme DENZO

- **refine** permet l'affinement des paramètres pour le groupe cristallin choisi.

Au cours de cette opération, les réflexions doivent être dessinées en vert. Mais si après un certain nombre de cycles ils sont en oranges ou en rouge, cela est l'indication que les résultats ne se sont pas très bons mais il se sera probablement possible de trouver la bonne maille après l'intégration dans le cas contraire il faut revenir à la table de bravais dans l'index pour changer de groupe cristallin .

- **Integration**, effectue les tests de contrôle de la qualité du cristal.

+ La mosaïcité le meilleur graphe est résolu à 0,5 on le tolère jusqu'à 1 au-delà il vaut mieux revoir le cristal car il y a problème.

+ χ^2 doit se trouver en dessous de deux. Il représente la différence entre les réflexions espérées et le centre de gravité des intensités observées.

+ Cell et Crystal indiquent les problèmes par exemple si le cristal a bougé dans la cellule.

Fichier **Scaling** : donne toutes les informations sur le cristal, les statistiques de réflexions, la maille : (fichier output.sca).

***Toutes les mesures dans Denzo conduisent, dans un premier temps à la détermination des paramètres de la maille, la collecte du spectre de diffraction, la réduction des données (ce qui permet de transformer les intensités mesurées en facteurs de structure observés). Les corrections de Lorentz et polarisation ainsi que l'absorption sont effectuées. En outre les écarts-types sur les facteurs de structure et le rapport $\sin\theta/\lambda$ sont calculés pour chaque réflexion.

III- Détermination de la structure par le programme Maxus

La recherche de la structure va se faire à partir du sous-programme **Maxus** contenu dans le programme **Guest**; les différentes étapes sont présentées dans le tableau 3.

Dans le programme Guest, il faut d'abord rappeler le fichier Output.sca du Denzo et constituer le fichier cfin, puis utiliser le programme Maxus.

Fichier **File** contient la formule brute, les intensités observées et les paramètres de la maille.

Fichier **Unit ms-merge** : Kappa ccd : il calcule la masse formulaire, le nombre de groupement formulaire (Z), la densité calculée, le volume de la maille et le nombre total de réflexions.

Fichier **Init** ce module :

- précise la centrosymétrie ou non de la maille (les statistiques de Wilson);
- s'intéresse aux extinctions ; propose une sélection correspondant à un **groupe d'espace** (que nous vérifions avec les tables internationales).

Fichier **Sir** (Multan, Patterson...) ou **Shelxl** : pour la recherche du modèle de structure, on a le choix entre les deux programmes.

Fichier **Modèle** : permet la visualisation du modèle trouvé, propose une représentation de la structure et fournit : les coordonnées atomiques, le facteur global de température/déplacement et l'anisotrope

Si les données sont satisfaisantes, nous lançons les affinements (**Refine**). Les hydrogènes sont placés par **Fourier différence**. La géométrie est faite et nous créons le fichier **Cif** en vue de la publication et le dessin **Ortep** est constitué.

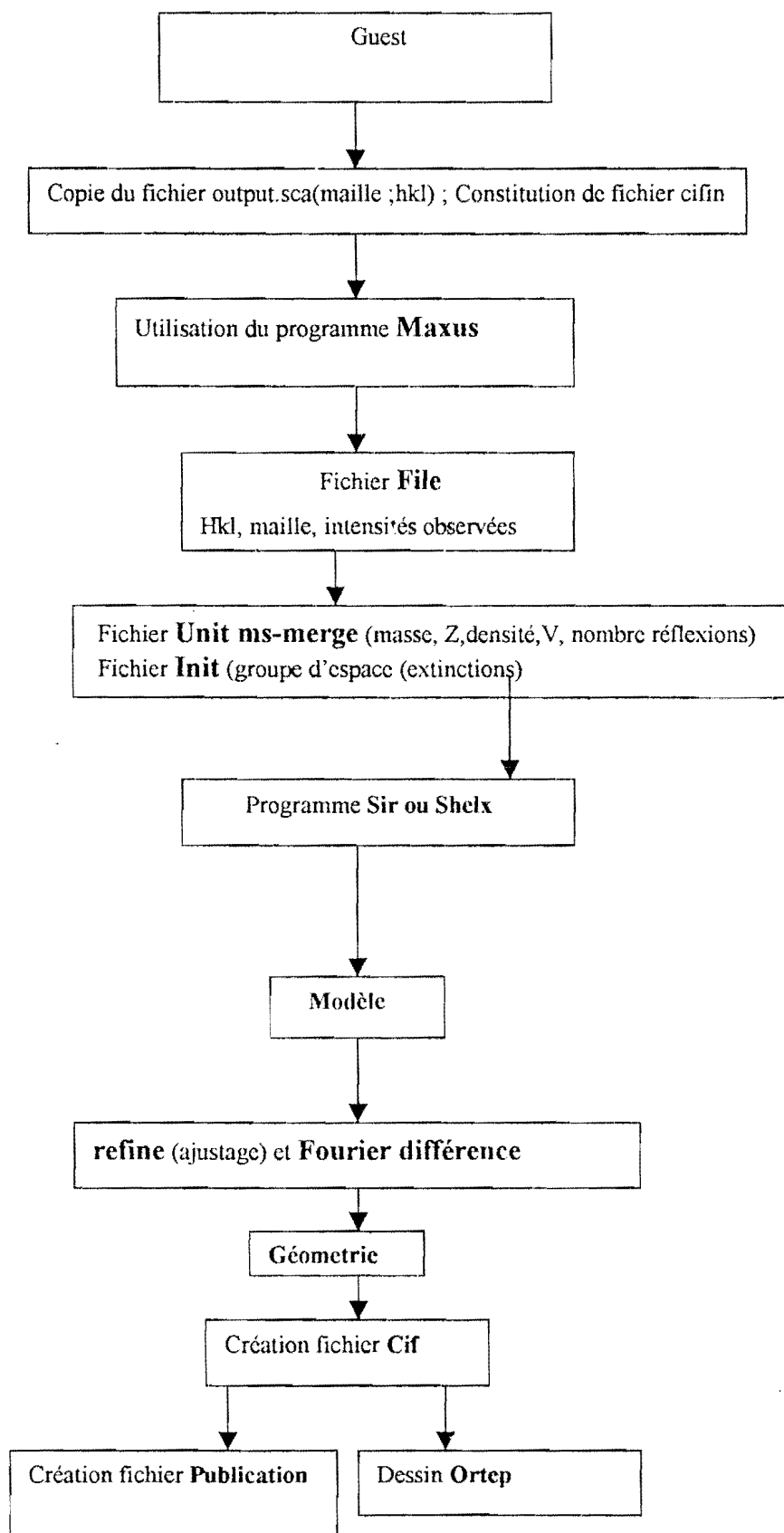


Tableau 3 : Programme MAXUS

ANNEXE II

Annexe II-1 : Le monohydrazone

Le composé a été préparé par la méthode de Newman et Arkel.⁹

Le spectre RMN du proton ^1H et du carbone ^{13}C du composé **1** en solution (CDCl_3) sont obtenus à 400 et 100.61 MHz, respectivement, sur un spectromètre Bruker AMX-400.

A l'état solide, le spectre RMN CP/MAS du carbone ^{13}C sont enregistrés sur un spectromètre Bruker DSX-300 à une fréquence de 75.49 MHz.

La structure du cristal est obtenue¹⁰ à 212K sur un diffractomètre Nonius Kappa CCD.¹¹ Un cristal prismatique aux dimensions 0.7x0.3x0.2 mm a été trouvé avec le groupe d'espace triclinique P-1. Les intensités de deux réflexions standard sont mesurées toutes les 60 min. Les détails sur le cristal aussi bien que la collection des données sont reportés dans le tableau 1. Les coordonnées des atomes dans le tableau 2. Les longueurs de liaisons, angles de valences et les angles dièdres sont dans le tableau ci-contre.

Conformere 1A*distances*

C(1)-C(2) = 1.536(2)
C(2)-C(3) = 1.538(2)
C(2)-C(9) = 1.527(2)
C(2)-C(10) = 1.535(2)
C(3)-C(4) = 1.524(2)
C(3)-O(11) = 1.217(2)
C(4)-C(5) = 1.529(2)
C(4)-N(12) = 1.277(2)
C(5)-C(6) = 1.518(2)
C(5)-C(7) = 1.529(2)
C(5)-C(8) = 1.532(3)
N(12)-N(13) = 1.409(2)

angles

C(1)-C(2)-C(3) = 107.3(2)
C(1)-C(2)-C(9) = 108.3(2)
C(1)-C(2)-C(10) = 109.7(2)
C(9)-C(2)-C(3) = 113.2(1)
C(9)-C(2)-C(10) = 110.2(2)
C(10)-C(2)-C(3) = 108.0(2)
C(2)-C(3)-C(11) = 120.4(1)
C(2)-C(3)-C(4) = 121.7(1)
C(3)-C(4)-N(12) = 122.0(1)
C(3)-C(4)-C(5) = 119.0(1)
C(4)-C(3)-C(11) = 117.9(2)
C(4)-N(12)-N(13) = 117.3(1)
C(4)-C(5)-C(6) = 110.7(2)
C(4)-C(5)-C(7) = 108.6(7)
C(4)-C(5)-C(8) = 108.2(1)
C(5)-C(4)-N(12) = 118.6(1)
C(6)-C(5)-C(7) = 109.2(2)
C(6)-C(5)-C(8) = 109.7(2)
C(7)-C(5)-C(8) = 108.6(2)

Conformere 1B*distances*

C(14)-C(15) = 1.531(3)
C(15)-C(16) = 1.524(2)
C(15)-C(22) = 1.530(2)
C(15)-C(23) = 1.531(3)
C(16)-C(17) = 1.528(2)
C(16)-O(24) = 1.225(2)
C(17)-C(18) = 1.530(2)
C(17)-N(25) = 1.267(2)
C(18)-C(19) = 1.514(2)
C(18)-C(20) = 1.528(3)
C(18)-C(21) = 1.523(3)
N(25)-N(26) = 1.409(3)

angles

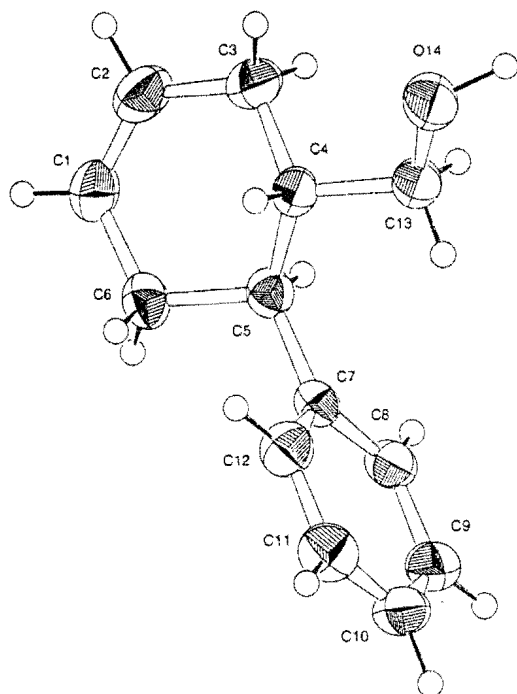
C(14)-C(15)-C(16) = 108.6(2)
C(14)-C(15)-C(22) = 109.5(2)
C(14)-C(15)-C(23) = 109.1(2)
C(22)-C(15)-C(16) = 108.6(1)
C(22)-C(15)-C(23) = 109.6(2)
C(23)-C(15)-C(16) = 111.4(2)
C(15)-C(16)-O(24) = 119.5(2)
C(15)-C(16)-C(17) = 121.2(2)
C(16)-C(17)-C(18) = 120.3(2)
C(16)-C(17)-N(25) = 120.8(2)
C(17)-C(16)-O(24) = 119.2(2)
C(17)-N(25)-N(26) = 118.4(3)
C(17)-C(18)-C(19) = 108.2(2)
C(17)-C(18)-C(20) = 111.1(2)
C(17)-C(18)-C(21) = 109.5(2)
C(18)-C(17)-N(25) = 118.4(2)
C(19)-C(18)-C(20) = 109.8(2)
C(19)-C(18)-C(21) = 110.1(2)
C(20)-C(18)-C(21) = 108.2(2)

Tableau : Les longueurs de liaisons, angles de valences et les angles dièdres

Annexe II-2 : Le cyclohexène Trans disubstitués

Crystal structure of (6-phenylcyclohex-3-enyl)methanol, C₁₃H₁₆OR. Kakou-Yao¹ and J. P. Aycard^{*.II}¹ Université de Cocody, Laboratoire de Cristallographie et de Physique Moléculaire, UFR SSMT, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire^{II} Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, Laboratoire de Spectrométries et Dynamique Moléculaire, Case 542 Avenue Escadrille Normandie Niemen, F-13397 Marseille Cedex 20, France

Received May 11, 2000, CCDC-No. 1267/459



In the packing, we observe a tetramer, stabilized by intermolecular hydrogen bonds $d(\text{O14}—\text{H14}) = 1.9581(3) \text{ \AA}$ [symmetry code: $x, -y, z + 1/2$] which is constituted by two dimers each ones stabilized by a stacking of the phenyl groups. The distance between the phenyl planes is $(5.4444(3) \text{ \AA})$ [symmetry code: $x, y, z : x, -y, z + 1/2$ and $x, y, z - 1; x, -y, z - 1/2$].

Table 1. Data collection and handling.

Crystal:	colourless prism, size $0.25 \times 0.35 \times 0.55 \text{ mm}$
Wavelength:	Mo K_{α} radiation (0.71073 \AA)
μ :	0.72 cm^{-1}
Diffractionmeter, scan mode:	Nonius Kappa CCD, φ
$2\theta_{\text{max}}$:	52.56°
$N(hkl)_{\text{measured}}, N(hkl)_{\text{unique}}$:	1073, 1052
Criterion for $I_{\text{obs}}, N(hkl)_{\text{gt}}$:	$I_{\text{obs}} > 3 \sigma(I_{\text{obs}})$, 1012
$N(\text{param})_{\text{refined}}$:	125
Programs:	SIR92 [2], MAXUS [3], ORTEP [5].

Table 2. Atomic coordinates and displacement parameters (in \AA^2).

Atom	Site	x	y	z	U_{iso}
H(5)	4a	1.2325	0.1365	0.7854	0.05
H(4)	4a	1.0369	0.0693	0.9895	0.05
H(8)	4a	1.0523	0.1950	0.5325	0.05
H(13A)	4a	0.8608	0.0850	0.5616	0.05
H(13B)	4a	1.0452	0.0685	0.4807	0.05
H(6A)	4a	1.1752	0.1400	1.2712	0.05
H(6B)	4a	1.3169	0.1719	1.1730	0.05
H(3A)	4a	1.3493	0.0540	0.7852	0.05
H(3B)	4a	1.2668	0.0186	0.9478	0.05
H(9)	4a	0.7802	0.2440	0.4053	0.05
H(12)	4a	0.8309	0.1367	1.0644	0.05
H(11)	4a	0.5562	0.1863	0.9404	0.05
H(10)	4a	0.5312	0.2401	0.6114	0.05
H(2)	4a	1.5521	0.0477	1.2398	0.05
H(1)	4a	1.5254	0.1173	1.4248	0.05
H(14)	4a	0.8810	0.0031	0.4406	0.05

Abstract

C₁₃H₁₆O, monoclinic, $C1c1$ (No. 9), $a = 7.104(1) \text{ \AA}$, $b = 28.784(1) \text{ \AA}$, $c = 5.444(1) \text{ \AA}$, $\beta = 106.21(1)^{\circ}$, $V = 1069.0 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R(F) = 0.035$, $wR_{\text{ref}}(F^2) = 0.047$, $T = 298 \text{ K}$.

Source of material

The title compound has been synthesized by reduction of 6-phenylcyclohex-3-ene carbaldehyde diluted in diethyl ether with LiAlH_4 . After extraction, the crude compound was recrystallized in CH_2Cl_2 .

Discussion

The compound adopts an half-chair conformation [1] for the cyclohexene ring with diequatorial substituents ($\text{C7C5C4C13} = 50.13(5)^{\circ}$). To minimize the steric interactions between the two substituents, the phenyl group (C7C8C9C10C11C12) make an angle of $86.73(4)^{\circ}$ with the mean plane P1 of cyclohexene. There are strong intramolecular hydrogen bonds between $d(\text{O14}—\text{H4}) = 2.490(3) \text{ \AA}$, $d(\text{O14}—\text{H13A}) = 1.965(3) \text{ \AA}$ and $d(\text{O14}—\text{H13B}) = 1.980(3) \text{ \AA}$.

* Correspondence author (e-mail: aycard@piimsdm3.univ-mrs.fr)

Table 3. Atomic coordinates and displacement parameters (in Å²).

Atom	Site	x	y	Annexe II-3 : Sels de pyridiniums _{U33}				U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
O(14)	4a	0.91000(9)	0.01794(1)	0.611000(9)	0.0747(3)	0.0343(2)	0.0504(2)	-0.0059(2)	0.0026(2)	-0.0037(2)
C(7)	4a	0.96895(9)	0.16122(2)	0.8104(1)	0.0380(3)	0.0314(2)	0.0348(3)	-0.0009(2)	0.0083(2)	-0.0057(2)
C(5)	4a	1.14851(9)	0.13038(2)	0.8926(1)	0.0398(3)	0.0361(3)	0.0347(3)	-0.0012(2)	0.0110(2)	0.0000(2)
C(4)	4a	1.1048(1)	0.07803(2)	0.8668(1)	0.0440(3)	0.0349(3)	0.0341(3)	0.0007(2)	0.0040(2)	0.0007(2)
C(8)	4a	0.9493(1)	0.19353(2)	0.6150(1)	0.0522(3)	0.0351(2)	0.0404(3)	0.0023(2)	0.0187(2)	-0.0005(2)
C(13)	4a	0.9732(1)	0.06490(2)	0.6048(1)	0.0602(4)	0.0324(2)	0.0412(3)	0.0005(2)	0.0009(3)	-0.0017(2)
C(6)	4a	1.2657(1)	0.14097(2)	1.1693(1)	0.0441(3)	0.0444(3)	0.0392(3)	-0.0056(2)	0.0062(2)	-0.0072(2)
C(3)	4a	1.2962(1)	0.05070(2)	0.9283(1)	0.0534(3)	0.0402(3)	0.0535(3)	0.0073(3)	0.0046(3)	0.0017(3)
C(9)	4a	0.7881(1)	0.22218(2)	0.5413(1)	0.0638(4)	0.0374(3)	0.0451(3)	0.0082(3)	0.0156(3)	0.0020(2)
C(12)	4a	0.8192(1)	0.15898(2)	0.9296(1)	0.0473(3)	0.0442(3)	0.0430(3)	-0.0014(2)	0.0150(3)	0.0046(2)
C(11)	4a	0.6579(1)	0.18819(2)	0.8560(2)	0.0390(3)	0.0570(3)	0.0584(4)	-0.0007(3)	0.0192(3)	-0.0040(3)
C(10)	4a	0.6425(1)	0.2198(2)	0.6613(1)	0.0469(3)	0.0424(3)	0.0564(3)	0.0099(3)	0.0084(3)	-0.0031(3)
C(2)	4a	1.4430(1)	0.06762(2)	1.1634(2)	0.0447(3)	0.0566(3)	0.0648(4)	0.0107(3)	-0.0035(3)	0.0037(3)
C(1)	4a	1.4284(1)	0.10771(2)	1.2722(1)	0.0477(4)	0.0582(4)	0.0487(3)	0.0002(3)	-0.0061(3)	-0.0058(3)

Acknowledgment. We thank the French government for financial support.

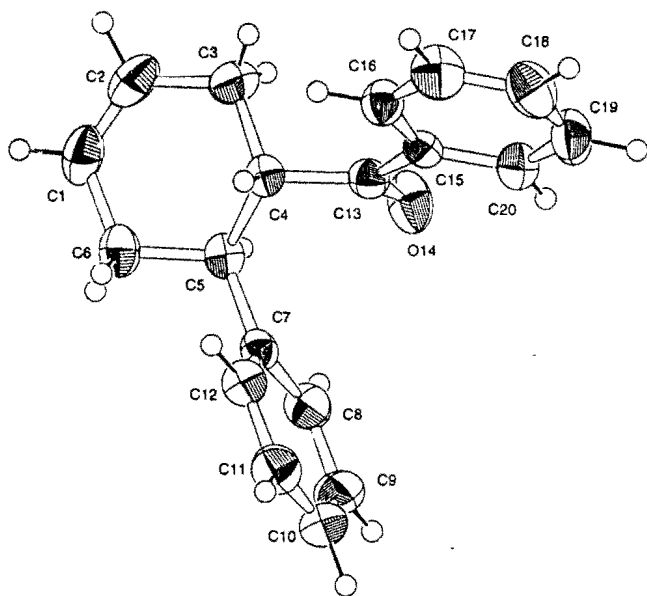
References

- Viani, R.; Lapasset, J.; Aycard, J. P.; Bodot, H.: Intramolecular interactions. 33. Conformational and geometrical Adaptations to strong gauche interactions: analysis of X-ray Crystallographic data of six congested 3-*tert*-butylcyclohexene Derivates. *J. Org. Chem.* **44** (1979) 899-902.
- Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli, M.: SIR92. *J. Appl. Crystallogr.* **27** (1994) 435.
- Mackay, S.; Gilmore, C. J.; Edwards, C.; Tremayne, M.; Stewart, N.; Shankland, K.: MAXUS. A computer program for the solution and refinement of crystal structures from diffraction data. University of Glasgow, Scotland, UK, Nonius BV, Delft, The Netherlands and MacScience Co. Ltd., Yokohama, Japan 1999.
- Johnson, C. K.: ORTEP. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA 1976.

Crystal structure of 1-(6-phenylcyclohex-3-enyl)-1-phenylmethanone, C₁₉H₁₈O

R. Kakou-Yao^I and J. P. Aycard^{*II}^I Université de Cocody, Laboratoire de Cristallographie et de Physique Moléculaire, UFR SSMT, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire^{II} Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, Laboratoire de Spectrométries et Dynamique Moléculaire, Case 542 Avenue Escadrille Normandie Niemen, F-13397 Marseille Cedex 20, France

Received May 9, 2000, CCDC-No. 1267/458



The orientation of the carbonyl moiety ($H4C4C13O14 = 156.58(4)^\circ$) permits intramolecular hydrogen bonds between $d(O14-H20) = 2.454(3) \text{ \AA}$ and $d(O14-H5) = 2.632(3) \text{ \AA}$ and intermolecular ones between $d(O14-H4) = 2.670(3) \text{ \AA}$, $d(O14-H12) = 2.566(4) \text{ \AA}$ and $d(O14-H6A) = 2.648(4) \text{ \AA}$ [symmetry code: $x-1, y, z-1$]. In the packing, we observe two kinds of dimers. The first one centrosymmetric [symmetry code: $x, -y+1/2, z-1/2; -x, y+1/2, -z+1/2$], the other one which a stacking of similar phenyl groups. The distance between the phenyl planes ($5.698(3) \text{ \AA}$) is the same.

Table 1. Data collection and handling.

Crystal:	colourless prism, size $0.25 \times 0.35 \times 0.55 \text{ mm}$
Wavelength:	Mo K_α radiation (0.71073 \AA)
μ :	0.72 cm^{-1}
Diffractometer, scan mode:	Nonius Kappa CCD, φ
$2\theta_{\text{max}}$:	50.12°
$N(hkl)_{\text{measured}}, N(hkl)_{\text{unique}}$:	2427, 2368
Criterion for $I_{\text{obs}}, N(hkl)_{\text{gt}}$:	$I_{\text{obs}} > 3 \sigma(I_{\text{obs}}), 1957$
$N(\text{param})_{\text{refined}}$:	181
Programs:	SIR92 [2], MAXUS [3], ORTEPIII [4]

Abstract

C₁₉H₁₈O, monoclinic, $P12_1/c1$ (No. 14), $a = 10.363(1) \text{ \AA}$, $b = 25.415(1) \text{ \AA}$, $c = 12.941(1) \text{ \AA}$, $\beta = 154.651(6)^\circ$, $V = 1459.4 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R_{\text{gt}}(F) = 0.048$, $wR_{\text{ref}}(F^2) = 0.049$, $T = 298 \text{ K}$.

Source of material

The compound has been synthesized by Diels-Alder reaction between 1,3-butadiene and *trans*-chalcone in toluene. After solvent evaporation, the crude product was recrystallized from CH₂Cl₂.

Discussion

The compound adopts a half-chair cyclohexene conformation with diequatorial substituents ($C7C5C4C13 = 54.01(4)^\circ$). To minimize the steric interactions between the two substituents, the phenyl groups $P2(C7C8C9C10C11C12)$ and $P1(C15C16C17C18C19C20)$ make an angle of $92.47(4)^\circ$, and of $1.78(4)^\circ$ respectively with the mean plane $P1$ of cyclohexene.

Table 2. Atomic coordinates and displacement parameters (in \AA^2).

Atom	Site	x	y	z	U_{iso}
H(4)	4e	0.7281	0.1655	1.1423	0.05
H(12)	4e	0.6842	0.0923	1.2367	0.05
H(20)	4e	0.3181	0.0887	0.5754	0.05
H(5)	4e	0.1282	0.1876	0.7629	0.05
H(6A)	4e	0.6023	0.1782	1.2453	0.05
H(6B)	4e	0.2836	0.2018	1.0386	0.05
H(16)	4e	1.0310	0.1588	1.2298	0.05
H(8)	4e	-0.1968	0.1178	0.5402	0.05
H(11)	4e	0.5809	0.0037	1.1965	0.05
H(1)	4e	0.5925	0.2758	1.2477	0.05
H(3A)	4e	0.3849	0.2498	0.8172	0.05
H(3B)	4e	0.7341	0.2432	1.0567	0.05
H(17)	4e	1.3480	0.1239	1.3318	0.05
H(9)	4e	-0.3010	0.0295	0.5003	0.05
H(10)	4e	0.0863	-0.0279	0.8269	0.05
H(19)	4e	0.6419	0.0512	0.6865	0.05
H(2)	4e	0.6906	0.3058	1.1617	0.05
H(18)	4e	1.1544	0.0709	1.0614	0.05

* Correspondence author (e-mail: aycard@piimsdm3.univ-mrs.fr)

Table 3. Atomic coordinates and displacement parameters (in Å²).

Atom	Site	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
O(14)	4e	0.15650(7)	0.15006(2)	0.59402(6)	0.0318(2)	0.0956(3)	0.0288(2)	0.0004(2)	0.0252(2)	-0.0042(2)
C(15)	4e	0.64119(9)	0.12743(2)	0.88983(8)	0.0372(2)	0.0344(3)	0.0346(3)	0.0001(2)	0.0329(2)	0.0021(2)
C(4)	4e	0.53477(9)	0.17941(2)	0.98322(7)	0.0312(2)	0.0386(3)	0.0316(2)	0.0018(2)	0.0280(2)	0.0012(2)
C(7)	4e	0.25338(9)	0.11429(2)	0.89232(8)	0.0349(2)	0.0426(3)	0.0365(3)	-0.0001(2)	0.0330(2)	-0.0012(2)
C(12)	4e	0.4812(1)	0.07942(2)	1.08492(8)	0.0396(3)	0.0466(3)	0.0404(3)	0.0032(2)	0.0356(3)	0.0029(2)
C(20)	4e	0.5308(1)	0.09543(2)	0.73183(8)	0.0478(3)	0.0501(3)	0.0425(3)	-0.0041(3)	0.0408(3)	-0.0047(2)
C(5)	4e	0.31750(9)	0.17153(2)	0.91719(8)	0.0311(2)	0.0419(3)	0.0324(2)	0.0062(2)	0.0282(2)	0.0038(2)
C(13)	4e	0.4257(1)	0.1515(2)	0.80822(8)	0.0336(3)	0.0403(3)	0.0320(3)	-0.0014(2)	0.0293(2)	0.0007(2)
C(6)	4e	0.4417(1)	0.19961(2)	1.10256(9)	0.0512(3)	0.0524(4)	0.0513(3)	0.0046(3)	0.0471(3)	-0.0015(3)
C(16)	4e	0.9484(1)	0.13753(2)	1.11568(9)	0.0390(3)	0.0493(3)	0.0398(3)	-0.0019(2)	0.0352(3)	-0.0037(2)
C(8)	4e	-0.0372(1)	0.09432(2)	0.67542(8)	0.0377(3)	0.0568(4)	0.0385(3)	-0.0018(2)	0.0336(3)	0.0003(2)
C(11)	4e	0.4203(1)	0.02711(2)	1.0612(1)	0.0612(3)	0.0464(3)	0.0590(3)	0.0087(3)	0.0549(3)	0.0088(3)
C(1)	4e	0.5584(1)	0.25331(2)	1.1645(1)	0.0743(4)	0.0480(4)	0.0659(4)	0.0024(3)	0.0637(4)	-0.0075(3)
C(3)	4e	0.5673(1)	0.23845(2)	0.9823(1)	0.0577(3)	0.0417(3)	0.0594(3)	-0.0058(3)	0.0529(3)	-0.0036(3)
C(17)	4e	1.1360(1)	0.11645(3)	1.17624(9)	0.0412(3)	0.0752(5)	0.0545(3)	0.0027(3)	0.0427(3)	-0.0003(3)
C(9)	4e	-0.0975(1)	0.04211(3)	0.6523(1)	0.0509(3)	0.0630(4)	0.0501(3)	-0.0192(3)	0.0447(3)	-0.0141(3)
C(10)	4e	0.1304(1)	0.00843(2)	0.8447(1)	0.0763(4)	0.0445(3)	0.0714(4)	-0.0125(3)	0.0685(4)	-0.0096(3)
C(19)	4e	0.7202(1)	0.07407(2)	0.7959(1)	0.0727(4)	0.0631(4)	0.0654(4)	-0.0007(3)	0.0648(4)	-0.0072(3)
C(2)	4e	0.6131(1)	0.27059(2)	1.1106(1)	0.0681(4)	0.0338(3)	0.0649(4)	-0.0043(3)	0.0582(4)	-0.0080(3)
C(18)	4e	1.0222(1)	0.08502(3)	1.0174(1)	0.0669(4)	0.0746(5)	0.0733(4)	0.0112(3)	0.0660(4)	0.0059(3)

Acknowledgment. We thank the French government for financial support.

References

- Viani, R.; Lapasset, J.; Aycard, J. P.; Bodot, H.: Intramolecular interactions. 33. Conformational and geometrical adaptations to strong gauche interactions: analysis of X-ray Crystallographic data of six congested 3-*tert*-butylcyclohexene Derivates. *J. Org. Chem.* **44** (1979) 899-902.
- Altomare, A.; Casciarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli, M.: SIR92. *J. Appl. Crystallogr.* **27** (1994) 435.
- Mackay, S.; Gilmore, C. J.; Edwards, C.; Tremayne, M.; Stewart, N.; Shankland, K.: MAXUS. A computer program for the solution and refinement of crystal structures from diffraction data. University of Glasgow, Scotland, UK, Nonius BV, Delft, The Netherlands and MacScience Co. Ltd., Yokohama, Japan 1999.
- Johnson, C. K.: ORTEPII. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA 1976.

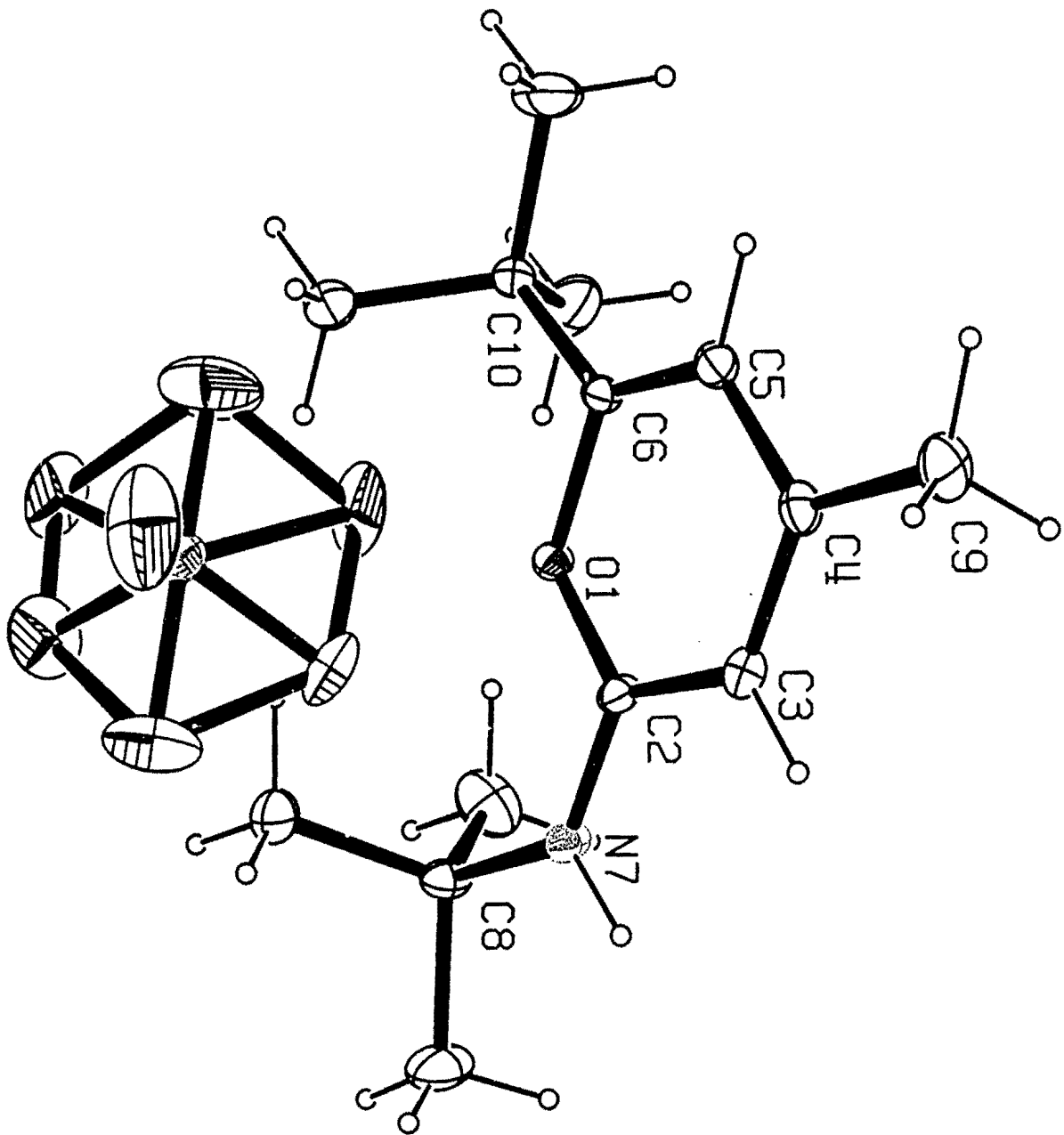


Figure a: Composé IV $C_{14}H_{24}ClNO_5$ (dérivés de sels de pyrilium)

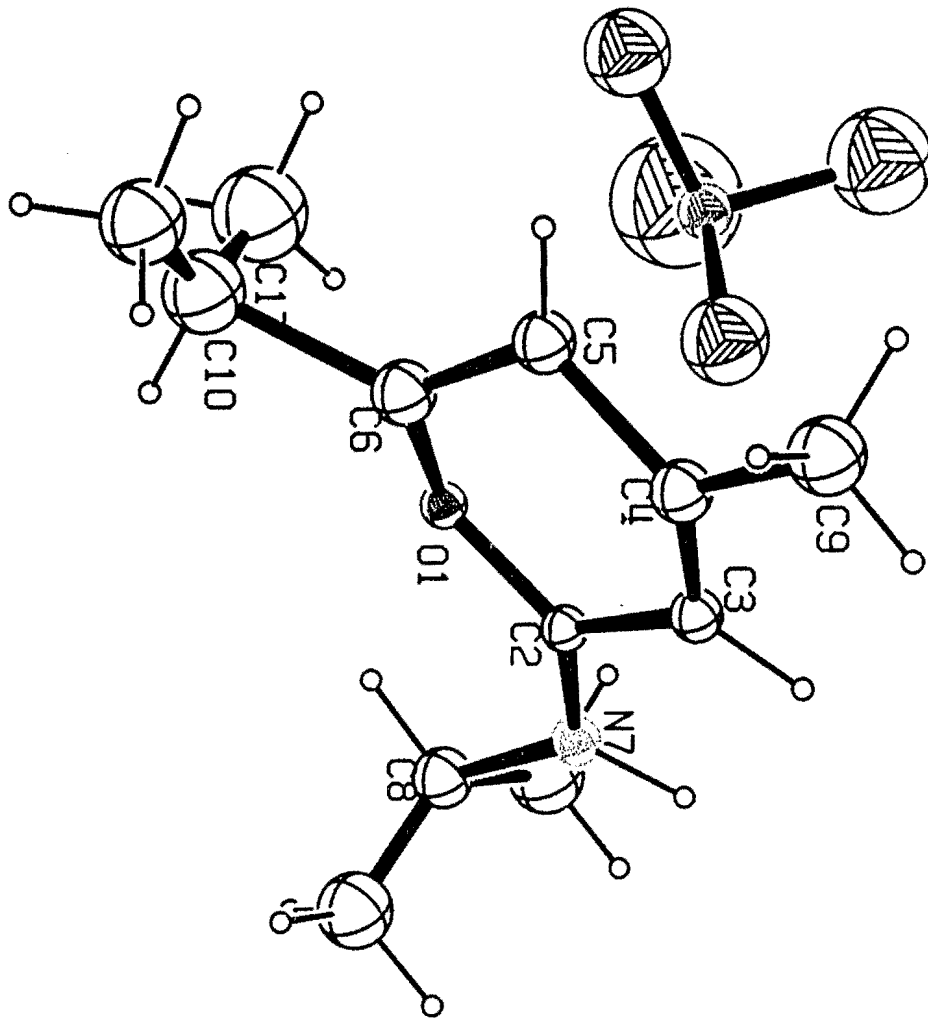


Figure b: Composé V $C_{12}H_{20}ClNO_5$ (dérivés de sels de pyrilium)

L'étude des composés de ces deux derniers composés n'a pas été poursuivie à cause de mauvaises valeurs constatées sur les distances et les angles de valence dans le cycle (tableau ci-dessous).

	Composé IV	Composé V
Distances		
O1-C2 =	1.33	1.319
C2-C3 =	1.393	1.434
C3-C4 =	1.363	1.247
C4-C5 =	1.453	1.496
C5-C6 =	1.319	1.333
C6-O1 =	1.402	1.37
Angles		
O1C2C3 =	120.2	120.2
C2C3C4 =	120.9	118.5
C3C4C5 =	116.5	119.9
C4C5C6 =	122.1	114.8
C5C6O1 =	118.5	115.8
C6O1C2 =	121.7	118.7

IV- perchlorate de N-(4-méthyl-2,6-ditertibutyl-2H-pyran-2-ylidene)-N-méthyl benzenaminium; C₁₄H₂₄ClNO₅

V- perchlorate de N-(4,6-disopropyl-2H-pyran-2-ylidene)-N-méthyl benzenaminium; C₁₂H₂₀ClNO₅

Tableau : distances en (Å) et angle de valence en (°)

ANNEXE D

Table 2. Hydrogen-bonding geometry (Å, °)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1—H1A...O24	0.83	2.41	3.172 (3)	156
N1—H1A...O21	0.82	2.41	2.963 (3)	126
N1—H1B...O14 ^a	0.85	2.30	3.100 (3)	156
N1—H1B...O14	0.85	2.54	3.050 (3)	120
N1—H1C...O24 ^a	0.87	2.28	3.076 (3)	153
N1—H1C...O11 ^{aa}	0.87	2.47	3.074 (3)	127
N5—H5A...O13 ^b	0.82	2.24	3.049 (3)	167
N5—H5A...O12 ^b	0.82	2.49	3.111 (3)	133
N5—H5B...O11	0.79	2.32	2.940 (3)	136
N5—H5B...O23 ^c	0.79	2.56	3.123 (3)	130
N5—H5B...O21 ^c	0.79	2.56	3.103 (3)	127
N5—H5C...O12 ^d	0.85	2.35	3.019 (4)	136
N5—H5C...O22 ^d	0.85	2.49	2.965 (3)	116
N5—H5C...O24 ^d	0.85	2.53	3.229 (3)	141

Symmetry codes: (i) $1-x, 1-y, -z$; (ii) $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (iii) $1-x, y-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}-z$; (iv) $1+x, y, z$; (v) $1-x, \frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}-z$; (vi) $1-x, 1-y, -1-z$.

The H atoms were readily located from a difference Fourier map and were allowed to refine freely.

Data collection: SMART (Siemens, 1995). Cell refinement: SAINT (Siemens, 1995). Data reduction: SAINT. Program(s) used to solve structure: SHELXS97 (Sheldrick, 1990; Sheldrick, 1997). Program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick & Schneider, 1997). Molecular graphics: SHELXL97. Software used to prepare material for publication: SHELXL97.

We thank Professor W. T. Robinson (University of Canterbury) for the X-ray data collection.

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: TA1239). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Chen, R., Russell, T. P., Rheingold, A. L. & Brill, T. B. (1991). *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **21**, 167–171.
- Pritchard, R. G., McAuliffe, C. A., Nabhan, A. A. J., Parish, R. V., Ashmawy, F. M., Garcia-Deibe, A., Sousa, A. & Bermejo, M. R. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 191–193.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1996). *SADABS. Program for Absorption Correction*. University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (1997). *Methods Enzymol.* **276**, 628–641.
- Sheldrick, G. M. & Schneider, T. R. (1997). *Methods Enzymol.* **277**, 319–343.
- Siemens (1995). *SMART and SAINT. Area Detector Control and Integration Software*. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Taylor, R., Kennard, O. & Versichel, W. (1984). *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 244–248.

Acta Cryst. (1999). **C55**, 1591–1593

Tautomérie de la 4-(hydroxyphénylméthylène) isochroman-1,3 dione à l'état solide

R. KAKOU-YAO,^a A. SABA,^b N. EBBY,^c M. PIERROT^c ET J. P. AYCARD^d

^aLaboratoire de Cristallographie et de Physique Moléculaire, UFR SSMT, Université de Cocody, 22 BP 582, Abidjan 22, Côte d'Ivoire, ^bLaboratoire de Chimie Organique, Structure et Réactivité, Université de Ouagadougou, 03 BP 7021, Ouagadougou 03, Burkina Faso, ^cLBS-UMR 6517, Centre Scientifique Saint-Jérôme, 13397 Marseille, CEDEX 20, France, et ^dLaboratoire de Spectrométries et dynamique Moléculaire, Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, Case 542 Avenue Escadrille Normandie Niemen, 13397 Marseille, CEDEX 20, France. E-mail: aycard@pimsdm3.univ-mrs.fr

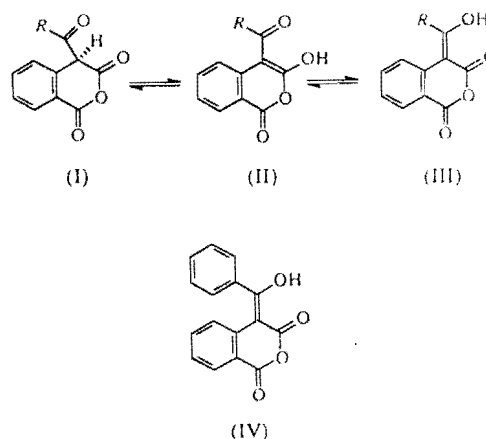
(Reçu le 4 mars 1999, accepté le 13 mai 1999)

Abstract

The crystal and molecular structure of 4-(hydroxyphénylméthylène)isochroman-1,3-dione, C₁₆H₁₀O₄, is presented. The molecular structure is the same as that observed in solution and corresponds to the exocyclic enolic tautomer.

Commentaire

A l'état solide par IR il a été supposé (Schenckenburger, 1965) que les isochroman-1,3 diones présentaient la structure dicarbonylée, (I), alors qu'en solution seule la forme (III) est présente (Saba *et al.*, 1996). Cette étude a été effectuée pour vérifier quel tautomère était effectivement présent dans le cristal de 4-(hydroxyphénylméthylène) isochroman-1,3 dione, (IV).



Les distances C3—O19 = 1,231 (2) et C11—O20 = 1,329 (2) Å correspondent aux valeurs des distances d'un groupement Csp³—O. Elles indiquent que la forme (III) est présente. Dans cette structure, on constate que le groupement carbonyle exocyclique est sous forme énolique comme à l'état liquide. Ce tautomère est stabilisé par la forte liaison hydrogène intramoléculaire H20—O19 = 1,61 (2) Å (Fig. 1). Le pseudo cycle O19—C3—C4—C11—O20—H20 est *quasi* plan. Seul l'hydrogène H20 s'écarte de ce plan de 0,10 (1) Å. Le groupement phényl exocyclique C12—C17 présente un angle dièdre C4—C11—C12—C13 de -65,5 (1)°. Cette rotation s'explique par la courte distance intramoléculaire entre H5 et le cycle phényl [2,41 (2) Å]. Cette forte interaction se traduit aussi par une ouverture des angles de valence C10—C4—C11 et C4—C11—C12 [respectivement 126,5 (1) et 126,4 (1) au lieu de 120°] comme le montre le tableau 1. L'angle dièdre C10—C4—C11—C12 est égal à 13,4 (1)°. Les atomes C1, O2, C3, C4, C10 et C5—C9 sont coplanaires; seul l'atome C3 se trouve légèrement décalé de 0,12 (1) Å. L'angle avec le plan du phényl est de 109,30 (4)°.

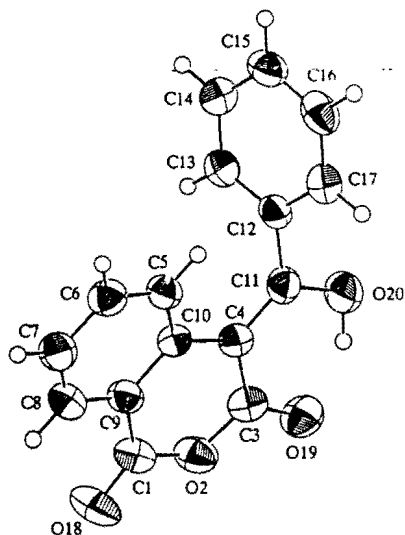


Fig. 1. Un dessin ORTEP (Johnson, 1976) du composé (IV). Les ellipsoïdes de vibration des atomes ont une probabilité de 50%.

Partie expérimentale

Le composé (IV) a été obtenu selon la méthode décrite par Saba (1996), par réaction dans tétrahydrofur (200 ml) de chlorure de benzoyle (40 mmol), triéthylamine (0,12 mol) et anhydride homophthalique (40 mmol). Après traitement par une solution diluée d'HCl, la phase organique est lavée, neutralisée, séchée puis évaporée. Le solide est cristallisé dans du CH₂Cl₂.

Données cristallines

C₁₆H₁₀O₄
M_r = 266,25

Mo K α radiation
 λ = 0,71073 Å

Monoclinique

*P*2₁/*c*
a = 10,170 (1) Å
b = 12,897 (1) Å
c = 9,801 (1) Å
 β = 105,358 (1)°
V = 1239,6 (3) Å³
Z = 4
D_r = 1,42 Mg m⁻³
D_m pas mesurée

Collection des données

Diffractomètre Nonius
Kappa-CCD
Balayage φ
Correction d'absorption:
aucun
8495 réflexions mesurées
2451 réflexions
indépendantes

Affinement

Affinement à partir des *F*
R = 0,042
wR = 0,074
S = 0,994
1865 réflexions
181 paramètres
H atomes: voir dessous
Statistique de comptage

Paramètres de la maille à

l'aide de 8495 réflexions
 θ = 1,0–25,6°
 μ = 0,103 mm⁻¹
T = 298 K
Prisme
0,55 × 0,35 × 0,25 mm
Jaune

1865 réflexions avec
I > 2 σ (*I*)
*R*_{int} = 0,042
 θ _{max} = 25,61°
h = -12 → 12
k = -16 → 0
l = 0 → 11

(Δ/σ)_{max} = 0,005
 $\Delta\rho$ _{max} = 0,54 e Å⁻³
 $\Delta\rho$ _{min} = -0,21 e Å⁻³
Correction d'extinction:

— aucun —

Facteurs de diffusion des
Waasmaier & Kirfel
(1995)

Tableau 1. Paramètres géométriques (Å, °)

O19—C3	1,231 (2)	C11—C4	1,375 (2)
O20—C11	1,329 (2)	O19...H20	1,61 (2)
C12—C11	1,479 (2)		
O20—C11—C12	110,7 (1)	C10—C4—C11	126,5 (1)
O20—C11—C4	122,8 (1)	C10—C4—C3	117,8 (1)
C12—C11—C4	126,4 (1)	C11—C4—C3	115,8 (1)
C13—C12—C11—C4	-65,5 (1)	C12—C11—C4—C10	-13,4 (1)

Tous les hydrogènes ont été placés en positions théoriques et fixés. Seul H20 a été obtenu par Fourier différence.

Affinement des paramètres de la maille: *Kappa-CCD Reference Manual* (Nonius, 1998). Réduction des données: *MAXUS* (Mackay, 1998). Programme(s) pour la solution de la structure: *MAXUS*. Programme(s) pour l'affinement de la structure: *MAXUS*. Graphisme moléculaire: *ORTEP* (Johnson, 1976). Logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *MAXUS*.

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: GS1041). Les processus d'accès à ces archives sont donnés au dos de la couverture.

Références

- Johnson, C. K. (1976). *ORTEP*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
Mackay, S., Gilmore, C. J., Edwards, C., Tremayne, M., Stewart, N. & Shankland, K. (1998). *MAXUS: A Computer Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures from Diffraction Data*. Université de Glasgow, Écosse, Nonius BV, Delft, Les Pays-Bas et MacScience Co. Ltd, Yokohama, Japon.

- Nonius (1998). *Kappa-CCD Reference Manual*. Nonius BV, Delft, Les Pays-Bas.
- Saba, A. (1996). Thèse d'état des Sciences Physiques, Ouagadougou, Burkina Faso.
- Saba, A., Sib, F. S., Faure, R., Aycard, J. P. (1996). *Spectrosc. Lett.* **29**, 1649–1657.
- Schenkenburger, J. (1965). *Arch. Pharm. (Paris)*, **298**, 411–423.
- Waasmaier, D. & Kirfel, A. (1995). *Acta Cryst.* **A51**, 416–431.

Acta Cryst. (1999). **C55**, 1593–1595

Bis(1,3-dioxan-2-yl)arenes: precursors to linked porphyrins

PAUL G. JENE AND JAMES A. IBERS

Department of Chemistry, Northwestern University, 2145 Sheridan Rd, Evanston, IL 60208-3113, USA. E-mail: ibers@chem.nwu.edu

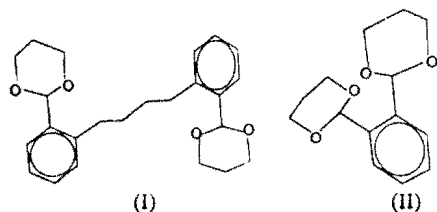
(Received 26 February 1999; accepted 8 June 1999)

Abstract

The crystal structures of two linked-porphyrin precursors have been determined. In the crystalline state, 1,4-bis[2-(1,3-dioxan-2-yl)phenyl]butane, $C_{24}H_{30}O_4$, (I), exists in a stair-like conformation with dioxane rings in chair conformations. The molecule is positioned on an inversion center. In the crystalline state, 1,2-bis(1,3-dioxan-2-yl)benzene, $C_{14}H_{18}O_4$, (II), is arranged in zigzag chains. In each chain, molecules of (II) are tilted $106.2(1)^\circ$ relative to each other. They are also oriented to form a weak C—H...O contact (H...O 2.43 Å).

Comment

Considerable effort (Kadish *et al.*, 1998, and references therein) has been devoted to model systems, especially linked porphyrins, for photosynthetic reaction centers for *Rhodospseudomonas viridis* and *Rhodobactersphaeroides* (Clement *et al.*, 1998). The crystal structures of two precursors for diporphyrin systems are detailed here, namely 1,4-bis[2-(1,3-dioxan-2-yl)phenyl]butane, (I), and 1,2-bis(1,3-dioxan-2-yl)benzene, (II). The syntheses of compounds of this type have been published previously (Sessler *et al.*, 1990).



Compound (I) (Fig. 1) is a precursor for a flexibly connected diporphyrin system, 1,4-diporphyrinpropane. Selected geometrical data are given in Table 1. The molecule sits on an inversion center. The benzene ring is planar with a maximum deviation from its mean plane of 0.0022 (14) Å for atom C5. The two benzene rings are parallel by symmetry. These rings are separated by 8.96 (1) Å, measured from the centroid of each ring. Since the C1—C6—C7—C8 torsion angle is $101.2(2)^\circ$ and the C6—C7—C8—C8' torsion angle is $-175.1(2)^\circ$, the overall conformation is stair-like. Molecules stack in an offset manner. The distance between equivalent benzene rings in neighboring molecules is 4.69 (1) Å. Closest contacts are H...H non-bonded interactions between the propyl arms of adjacent molecules. The dioxane rings assume chair conformations.

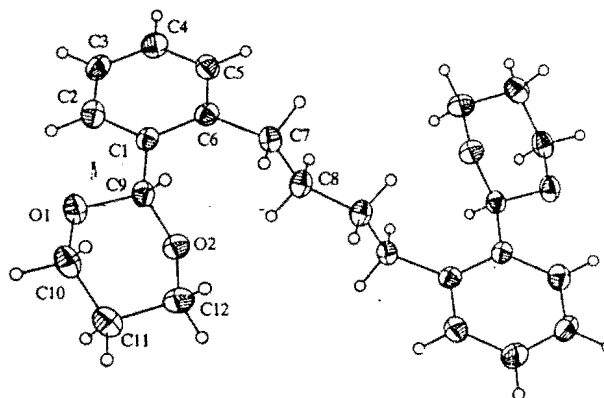


Fig. 1. The structure of compound (I). Symmetry-generated atoms are shown without labels. Displacement ellipsoids are shown at the 50% probability level.

Compound (II) (Fig. 2) is a precursor for the rigidly connected system *o*-diporphyrinbenzene. In Table 2, similar bond lengths and angles are listed in pairs. The benzene ring is planar with a maximum deviation from its mean plane of 0.0037 (17) Å for atom C5. The two dioxane rings adopt chair conformations. The orientation of the dioxane rings does not seem to be determined by inter-ring contacts. The shortest atom-to-atom distance is 2.32 Å between H7A of one ring and H11A of the other ring. Molecules of (II) are tilted $106.2(1)^\circ$ relative to each other (measured as the dihedral angle between mean benzene planes of adjacent molecules). There is a close interaction (H4A...O2 = 2.43 Å) between molecules at (x, y, z) and $(x, 1-y, -\frac{1}{2}+z)$. The fixed C4—H4A distance is 0.95 Å, the C4...O2 distance is 3.354 (3) Å and the C4—H4A...O2 angle is 164.8° . In the crystal structure, molecules of (II) form zigzag chains seemingly determined by this contact. The acetal C—O bond lengths in (I) and (II) are

Crystal structure of 4-(α -hydroxy-*p*-nitrobenzyl)isochroman-1,3-dione, $C_{16}H_9NO_6$

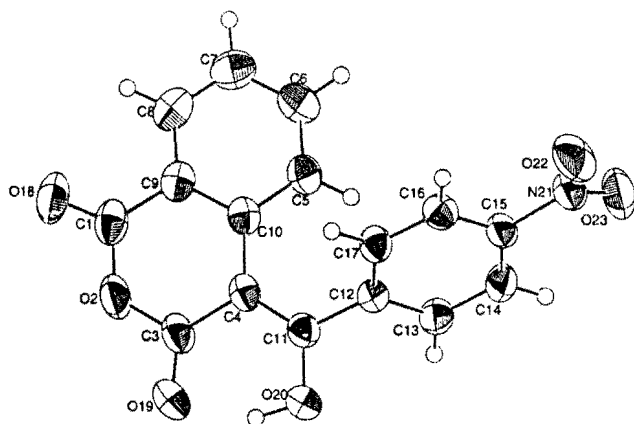
R. Kakou-Yao^I, A. Saba^{II}, N. Ebyy^I and J. P. Aycard^{*.III}

^I Université de Cocody, Laboratoire de Cristallographie et de Physique Moléculaire, UFR SSMT, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire

^{II} Université de Ouagadougou, Laboratoire de Chimie Organique, Structure et Réactivité, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso

^{III} Université de Provence, Laboratoire de Spectrométrie et Dynamic Moléculaire, Case 542 Avenue Escadrille Normandie Niemen, F-13397 Marseille Cedex 20, France

Received March 15, 1999, CCDC-No. 1267/143



Abstract

$C_{16}H_9NO_6$, monoclinic, $P1c1$ (No. 7), $a = 5.553(1) \text{ \AA}$, $b = 7.692(1) \text{ \AA}$, $c = 15.676(1) \text{ \AA}$, $\beta = 92.812(1)^\circ$, $V = 668.8 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $R_{gt}(F) = 0.037$, $wR(F) = 0.213$, $T = 298 \text{ K}$.

Source of material

The compound is obtained according to [1]; by reaction of 200 ml of THF with 40 mmol of benzoyl chloride, 0.12 mol of triethylamine and HCl solution diluted. The organic phase was washed, neutralized, dried and evaporated. The compound was crystallised from CH_2Cl_2 .

Discussion

From the IR data, it's supposed that the isochroman-1,3 diones have dicarbonyl structure [2], but in solution [3] as in crystal only the exocyclic enolic tautomer exists. So, we present the crystal and molecular structure of 4-(α -hydroxy-*p*-nitrobenzyl)-

isochroman-1,3-dione. The tautomer is stabilized by hard hydrogen intramolecular bond ($H20-O19 = 1.63(3) \text{ \AA}$) and intermolecular bonds ($O22-H20 = 2.44(2) \text{ \AA}$, $O18-H14 = 2.482(2) \text{ \AA}$). The atoms $C1O2C3C4C10C5C6C7C8C9$ are coplanar, only the atom C4 is slightly outside ($0.104(1) \text{ \AA}$). The angle between isochromane and the phenyl planes is $66.03(4)^\circ$.

Table 1. Data collection and handling.

Crystal:	yellow, prismatic, size $0.25 \times 0.35 \times 0.5 \text{ mm}$
Wavelength:	Mo K_α radiation (0.71073 \AA)
μ :	1.21 cm^{-1}
Diffraction, scan mode:	Nonius Kappa CCD, φ
$2\theta_{max}$:	50.9°
$N(hkl)_{measured}$, $N(hkl)_{unique}$:	1437, 1334
Criterion for I_{obs} , $N(hkl)_{gt}$:	$I_{obs} > 0.5 \sigma(I_{obs})$, 1308
$N(param)_{refined}$:	208
Programs:	maXus [4], MULTAN [5], ORTEPII [6]

Table 2. Atomic coordinates and displacement parameters (in \AA^2).

Atom	Site	x	y	z	U_{iso}
H(13)	2a	0.98662	0.24051	0.42274	0.05
H(14)	2a	0.87177	0.36363	0.28933	0.05
H(16)	2a	0.26732	0.55970	0.39221	0.05
H(17)	2a	0.37372	0.42267	0.52213	0.05
H(7)	2a	-0.10193	-0.25952	0.47803	0.05
H(6)	2a	0.14037	-0.10656	0.38604	0.05
H(8)	2a	-0.00300	-0.26075	0.62432	0.05
H(5)	2a	0.47076	0.05461	0.43919	0.05
H(20)	2a	0.971(3)	0.251(3)	0.656(1)	0.050(5)

Table 3. Atomic coordinates and displacement parameters (in \AA^2).

Atom	Site	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C(15)	2a	0.5561(3)	0.4661(2)	0.3297(1)	0.0450(7)	0.0401(6)	0.0362(7)	-0.0029(5)	-0.0032(5)	0.0057(5)
O(20)	2a	0.9530(3)	0.3066(1)	0.6010(1)	0.0464(5)	0.0722(7)	0.0459(5)	-0.0068(5)	-0.0076(4)	0.0072(5)
C(13)	2a	0.8370(3)	0.3024(2)	0.4148(1)	0.0369(7)	0.0548(8)	0.0471(8)	0.0075(6)	0.0055(5)	0.0060(6)
C(10)	2a	0.4255(3)	0.0060(2)	0.5660(1)	0.0456(7)	0.0370(6)	0.0420(7)	0.0072(5)	0.0032(5)	0.0027(5)
C(14)	2a	0.7703(3)	0.3748(2)	0.3368(1)	0.0435(7)	0.0574(8)	0.0397(7)	0.0016(7)	0.0105(5)	0.0043(6)
O(18)	2a	0.2232(3)	-0.1751(2)	0.7632(1)	0.0732(8)	0.0794(8)	0.0624(8)	0.0066(6)	0.0235(6)	0.0252(6)
C(16)	2a	0.4099(3)	0.4892(2)	0.3975(1)	0.0411(7)	0.0434(7)	0.0456(7)	0.0063(5)	-0.0005(5)	0.0012(5)

* Correspondence author (e-mail: aycard@piimsdm3.univ-mrs.fr)

Table 3. Continued.

Atom	Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
C(11)	2a	0.7550(3)	0.2351(2)	0.5663(1)	0.0391(6)	0.0482(7)	0.0390(7)	0.0045(6)	0.0009(5)	0.0013(6)
O(19)	2a	0.8649(3)	0.1414(2)	0.7343(1)	0.0653(7)	0.0811(7)	0.0458(6)	-0.0011(6)	-0.0137(5)	0.0119(5)
C(17)	2a	0.4746(3)	0.4125(2)	0.4743(1)	0.0433(7)	0.0472(7)	0.0370(7)	0.0063(6)	0.0060(5)	0.0000(5)
C(4)	2a	0.6249(3)	0.1074(2)	0.6056(1)	0.0466(7)	0.0429(6)	0.0361(7)	0.0067(6)	0.0019(5)	0.0033(5)
C(3)	2a	0.6907(3)	0.0781(2)	0.6950(1)	0.0536(9)	0.0526(8)	0.0414(8)	0.0094(7)	-0.0011(6)	0.0105(6)
O(23)	2a	0.5689(3)	0.4778(2)	0.1834(1)	0.096(1)	0.0869(9)	0.0386(6)	-0.0035(7)	0.0060(6)	0.0101(6)
O(2)	2a	0.5455(3)	-0.0220(2)	0.74292(9)	0.0694(7)	0.0647(6)	0.0396(6)	0.0037(6)	0.0010(5)	0.0166(5)
N(21)	2a	0.4745(3)	0.5347(2)	0.2462(1)	0.0587(7)	0.0552(7)	0.0423(7)	-0.0063(6)	-0.0061(5)	0.0113(6)
C(9)	2a	0.2828(3)	-0.0940(2)	0.6191(1)	0.0493(8)	0.0422(7)	0.0487(8)	0.0076(6)	0.0099(6)	0.0037(6)
C(1)	2a	0.3375(3)	-0.1010(2)	0.7113(1)	0.0589(9)	0.0496(8)	0.0531(9)	0.0113(7)	0.0141(7)	0.0123(6)
C(7)	2a	0.0355(4)	-0.1949(2)	0.4999(2)	0.0538(9)	0.0527(9)	0.077(1)	-0.0027(7)	0.0022(7)	-0.0112(7)
C(6)	2a	0.1782(3)	-0.1020(2)	0.4464(1)	0.0647(9)	0.0454(8)	0.0545(9)	0.0042(7)	-0.0078(7)	-0.0090(7)
C(12)	2a	0.6870(3)	0.3165(2)	0.4829(1)	0.0374(6)	0.0415(7)	0.0367(7)	-0.0006(5)	0.0012(5)	0.0022(5)
O(22)	2a	0.3173(3)	0.6448(2)	0.2437(1)	0.0784(9)	0.0852(8)	0.0667(8)	0.0198(8)	-0.0137(6)	0.0241(6)
C(8)	2a	0.0896(3)	-0.1929(2)	0.5863(1)	0.0562(9)	0.0503(8)	0.070(1)	-0.0027(7)	0.0154(7)	0.0004(7)
C(5)	2a	0.3710(3)	-0.0056(2)	0.4779(1)	0.0580(8)	0.0421(6)	0.0415(8)	0.0028(6)	0.0019(6)	-0.0022(5)

References

1. Saba, A.: Recherche dans la série des sels de benzopyrylium, synthèse et étude de la structure des sels de 2-benzopyrylium. Thèse d'état ès Sciences Physiques, Ouagadougou 1996.
2. Schnekenburger, J.: Acyl derivatives of methylene active dicarbonyl compounds. IV. Acylation of homophthalic anhydride with ethyl chloro-carbonate: Arch. Pharm. **298** (1965) 411-423.
3. Saba A.; Sib, F. S.; Faure, R.; Aycard, J. P.: NMR and AMI study of tautomeric equilibrium of isochroman-1,3 diones. Spec. Lett. **29** (1996) 1649-1657.
4. Mackay, S.; Gilmore, C. J.; Edwards, C.; Tremayne, M.; Stewart, N.; Shankland, K.: University of Glasgow, Scotland, UK, Nonius BV, Delft, The Netherlands and MacScience Co. Ltd., Yokohama, Japan 1998.
5. Main, P.; Fiske, S. J.; Hull, S. E.; Lessinger, L.; Germain, G.; Declercq, J. P.; Woolfson, M. M.: MULTAN 11/82. A system of Computer Programs for the automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. Univs. of York, England and Louvain, Belgium 1082.
6. Johnson, C. K.: ORTEPII. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA 1976.

Crystal structure of 4-(α -hydroxy-*p*-fluorobenzyl)isochroman-1,3-dione, $C_{16}H_9FO_4$

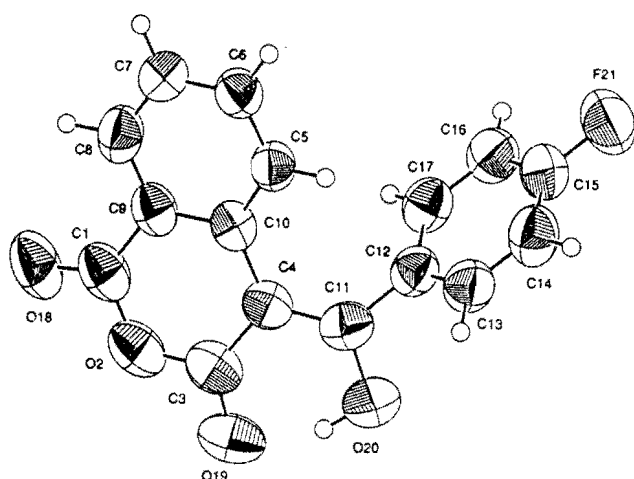
R. Kakou-Yao^I, E. Degny^{II}, N. Ebby^I and J. P. Aycard^{*III}

^I Université de Cocody, Laboratoire de Cristallographie et de Physique Moléculaire, UFR SSMT, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire

^{II} Université de Cocody, Laboratoire de Chimie Organique, UFR SSMT, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire

^{III} Université de Provence, Laboratoire de Spectrométrie et Dynamique Moléculaire, Case 542 Avenue Escadrille Normandie Niemen, F-13397 Marseille Cedex 20, France

Received April 7, 1999, CCDC-No. 1267/160



Abstract

$C_{16}H_9FO_4$, monoclinic, $P12_1/c1$ (No. 14), $a = 15.173(1) \text{ \AA}$, $b = 6.069(1) \text{ \AA}$, $c = 14.344(1) \text{ \AA}$, $\beta = 110.074(1)^\circ$, $V = 1240.6 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R_{gt}(F) = 0.074$, $wR(F) = 0.174$, $T = 298 \text{ K}$.

Source of material

The compound is obtained by reaction of 200 ml of THF with 40 mmol of benzoyl chloride, 0.12 mol of triethylamine and HCl solution diluted, the organic phase is washed, neutralized, dried and evaporated [1]. The compound was crystallised in CH_2Cl_2 .

Discussion

From IR data it's supposed that the isochroman-1,3-diones have dicarbonyl structure [2] but in solution as in crystal only the exocyclic enolic tautomer exist [1, 3]. So, we present the crystal and molecular structure of 4-(α -hydroxy-*p*-fluorobenzyl)isochroman-1,3-dione. The packing of the molecules reveals

strong intramolecular bond ($H20-O19 = 1.59(3) \text{ \AA}$) and intermolecular bonds ($F21-H14 = 2.73(1) \text{ \AA}$, $O18-H6 = 2.538(1) \text{ \AA}$, $O2-H5 = 2.599(1) \text{ \AA}$). The atoms of cycle P1(C1O2C3C4C10C5C6C7C8C9) are coplanar, only the atom C4 is slightly outside ($0.123(1) \text{ \AA}$). The angle between P1 and P2(C12C13C14C15C16C17) cycles is $57.93(4)^\circ$. The pseudo-cycle P3(H20O20C11C4C3O19) is also plane and have an angle of $9.72(4)^\circ$ with P1.

Table 1. Data collection and handling.

Crystal:	yellow block, size $0.25 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}$
Wavelength:	Mo $K\alpha$ radiation (0.71073 \AA)
μ :	1.2 cm^{-1}
Diffractometer, scan mode:	Nonius Kappa CCD, ϕ
$2\theta_{max}$:	53.68°
$N(hkl)_{measured}$, $N(hkl)_{unique}$:	2810, 2560
Criterion for I_{obs} , $N(hkl)_{gt}$:	$I_{obs} > 1 \sigma(I_{obs})$, 1881
$N(param)_{refined}$:	190
Programs:	maXus [4], MULTAN [5], ORTEPII [6]

Table 2. Atomic coordinates and displacement parameters (in \AA^2).

Atom	Site	x	y	z	U_{iso}
H(6)	4e	0.6244	0.64314	0.17839	0.05
H(5)	4e	0.7019	0.32785	0.15906	0.05
H(8)	4e	0.54482	0.76674	-0.1153	0.05
H(17)	4e	0.88625	0.41214	0.15165	0.05
H(7)	4e	0.54929	0.87139	0.04177	0.05
H(13)	4e	0.80645	-0.17897	0.22704	0.05
H(14)	4e	0.87785	-0.09304	0.39505	0.05
H(16)	4e	0.96159	0.49613	0.31921	0.05
H(20)	4e	0.803(1)	-0.148(3)	-0.022(2)	0.050(7)

Table 3. Atomic coordinates and displacement parameters (in \AA^2).

Atom	Site	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
F(21)	4e	0.96307(8)	0.2612(2)	0.46786(8)	0.1131(8)	0.1316(9)	0.0880(8)	-0.0082(6)	0.0081(6)	-0.0057(6)
O(2)	4e	0.65738(9)	0.2256(2)	-0.18285(8)	0.1112(9)	0.1079(9)	0.0657(7)	-0.0170(7)	0.0370(6)	-0.0120(6)
O(20)	4e	0.82839(8)	-0.1429(2)	0.04877(9)	0.1055(8)	0.0927(8)	0.1052(9)	0.0203(6)	0.0356(7)	-0.0127(7)
O(19)	4e	0.74085(9)	-0.0726(2)	-0.13078(9)	0.125(1)	0.1049(9)	0.1022(9)	-0.0060(7)	0.0578(8)	-0.0318(7)

* Correspondence author (e-mail: aycard@piim3.univ-mrs.fr)

Table 3. Continued.

Atom	Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
O(18)	4e	0.5745(1)	0.5199(2)	-0.24744(9)	0.143(1)	0.117(1)	0.0597(7)	-0.0240(7)	0.0157(7)	0.0152(6)
C(4)	4e	0.7296(1)	0.1697(2)	-0.0050(1)	0.0728(8)	0.0712(9)	0.0675(9)	-0.0061(7)	0.0304(7)	-0.0041(7)
C(10)	4e	0.67833(9)	0.3618(2)	0.0111(1)	0.0627(7)	0.0714(9)	0.0588(8)	-0.0081(6)	0.0212(6)	0.0008(6)
C(6)	4e	0.6249(1)	0.6060(3)	0.1135(1)	0.0746(9)	0.085(1)	0.0655(9)	0.0056(7)	0.0220(7)	-0.0027(7)
C(5)	4e	0.67230(9)	0.4209(2)	0.1029(1)	0.0670(8)	0.0742(9)	0.0612(8)	0.0065(7)	0.0207(6)	0.0041(7)
C(12)	4e	0.83883(9)	0.1068(3)	0.1736(1)	0.0629(8)	0.0697(9)	0.082(1)	0.0044(6)	0.0215(7)	0.0023(8)
C(8)	4e	0.5787(1)	0.6786(3)	-0.0588(1)	0.082(1)	0.078(1)	0.079(1)	0.0003(8)	0.0118(8)	0.0185(8)
C(9)	4e	0.6267(1)	0.4904(2)	-0.0711(1)	0.0723(8)	0.079(1)	0.0578(8)	-0.0112(7)	0.0185(7)	0.0045(7)
C(11)	4e	0.7948(1)	0.0490(3)	0.0683(1)	0.0756(9)	0.070(1)	0.091(1)	0.0007(7)	0.0351(8)	-0.0063(8)
C(15)	4e	0.9233(1)	0.2085(3)	0.3700(1)	0.0707(9)	0.093(1)	0.081(1)	0.0020(8)	0.0111(8)	-0.0015(9)
C(17)	4e	0.8852(1)	0.3080(3)	0.2016(1)	0.0692(9)	0.077(1)	0.089(1)	0.0014(7)	0.0254(8)	0.0110(8)
C(7)	4e	0.5802(1)	0.7390(3)	0.0330(1)	0.084(1)	0.078(1)	0.083(1)	0.0134(8)	0.0219(8)	0.0001(8)
C(3)	4e	0.7110(1)	0.0976(3)	-0.1057(1)	0.087(1)	0.093(1)	0.077(1)	-0.0156(8)	0.0379(9)	-0.0102(9)
C(1)	4e	0.6169(1)	0.4241(3)	-0.1718(1)	0.095(1)	0.094(1)	0.065(1)	-0.0255(9)	0.0237(8)	0.0004(9)
C(13)	4e	0.8378(1)	-0.0401(2)	0.2462(1)	0.0799(9)	0.068(1)	0.091(1)	-0.0045(7)	0.0182(8)	0.0025(8)
C(14)	4e	0.8791(1)	0.0114(3)	0.3453(1)	0.087(1)	0.089(1)	0.089(1)	-0.0033(8)	0.0180(9)	0.0182(9)
C(16)	4e	0.9286(1)	0.3591(3)	0.3003(1)	0.0688(9)	0.079(1)	0.100(1)	-0.0064(7)	0.0159(8)	-0.0019(9)

References

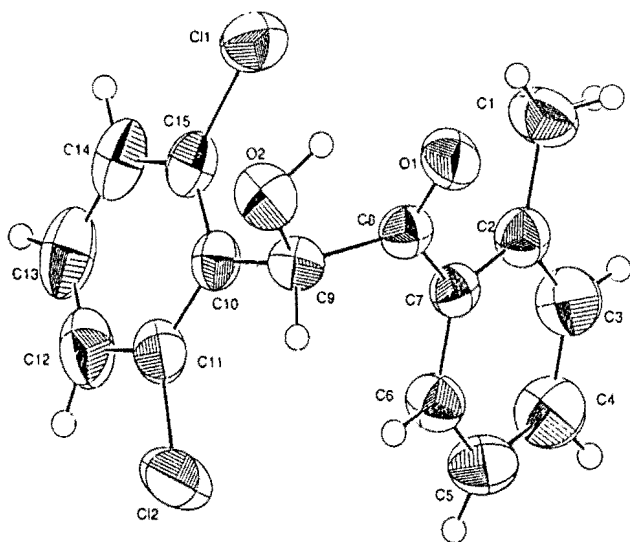
1. Saba, A.: Recherche dans la série des sels de benzopyrylium, synthèse et étude de la structure des sels de 2-benzopyrylium. Thèse d'état ès Sciences Physiques, Ouagadougou 1996.
2. Schnekenburger, J.: Acyl derivatives of methylene active dicarbonyl compounds. IV. Acylation of homophthalic anhydride with ethyl chloro-carbonate: *Arch.Pharm.* **298** (1965) 411-423.
3. Saba, A.; Sib, F. S.; Faure, R.; Aycard, J. P.: NMR and AM1 study of tautomeric equilibrium of isochroman-1,3 diones. *Spec. Lett.* **29** (1996) 1649-1657.
4. Mackay, S.; Gilmore, C. J.; Edwards, C.; Tremayne, M.; Stewart, N.; Shankland, K.: University of Glasgow, Scotland, UK, Nonius BV, Delft, The Netherlands and MacScience Co. Ltd., Yokohama, Japan 1998.
5. Main, P.; Fiske, S. J.; Hull, S. E.; Lessinger, L.; Germain, G.; Declercq, J. P.; Woolfson, M. M.: MULTAN 11/82. A system of Computer Programs for the automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. Univs. of York, England and Louvain, Belgium 1982.
6. Johnson, C. K.: ORTEPII. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA 1976.

ANNEXE IV

Annexe IV-1 : Etudes de Benzoines
 Crystal structure of 1-(2',6'-dichlorophenyl)-1-hydroxy-2-*o*-toluyl-
 chane-2-one, C₁₅H₁₂Cl₂O₂

R. Kakou-Yao^I, E. Degny^{II}, N. Ebby^I and J. P. Aycard^{*,III}^I Université de Cocody, Laboratoire de Cristallographie et de Physique Moléculaire, UFR SSMT, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire^{II} Université de Cocody, Laboratoire de Chimie Organique, UFR SSMT, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire^{III} Université de Provence, Laboratoire de Spectrométrie et Dynamique Moléculaire, Case 542 Avenue Escadrille Normandie Niemen, F-13397 Marseille Cedex 20, France

Received April 7, 1999, CCDC-No. 1267/159



Abstract

C₁₅H₁₂Cl₂O₂, monoclinic, *P*12₁/*c*1 (No. 14), *a* = 7.534(1) Å, *b* = 16.230(1) Å, *c* = 11.911(1) Å, β = 108.382(1)°, *V* = 1382.1 Å³, *Z* = 4, *R*_{gt}(*F*) = 0.058, *wR*(*F*) = 0.108, *T* = 298 K.

Source of material

The compound was synthesized by John H. Biel method [1] as indicated E. Degny [2]. To an equimolar mixture of freshly distilled 2,6-dichlorobenzaldehyde and benzaldehyde in absolute ethanol, potassium cyanide solution was added. The mixture was stirred and refluxed for 1.5 hours. The reaction mixture was added to aqueous ethanol and cooled. The precipitate was separated by filtration and washed with water. After treatment of the solid phase by 10% of sodium bicarbonate, the solid was filtered, washed with water and recrystallized from aqueous ethyl alcohol.

Discussion

The compound is an intermediate in the homologue of benzylic acids with have insecticide activity. In this structure, we note important deformation coming from strong intramolecular interaction O2–H–O1 1.960(1) Å and C1–H1A–O1 2.214(1) Å involving also angular deformation C7–C8–C9 119.6(1)°, C10–C9–C8 114.0(1)°. The atoms of the cycle P1(C10C11C12C13C14C15) are coplanar. P1 forms an angle of 101.47(3)° with P2(C2C3C4C5C6C7). Strong hydrogen bond O2–H2 and O1 induces the planar character of H2O2C9C8O1 group. We observed also intermolecular interaction between O1–H5 2.56(3) Å [symmetry code: *x*–1, *y*, *z*] and O1–H5 2.58(2) Å [symmetry code: *x*, –*y*+1/2, *z*+3/2].

Table 1. Data collection and handling.

Crystal:	yellow, prismatic, size 0.35 × 0.45 × 0.55 mm
Wavelength:	Mo K _α radiation (0.71073 Å)
μ:	4.63 cm ⁻¹
Diffractometer, scan mode:	Nonius Kappa CCD, φ
2θ _{max} :	50.82°
<i>N</i> (<i>hkl</i>) _{measured} , <i>N</i> (<i>hkl</i>) _{unique} :	2736, 2645
Criterion for <i>I</i> _{obs} , <i>N</i> (<i>hkl</i>) _{gt} :	<i>I</i> _{obs} > 3 σ(<i>I</i> _{obs}), 1969
<i>N</i> (<i>param</i>) _{refined} :	172
Programs:	maXus [3], MULTAN [4], ORTEPII [5]

Table 2. Atomic coordinates and displacement parameters (in Å²).

Atom	Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
H(2)	4e	0.277	–0.078	0.920	0.05
H(9)	4e	0.619	–0.062	0.950	0.05
H(13)	4e	0.682	–0.318	0.644	0.05
H(12)	4e	0.936	–0.239	0.816	0.05
H(6)	4e	0.758	0.021	0.859	0.05
H(14)	4e	0.385	–0.282	0.611	0.05
H(1A)	4e	0.136	0.036	0.616	0.05
H(1B)	4e	0.168	0.088	0.496	0.05
H(1C)	4e	0.136	0.107	0.572	0.05
H(4)	4e	0.773	0.151	0.570	0.05
H(5)	4e	0.930	0.073	0.723	0.05
H(3)	4e	0.455	0.135	0.491	0.05

* Correspondence author (e-mail: aycard@piimsdm3.univ-mrs.fr)

Table 3. Atomic coordinates and displacement parameters (in Å²).

Atom	Site	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cl(1)	4e	0.19960(5)	-0.16687(3)	0.68955(3)	0.0667(3)	0.0756(3)	0.0738(3)	-0.0139(2)	0.0075(2)	-0.0059(2)
Cl(2)	4e	0.92528(5)	-0.13146(3)	0.96902(4)	0.0498(2)	0.1009(3)	0.0950(3)	0.0089(2)	0.0098(2)	0.0101(3)
O(1)	4e	0.2613(1)	0.01502(6)	0.81657(9)	0.0496(5)	0.0639(6)	0.0771(7)	0.0074(4)	0.0293(5)	0.0039(5)
O(2)	4e	0.3896(1)	-0.10991(6)	0.95338(8)	0.0634(6)	0.0772(7)	0.0558(5)	0.0050(5)	0.0329(5)	0.0140(5)
C(9)	4e	0.5076(2)	-0.08016(8)	0.8904(1)	0.0455(6)	0.0564(8)	0.0407(6)	-0.0012(5)	0.0187(6)	0.0002(6)
C(8)	4e	0.4139(2)	-0.00736(8)	0.8125(1)	0.0464(7)	0.0472(7)	0.0470(7)	-0.0029(5)	0.0166(6)	-0.0082(6)
C(7)	4e	0.5109(2)	0.03389(7)	0.7369(1)	0.0460(6)	0.0409(6)	0.0473(7)	0.0001(5)	0.0181(6)	-0.0061(5)
C(2)	4e	0.4130(2)	0.06745(8)	0.6266(1)	0.0568(7)	0.0508(8)	0.0524(7)	0.0001(6)	0.0167(7)	-0.0026(6)
C(15)	4e	0.4369(2)	-0.19191(8)	0.7304(1)	0.0718(9)	0.0440(7)	0.0529(8)	-0.0041(6)	0.0251(7)	0.0033(6)
C(13)	4e	0.6704(3)	-0.2748(1)	0.6956(2)	0.131(2)	0.0480(9)	0.094(1)	0.007(1)	0.065(1)	-0.0053(9)
C(12)	4e	0.8022(3)	-0.2364(1)	0.7844(2)	0.083(1)	0.060(1)	0.120(1)	0.0201(9)	0.059(1)	0.020(1)
C(6)	4e	0.7050(2)	0.04171(9)	0.7804(1)	0.0496(7)	0.0632(9)	0.0543(8)	0.0011(6)	0.0173(7)	0.0036(7)
C(10)	4e	0.5662(2)	-0.14886(8)	0.8239(1)	0.0564(7)	0.0439(7)	0.0456(7)	0.0001(5)	0.0224(6)	0.0074(5)
C(11)	4e	0.7492(2)	-0.17490(9)	0.8492(1)	0.0583(8)	0.0531(8)	0.0668(9)	0.0072(6)	0.0274(7)	0.0095(7)
C(14)	4e	0.4861(3)	-0.25348(9)	0.6681(1)	0.112(1)	0.0444(8)	0.0655(9)	-0.0054(8)	0.037(1)	-0.0050(7)
C(1)	4e	0.2073(2)	0.0588(1)	0.5695(1)	0.0539(8)	0.088(1)	0.0606(9)	0.0005(8)	0.0066(7)	0.0145(8)
C(4)	4e	0.7076(2)	0.1168(1)	0.6104(2)	0.076(1)	0.087(1)	0.075(1)	-0.0072(9)	0.0412(9)	0.0185(9)
C(5)	4e	0.8035(2)	0.0834(1)	0.7194(2)	0.0511(8)	0.082(1)	0.081(1)	-0.0088(7)	0.0330(8)	0.0008(9)
C(3)	4e	0.5175(2)	0.1083(1)	0.5653(1)	0.076(1)	0.076(1)	0.0517(8)	-0.0024(8)	0.0203(8)	0.0118(8)

Acknowledgment. We thank the French government for financial support.

References

1. Biel, J. E.; Sprengler, E. P.; Leiser, H. A.; Horner, J.; Drukler, A.; Friedman, H. L.: Antispacmodics. II Derivatives of *N*-Substitued-3-piperidols: *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 2250-2256.
2. Degny E.: Réactivité des chalcones. Synthèse en série quinoxaline et pyrimidine: Thèse de doctorat d'état, Abidjan, Côte d'Ivoire 1981.
3. Mackay, S.; Gilmore, C. J.; Edwards, C.; Tremayne, M.; Stewart, N.; Shankland, K.: University of Glasgow, Scotland, UK, Nonius BV, Delft, The Netherlands and MacScience Co. Ltd., Yokohama, Japan 1998.
4. Main, P.; Fiske, S. J.; Hull, S. E.; Lessinger, L.; Germain, G.; Declercq, J. P.; Woolfson, M. M.: MULTAN 11/82. A system of Computer Programs for the automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. Univs. of York, England and Louvain, Belgium 1982.
5. Johnson, C. K.: ORTEPII. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA 1976.

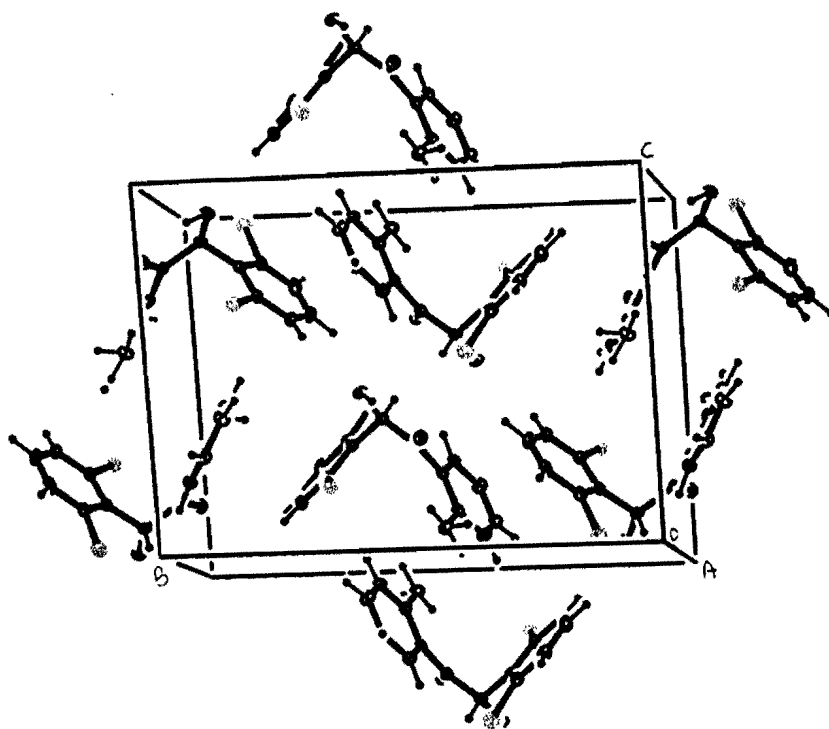


Figure: dessin de l'empilement du composé 1

Crystal structure of 1-(2',6'-dichlorophenylhydroxy)-2-thia-cyclopentane, $C_{12}H_8Cl_2O_2S$

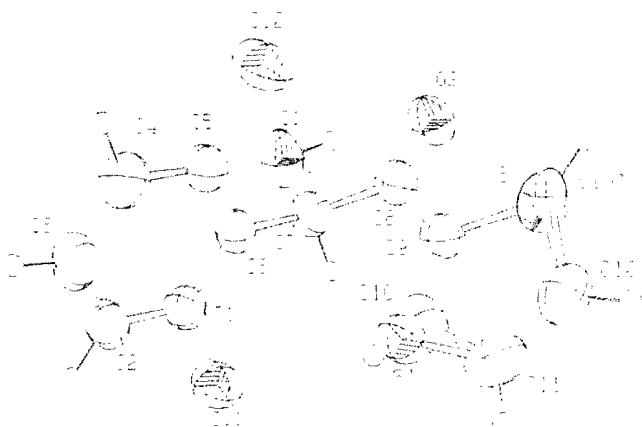
Bibila^I, R. Kakou-Yao^I, E. Degny^{II}, N. Ebby^I and J. P. Aycard^{*III}

^I Université de Cocody, Laboratoire de Cristallographie et de Physique Moléculaire, UFR SSMT, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire

^{II} Université de Cocody, Laboratoire de Chimie Organique, UFR SSMT, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire

^{III} Laboratoire de Spectrométries et Dynamique Moléculaire, Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, Case 542, Avenue Escadrille Normandie-Niemen, F-13397 Marseille Cedex 20, France

Received January 22, 2001, CCDC No. 1267/607



of a disorder in the pentane cycle between carbon and sulfur in two positions (C10/S') and (S/C10') in proportion of occupancy (60/40) and (60/40), respectively. Also, we observe a pseudo symmetry plane including the atoms C8 and C9 and cutting in two the pentane cycle.

Table 1. Data collection and handling.

Crystal:	orange prism, size 0.1 × 0.2 × 0.3 mm
Wavelength:	Mo $K\alpha$ radiation (0.71073 Å)
μ :	6.87 cm ⁻¹
Diffractometer, scan mode:	Nonius KappaCCD, ω
$2\theta_{max}$:	52.72°
$N(hkl)_{measured}$, $N(hkl)_{unique}$:	2286, 2286
Criterion for I_{obs} , $N(hkl)_{pt}$:	$I_{obs} > 2\sigma(I_{obs})$, 1559
$N(param)_{refined}$:	174
Programs:	MAXUS [3], SHELXS-97 [4], SHELXL-97 [5], ORTEPII [6]

Table 2. Atomic coordinates and displacement parameters (in Å²).

Atom	Site	Occ.	x	y	z	U_{iso}
H(10)	2i	0.598(5)	1.2983	0.0769	0.2553	0.08
H(10')	2i	0.402	1.8528	-0.0551	0.0774	0.08
H(7)	2i		1.2420	0.2714	0.1233	0.08
H(3)	2i		0.9270	0.2415	0.6616	0.08
H(4)	2i		1.2259	0.2754	0.6224	0.08
H(2)	2i		0.8090	0.2130	0.4935	0.08
H(11)	2i		1.5848	0.3957	0.1892	0.08
H	2i		1.3208	0.5338	0.0791	0.08
H(12)	2i		1.8983	0.3906	0.1086	0.08

Abstract

$C_{12}H_8Cl_2O_2S$, triclinic, $P\bar{1}$ (No. 2), $a = 8.022(1)$ Å, $b = 7.982(1)$ Å, $c = 10.842(1)$ Å, $\alpha = 79.714(1)^\circ$, $\beta = 72.986(1)^\circ$, $\gamma = 67.265(1)^\circ$, $V = 610.6$ Å³, $Z = 2$, $R_{int}(F) = 0.042$, $wR_{ref}(F^2) = 0.108$, $T = 293$ K.

Source of material

The compound was synthesized by John H. Biel method [1] as indicated by E. Degny [2]. To an equimolecular mixture of freshly distilled of 2,6-dichlorobenzaldehyde and benzaldehyde in absolute ethanol, potassium cyanide solution was added. The mixture was stirred and refluxed for 1.5 hours. The reaction mixture was added aqueous ethanol and cooled. The precipitate was separated by filtration and washed with water. After treatment of the solid phase by 10% of sodium bicarbonate, the solid was filtered, washed with water and recrystallized from aqueous ethyl alcohol.

Discussion

The investigation of the structure of the title compound continue our research on intermediate in the homologous of benzylic acids with have insecticide activity.

In this structure, we note important deformation coming from strong intramolecular interactions: $d(O1-H\cdots O2) = 2.240(3)$ Å and $d(C7-H7\cdots O1) = 2.040(3)$ Å. The plane P1(C1C2C3C4C5C6) has an angle of $87.0(3)^\circ$ with P2A(C9C10C11C12S') and angle of $87.5(3)^\circ$ with P2B(C9C10'C11C12S). We note also the existence

* Correspondence author (e-mail: aycard@piimsdm3.univ-mrs.fr)

Table 3. Atomic coordinates and displacement parameters (in Å²).

Atom	Site	Occ.	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cl(1)	2i		0.9321(1)	0.2333(1)	0.23031(8)	0.0583(5)	0.0840(6)	0.0687(6)	0.0334(4)	0.0205(4)	0.0074(4)
Cl(2)	2i		1.4602(1)	0.3350(2)	0.39512(9)	0.0719(6)	0.1305(9)	0.0626(6)	0.0597(6)	0.0201(4)	0.0038(5)
O(1)	2i		1.2394(3)	0.5156(3)	0.1578(2)	0.065(1)	0.052(1)	0.058(1)	-0.013(1)	0.000(1)	0.009(1)
O(2)	2i		1.5964(3)	0.3099(3)	0.0781(2)	0.057(1)	0.058(1)	0.056(1)	0.028(1)	0.0042(9)	0.008(1)
C(1)	2i		1.0260(4)	0.2501(4)	0.3509(3)	0.046(2)	0.045(2)	0.049(2)	0.016(1)	0.009(1)	0.004(1)
C(2)	2i		0.9300(4)	0.2280(4)	0.4769(3)	0.053(2)	0.056(2)	0.061(2)	0.023(2)	0.000(1)	0.005(2)
C(3)	2i		0.9988(5)	0.2371(5)	0.5752(3)	0.076(2)	0.071(2)	0.045(2)	0.033(2)	0.005(2)	0.005(2)
C(4)	2i		1.1630(5)	0.2681(5)	0.5492(3)	0.078(2)	0.076(2)	0.040(2)	0.033(2)	0.014(1)	0.001(2)
C(5)	2i		1.2564(4)	0.2918(4)	0.4222(3)	0.054(2)	0.061(2)	0.047(2)	0.025(1)	0.011(1)	0.002(1)
C(6)	2i		1.1917(4)	0.2851(4)	0.3180(3)	0.043(2)	0.043(2)	0.041(1)	0.015(1)	0.007(1)	0.003(1)
C(7)	2i		1.2850(4)	0.3257(4)	0.1791(3)	0.049(2)	0.053(2)	0.042(2)	0.020(1)	0.010(1)	0.001(1)
C(8)	2i		1.4945(4)	0.2254(4)	0.1349(3)	0.050(2)	0.055(2)	0.036(1)	0.022(1)	0.008(1)	0.001(1)
C(9)	2i		1.5679(4)	0.0262(4)	0.1494(3)	0.047(2)	0.052(2)	0.040(2)	0.019(1)	0.007(1)	0.003(1)
C(11)	2i		1.6083(6)	-0.2853(5)	0.1772(3)	0.094(3)	0.057(2)	0.065(2)	-0.033(2)	0.024(2)	0.004(2)
C(12)	2i		1.7800(5)	-0.2807(5)	0.1301(3)	0.068(2)	0.064(2)	0.059(2)	-0.010(2)	0.022(2)	0.011(2)
C(10)	2i	0.598(5)	1.424(2)	-0.102(2)	0.216(2)	0.038(4)	0.026(4)	0.061(5)	0.022(4)	0.010(3)	0.001(3)
S	2i	0.402	1.8026(5)	-0.0811(5)	0.1003(4)	0.049(2)	0.056(1)	0.055(1)	0.017(1)	-0.006(1)	0.0085(9)
C(10')	2i	0.402	1.753(3)	0.096(3)	0.112(2)	0.07(1)	0.09(1)	0.047(6)	0.06(1)	0.005(7)	0.002(5)
S'	2i	0.598	1.458(1)	0.104(1)	0.1957(9)	0.079(4)	0.080(4)	0.084(4)	0.021(3)	0.025(3)	0.008(2)

References

- Biel, J. E.; Sprengeler, E. P.; Leiser, H. A.; Horner, J.; Drukler, A.; Friedman, H. L.: Antispasmodics. II. Derivatives of *N*-substitued-3-piperidols. *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 2250-2256.
- Degny, E.: Réactivité des chalcones. Synthèse en série quinoxaline et pyrimidine: Thèse de doctorat d'état, Abidjan Côte d'Ivoire 1981.
- Mackay, S.; Gilmore, C. J.; Edwards, C.; Tremayne, M.; Stewart, N.; Shankland, K.: MAXUS. University of Glasgow, Scotland, UK. Nonius BV, Delft, The Netherlands and MacScience Co. Ltd., Yokohama, Japan 1998.
- Sheldrick, G. M.: SHELXS-97. Program for the Solution of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany 1997.
- Sheldrick, G. M.: SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany 1997.
- Johnson, C. K.: ORTEP. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA 1976.

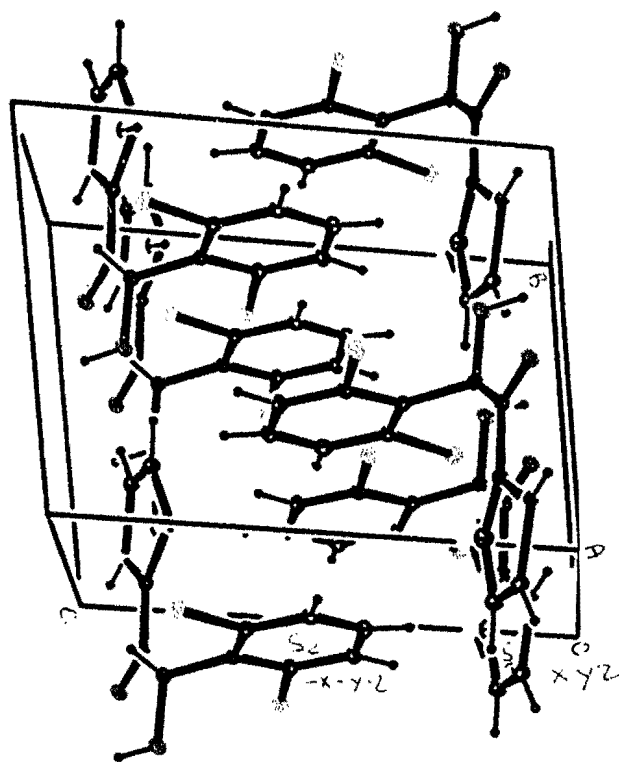


Figure: dessin de l'empilement du composé II

Crystal structure of 1-(2',6'-dichlorophenylhydroxy)-2-methoxyphenyl-ethan-2-one, C₁₅H₁₂Cl₂O₃

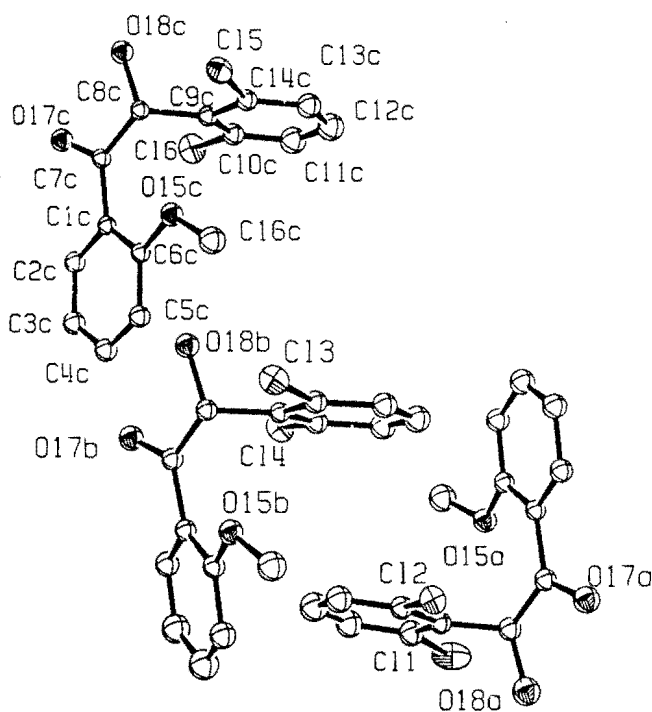
R. Kakou-Yao^I, E. Degny^{II}, N. Ebby^I and J. P. Aycard^{*.III}

^I Université de Cocody, Laboratoire de Cristallographie et de Physique Moléculaire, UFR SSMT, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire

^{II} Université de Cocody, Laboratoire de Chimie Organique, UFR SSMT, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire

^{III} Laboratoire de Spectrométries et Dynamique Moléculaire, Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, Case 542, Avenue Escadrille Normandie-Niemen, F-13397 Marseille Cedex 20, France

Received March 5, 2000, revised version February 2, 2001, CCDC-No. 1267/417



Abstract

C₁₅H₁₂Cl₂O₃, monoclinic, *P*2₁/*c*1 (No. 14), *a* = 11.137(1) Å, *b* = 24.519(1) Å, *c* = 16.348(1) Å, β = 108.403(1)°, *Z* = 12, *V* = 4235.9 Å³, *R*_{gt}(*F*) = 0.083, *wR*_{ref}(*F*) = 0.172, *T* = 298 K.

Source of material

The compound was synthesized by John H. Biel method [1] as indicated in [2]. To an equimolar mixture of freshly distilled 2,6-dichlorobenzaldehyde and benzaldehyde in absolute ethanol, a potassium cyanide solution was added. The mixture was stirred and refluxed for 1.5 hours. Aqueous ethanol was added to the reaction mixture and cooled. The precipitate was separated by filtration and washed with water. After treatment of the solid phase by 10% of sodium bicarbonate, the solid was filtered, washed with water and recrystallized from aqueous ethyl alcohol.

Discussion

The title compound is an intermediate on the way to the homologous benzylic acids which have insecticide activity. There are three independent molecules in the asymmetric unit. In this structure, we note important deformation coming from strong intramolecular interactions: *d*(O18A–H18A...O17A) = 1.919(3) Å, *d*(O18B–H18B...O17B) = 2.156(2) Å, *d*(O18C–H18C...O17C) = 2.020(2) Å, *d*(C8A–H8A...O18A) = 1.956(3) Å, *d*(C8B–H8B...O18B) = 1.957(2) Å, *d*(C8C–H8C...O18C) = 1.952(2) Å. Additional intramolecular interactions were also obtained: *d*(C16A–H19A...O15A) = 1.957(2) Å, *d*(C16A–H20A...O15A) = 1.955(2) Å, *d*(C16A–H21A...O15A) = 1.955(2) Å, *d*(C16B–H19B...O15B) = 1.973(2) Å, *d*(C16B–H21B...O15B) = 1.971(2) Å, *d*(C16B–H20B...O15B) = 1.970(2) Å, *d*(C16C–H21C...O15C) = 1.963(2) Å, *d*(C16C–H19C...O15C) = 1.963(2) Å and *d*(C16C–H20C...O15C) = 1.962(2) Å.

The plane P1A(C9C10C11C12C13C14) has an angle of 72.17(3)° with P2A(C1C2C3C4C5C6), the plane P1B(C9C10C11C12C13C14) has an angle of 75.14(3)° with P2B(C1C2C3C4C5C6), the plane P1C(C9C10C11C12C13C14) has an angle of 98.12(3)° with P2C(C1C2C3C4C5C6).

The following intermolecular interactions are present: *d*(O17B–H18C) = 2.31(2) Å, *d*(O17C–H18B) = 2.123(2) Å [symmetry code: $-x-1, -y, -z+1$], *d*(O18C–H20A) = 2.412(2) Å [symmetry code: $-x, -y, -z-1$] and *d*(O17B–H20A) = 2.59(2) Å [symmetry code: $x-1, y, z$].

Table 1. Data collection and handling.

Crystal:	yellow prismatic, size 0.25 × 0.35 × 0.55 mm
Wavelength:	Mo K _α radiation (0.71073 Å)
μ:	4.62 cm ⁻¹
Diffractometer, scan mode:	Nonius KappaCCD, 90 frames, Δφ = 2°
2θ _{max} :	50.9°
<i>N</i> (<i>hkl</i>) _{measured} , <i>N</i> (<i>hkl</i>) _{unique} :	8660, 8461
Criterion for <i>I</i> _{obs} , <i>N</i> (<i>hkl</i>) _{gt} :	<i>I</i> _{obs} > 0.5 σ(<i>I</i> _{obs}), 6916
<i>N</i> (<i>param</i>) _{refined} :	541
Programs:	MAXUS [3], MULTAN82 [4], ORTEPII [5]

* Correspondence author (e-mail: aycard@piimsdm3.univ-mrs.fr)

Table 2. Atomic coordinates and displacement parameters (in Å²).

Atom	Site	x	y	z	U _{iso}
H(2A)	8c	0.3318	-0.3818	0.6986	0.07
H(3A)	8c	0.3573	-0.2974	0.7692	0.07
H(4A)	8c	0.3307	-0.2175	0.6891	0.07
H(5A)	8c	0.2799	-0.2207	0.5389	0.07
H(8A)	8c	0.2684	-0.4048	0.4163	0.07
H(11A)	8c	-0.1863	-0.3626	0.4239	0.07
H(12A)	8c	-0.2222	-0.3227	0.2900	0.07
H(13A)	8c	-0.0726	-0.3310	0.2195	0.07
H(18A)	8c	0.2216	-0.4890	0.4884	0.08
H(19A)	8c	0.1947	-0.2704	0.3318	0.07
H(20A)	8c	0.2661	-0.2324	0.4090	0.07
H(21A)	8c	0.1271	-0.2511	0.3975	0.07
H(2B)	8c	-0.4753	-0.2777	0.3429	0.07
H(3B)	8c	-0.4839	-0.3564	0.2609	0.07
H(4B)	8c	-0.4517	-0.4409	0.3286	0.07
H(5B)	8c	-0.4130	-0.4481	0.4763	0.07
H(8B)	8c	-0.4211	-0.2760	0.6267	0.07
H(11B)	8c	0.0397	-0.2823	0.6058	0.07

Table 2. Continued.

Atom	Site	x	y	z	U _{iso}
H(12B)	8c	0.0943	-0.3287	0.7360	0.07
H(13B)	8c	-0.0519	-0.3367	0.8119	0.07
H(18B)	8c	-0.4423	-0.1782	0.5830	0.08
H(19B)	8c	-0.3484	-0.4129	0.6900	0.07
H(20B)	8c	-0.2800	-0.4292	0.6232	0.07
H(21B)	8c	-0.4219	-0.4454	0.6066	0.07
H(2C)	8c	-0.4745	0.0546	0.3294	0.07
H(3C)	8c	-0.5203	-0.0258	0.2483	0.07
H(4C)	8c	-0.4568	-0.1093	0.3158	0.07
H(5C)	8c	-0.3493	-0.1138	0.4626	0.07
H(8C)	8c	-0.3224	0.0579	0.6165	0.07
H(11C)	8c	0.1032	0.0624	0.5429	0.07
H(12C)	8c	0.1928	0.0189	0.6749	0.07
H(13C)	8c	0.0767	0.0080	0.7688	0.07
H(18C)	8c	-0.3688	0.1506	0.5685	0.08
H(19C)	8c	-0.2006	-0.0732	0.6738	0.07
H(20C)	8c	-0.1772	-0.0951	0.5900	0.07
H(21C)	8c	-0.3070	-0.1060	0.6057	0.07

Table 3. Atomic coordinates and displacement parameters (in Å²).

Atom	Site	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cl(1)	8c	0.1653(2)	-0.37990(6)	0.26010(8)	0.193(1)	0.108(1)	0.0628(8)	-0.025(1)	0.0646(9)	-0.0092(7)
Cl(2)	8c	0.00640(9)	-0.42070(5)	0.53450(6)	0.0683(6)	0.0824(8)	0.0617(7)	-0.0044(5)	0.0229(5)	0.0072(5)
C(1A)	8c	0.2902(3)	-0.3522(1)	0.5765(2)	0.035(2)	0.047(2)	0.046(2)	0.000(1)	0.009(1)	0.003(2)
C(2A)	8c	0.3211(3)	-0.3485(2)	0.6661(2)	0.046(2)	0.063(3)	0.050(2)	-0.002(2)	0.006(2)	0.007(2)
C(3A)	8c	0.3361(3)	-0.2992(2)	0.7076(2)	0.057(2)	0.076(3)	0.055(3)	-0.009(2)	0.015(2)	-0.009(2)
C(4A)	8c	0.3205(3)	-0.2520(2)	0.6601(3)	0.061(2)	0.060(3)	0.080(3)	-0.012(2)	0.024(2)	-0.022(2)
C(5A)	8c	0.2906(3)	-0.2539(2)	0.5715(3)	0.055(2)	0.047(2)	0.074(3)	-0.009(2)	0.018(2)	0.003(2)
C(6A)	8c	0.2758(3)	-0.3032(1)	0.5298(2)	0.042(2)	0.047(2)	0.049(2)	-0.006(2)	0.010(2)	0.001(2)
C(7A)	8c	0.2747(3)	-0.4079(2)	0.5394(2)	0.046(2)	0.048(2)	0.058(2)	0.005(2)	0.013(2)	0.007(2)
C(8A)	8c	0.2121(3)	-0.4204(1)	0.4439(2)	0.069(2)	0.040(2)	0.058(2)	0.007(2)	0.025(2)	-0.002(2)
C(9A)	8c	0.0859(3)	-0.3946(1)	0.3990(2)	0.068(2)	0.036(2)	0.038(2)	-0.004(2)	0.005(2)	-0.005(2)
C(10A)	8c	-0.0115(3)	-0.3906(1)	0.4355(2)	0.059(2)	0.043(2)	0.051(2)	0.001(2)	0.002(2)	0.001(2)
C(11A)	8c	-0.1229(4)	-0.3646(2)	0.3956(3)	0.063(3)	0.072(3)	0.085(3)	0.006(2)	0.001(2)	0.005(3)
C(12A)	8c	-0.1446(5)	-0.3420(2)	0.3166(4)	0.083(3)	0.073(4)	0.099(4)	0.002(3)	-0.013(3)	0.015(3)
C(13A)	8c	-0.0568(6)	-0.3464(2)	0.2759(3)	0.120(4)	0.055(3)	0.046(3)	-0.023(3)	-0.025(3)	0.014(2)
C(14A)	8c	0.0581(4)	-0.3736(2)	0.3158(2)	0.109(3)	0.051(3)	0.040(2)	-0.021(2)	0.014(2)	-0.006(2)
O(15A)	8c	0.2534(2)	-0.3081(1)	0.4429(2)	0.079(2)	0.054(2)	0.052(2)	-0.012(1)	0.014(1)	0.013(1)
C(16A)	8c	0.2065(4)	-0.2618(2)	0.3911(3)	0.120(4)	0.064(3)	0.062(3)	-0.027(3)	-0.006(2)	0.020(2)
O(17A)	8c	0.3168(2)	-0.4469(1)	0.5864(2)	0.080(2)	0.052(2)	0.076(2)	0.013(1)	0.003(1)	0.015(2)
O(18A)	8c	0.2042(3)	-0.4774(1)	0.4297(2)	0.117(2)	0.050(2)	0.075(2)	0.021(2)	0.024(2)	-0.009(1)
Cl(3)	8c	-0.29990(9)	-0.30470(5)	0.77970(6)	0.0788(7)	0.0805(8)	0.0595(7)	-0.0092(5)	0.0294(5)	0.0041(5)
Cl(4)	8c	-0.17660(9)	-0.23060(5)	0.50360(6)	0.0769(7)	0.0863(8)	0.0651(7)	-0.0140(6)	0.0292(5)	0.0115(6)
C(1B)	8c	-0.4358(3)	-0.3148(1)	0.4591(2)	0.041(2)	0.041(2)	0.048(2)	0.003(1)	0.005(1)	-0.002(2)
C(2B)	8c	-0.4613(3)	-0.3128(2)	0.3702(2)	0.064(2)	0.055(3)	0.054(3)	0.010(2)	-0.002(2)	0.000(2)
C(3B)	8c	-0.4671(4)	-0.3586(2)	0.3221(3)	0.114(4)	0.078(4)	0.044(3)	0.017(3)	-0.004(2)	-0.010(2)
C(4B)	8c	-0.4482(5)	-0.4087(2)	0.3626(3)	0.133(4)	0.064(3)	0.059(3)	0.015(3)	-0.004(3)	-0.027(3)
C(5B)	8c	-0.4249(4)	-0.4129(2)	0.4493(3)	0.081(3)	0.042(2)	0.065(3)	0.004(2)	0.002(2)	-0.011(2)
C(6B)	8c	-0.4183(3)	-0.3662(1)	0.4990(2)	0.040(2)	0.043(2)	0.052(2)	0.001(1)	0.004(2)	-0.006(2)
C(7B)	8c	-0.4341(3)	-0.2619(1)	0.5039(2)	0.042(2)	0.039(2)	0.055(2)	0.002(2)	0.010(2)	0.002(2)
C(8B)	8c	-0.3716(3)	-0.2542(1)	0.6006(2)	0.044(2)	0.034(2)	0.055(2)	0.002(1)	0.014(2)	-0.005(2)
C(9B)	8c	-0.2371(3)	-0.2741(1)	0.6389(2)	0.042(2)	0.032(2)	0.045(2)	-0.002(1)	0.009(1)	-0.007(2)
C(10B)	8c	-0.1433(3)	-0.2671(1)	0.5995(2)	0.048(2)	0.052(2)	0.051(2)	-0.006(2)	0.015(2)	-0.007(2)
C(11B)	8c	-0.0216(3)	-0.2872(2)	0.6353(3)	0.044(2)	0.075(3)	0.081(3)	0.000(2)	0.023(2)	-0.014(2)
C(12B)	8c	0.0109(3)	-0.3137(2)	0.7123(3)	0.045(2)	0.069(3)	0.087(3)	0.009(2)	0.006(2)	-0.003(2)
C(13B)	8c	-0.0760(3)	-0.3192(2)	0.7565(2)	0.056(2)	0.051(2)	0.061(3)	0.003(2)	-0.002(2)	0.004(2)
C(14B)	8c	-0.1965(3)	-0.2991(1)	0.7194(2)	0.050(2)	0.040(2)	0.050(2)	-0.005(2)	0.013(2)	-0.002(2)
O(15B)	8c	-0.3983(2)	-0.36770(9)	0.5848(2)	0.073(2)	0.038(1)	0.056(2)	0.006(1)	0.024(1)	0.003(1)
C(16B)	8c	-0.3589(4)	-0.4179(2)	0.6299(3)	0.111(3)	0.047(3)	0.067(3)	0.010(2)	0.030(2)	0.009(2)
O(17B)	8c	-0.4899(2)	-0.2225(1)	0.4631(2)	0.069(2)	0.043(2)	0.069(2)	0.014(1)	0.006(1)	0.005(1)
O(18B)	8c	-0.3772(2)	-0.19890(9)	0.6238(2)	0.064(1)	0.037(1)	0.068(2)	0.010(1)	0.005(1)	-0.009(1)
Cl(5)	8c	-0.16900(9)	0.03100(5)	0.76130(6)	0.0821(7)	0.0916(9)	0.0417(6)	0.0071(6)	0.0146(5)	0.0036(5)
Cl(6)	8c	-0.1298(1)	0.10730(5)	0.45900(7)	0.0888(7)	0.1040(9)	0.0740(8)	-0.0099(6)	0.0407(6)	0.0195(7)
C(1C)	8c	-0.3844(3)	0.0192(1)	0.4446(2)	0.036(2)	0.040(2)	0.042(2)	0.004(1)	0.010(1)	-0.003(2)
C(2C)	8c	-0.4487(3)	0.0200(2)	0.3567(2)	0.057(2)	0.055(2)	0.045(2)	0.005(2)	0.011(2)	-0.003(2)

Table 3. Continued.

Atom	Site	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C(3C)	8c	-0.4757(3)	-0.0271(2)	0.3090(2)	0.060(2)	0.069(3)	0.048(2)	0.001(2)	0.010(2)	-0.015(2)
C(4C)	8c	-0.4384(3)	-0.0762(2)	0.3487(3)	0.053(2)	0.057(3)	0.065(3)	-0.004(2)	0.018(2)	-0.025(2)
C(5C)	8c	-0.3745(3)	-0.0790(1)	0.4356(2)	0.045(2)	0.036(2)	0.074(3)	0.002(1)	0.018(2)	-0.008(2)
C(6C)	8c	-0.3466(3)	-0.0314(1)	0.4841(2)	0.035(2)	0.038(2)	0.050(2)	-0.001(1)	0.008(1)	-0.003(2)
C(7C)	8c	-0.3672(3)	0.0727(1)	0.4897(2)	0.043(2)	0.036(2)	0.045(2)	0.004(1)	0.013(1)	0.001(2)
C(8C)	8c	-0.2857(3)	0.0810(1)	0.5834(2)	0.048(2)	0.033(2)	0.041(2)	0.004(1)	0.013(1)	-0.003(1)
C(9C)	8c	-0.1470(3)	0.0645(1)	0.6081(2)	0.045(2)	0.039(2)	0.045(2)	-0.005(1)	0.013(2)	-0.009(2)
C(10C)	8c	-0.0714(3)	0.0737(2)	0.5563(2)	0.049(2)	0.058(2)	0.061(2)	-0.007(2)	0.022(2)	-0.005(2)
C(11C)	8c	0.0538(4)	0.0566(2)	0.5808(3)	0.054(2)	0.100(4)	0.103(4)	-0.005(2)	0.040(2)	-0.011(3)
C(12C)	8c	0.1069(3)	0.0315(2)	0.6588(3)	0.043(2)	0.094(4)	0.110(4)	0.011(2)	0.010(3)	-0.014(3)
C(13C)	8c	0.0384(3)	0.0244(2)	0.7133(3)	0.052(2)	0.068(3)	0.069(3)	0.009(2)	-0.005(2)	-0.006(2)
C(14C)	8c	-0.0870(3)	0.0410(1)	0.6881(2)	0.047(2)	0.052(2)	0.044(2)	-0.003(2)	0.006(2)	-0.010(2)
O(15C)	8c	-0.2878(2)	-0.03090(9)	0.5701(2)	0.072(2)	0.034(1)	0.054(2)	-0.002(1)	-0.007(1)	0.006(1)
C(16C)	8c	-0.2392(4)	-0.0803(2)	0.6134(3)	0.093(3)	0.046(3)	0.077(3)	0.001(2)	-0.012(2)	0.016(2)
O(17C)	8c	-0.4283(2)	0.1122(1)	0.4534(2)	0.071(2)	0.044(2)	0.059(2)	0.017(1)	0.007(1)	0.004(1)
O(18C)	8c	-0.2924(2)	0.13580(9)	0.6076(2)	0.063(1)	0.043(1)	0.063(2)	0.006(1)	0.010(1)	-0.017(1)

Acknowledgment. We thank the french government for financial support.

References

- Biel, J. E.; Sprengeler, E. P.; Leiser, H. A.; Horner, J.; Drukler, A.; Friedman, H. L.: Antispasmodics. II. Derivatives of *N*-substitued-3-piperidols: *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 2250-2256.
- Degny E.: Réactivité des chalcones. Synthèse en série quinoxaline et pyrimidine: Thèse de doctorat d'état, Abidjan Côte d'Ivoire 1981.
- Mackay, S.; Gilmore, C. J.; Edwards, C.; Tremayne, M.; Stewart, N.; Shankland, K.: MAXUS. University of Glasgow, Scotland, UK, Nonius BV, Delft, The Netherlands and MacScience Co. Ltd., Yokohama, Japan 1998.
- Main, P.; Fiske, S. J.; Hull, S. E.; Lessinger, L.; Germain, G.; Declercq, J. P.; Woolfson, M. M.: MULTAN 11/82. A system of Computer Programs for the automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. Univs. of York, England and Louvain, Belgium 1982.
- Johnson, C. K.: ORTEPII. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA 1976.

Table 3. Continued

Atom	Site	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C(3C)	8c	-0.4757(3)	-0.0271(2)	0.3090(2)	0.060(2)	0.069(3)	0.048(2)	0.001(2)	0.010(2)	-0.015(2)
C(4C)	8c	-0.4384(3)	-0.0762(2)	0.3487(3)	0.053(2)	0.057(3)	0.065(3)	-0.004(2)	0.018(2)	-0.025(2)
C(5C)	8c	-0.3745(3)	-0.0790(1)	0.4356(2)	0.045(2)	0.036(2)	0.074(3)	0.002(1)	0.018(2)	-0.008(2)
C(6C)	8c	-0.3466(3)	-0.0314(1)	0.4841(2)	0.035(2)	0.038(2)	0.050(2)	-0.001(1)	0.008(1)	-0.003(2)
C(7C)	8c	-0.3672(3)	0.0727(1)	0.4897(2)	0.043(2)	0.036(2)	0.045(2)	0.004(1)	0.013(1)	0.001(2)
C(8C)	8c	-0.2857(3)	0.0810(1)	0.5834(2)	0.048(2)	0.033(2)	0.041(2)	0.004(1)	0.013(1)	-0.003(1)
C(9C)	8c	-0.1470(3)	0.0645(1)	0.6081(2)	0.045(2)	0.039(2)	0.045(2)	-0.005(1)	0.013(2)	-0.009(2)
C(10C)	8c	-0.0714(3)	0.0737(2)	0.5563(2)	0.049(2)	0.058(2)	0.061(2)	-0.007(2)	0.022(2)	-0.005(2)
C(11C)	8c	0.0538(4)	0.0566(2)	0.5808(3)	0.054(2)	0.100(4)	0.103(4)	-0.005(2)	0.040(2)	-0.011(3)
C(12C)	8c	0.1069(3)	0.0315(2)	0.6588(3)	0.043(2)	0.094(4)	0.110(4)	0.011(2)	0.010(3)	-0.014(3)
C(13C)	8c	0.0384(3)	0.0244(2)	0.7133(3)	0.052(2)	0.068(3)	0.069(3)	0.009(2)	-0.005(2)	-0.006(2)
C(14C)	8c	-0.0870(3)	0.0410(1)	0.6881(2)	0.047(2)	0.052(2)	0.044(2)	-0.003(2)	0.006(2)	-0.010(2)
O(15C)	8c	-0.2878(2)	-0.03090(9)	0.5701(2)	0.072(2)	0.034(1)	0.054(2)	-0.002(1)	-0.007(1)	0.006(1)
C(16C)	8c	-0.2392(4)	-0.0803(2)	0.6134(3)	0.093(3)	0.046(3)	0.077(3)	0.001(2)	-0.012(2)	0.016(2)
O(17C)	8c	-0.4283(2)	0.1122(1)	0.4534(2)	0.071(2)	0.044(2)	0.059(2)	0.017(1)	0.007(1)	0.004(1)
O(18C)	8c	-0.2924(2)	0.13580(9)	0.6076(2)	0.063(1)	0.043(1)	0.063(2)	0.006(1)	0.010(1)	-0.017(1)

Acknowledgment. We thank the french government for financial support.

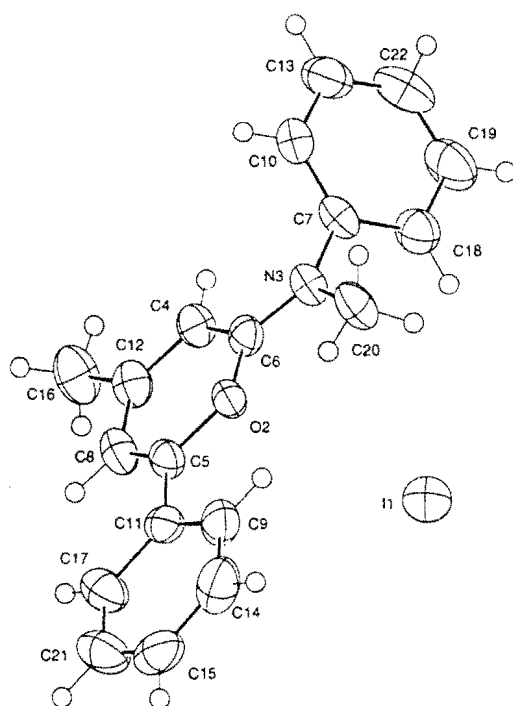
References

- Biel, J. E.; Sprengeler, E. P.; Leiser, H. A.; Horner, J.; Drukler, A.; Friedman, H. L.: Antispasmodics. II. Derivatives of *N*-substitued-3-piperidols: *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 2250-2256.
- Degny E.: Réactivité des chalcones. Synthèse en série quinoxaline et pyrimidine: Thèse de doctorat d'état, Abidjan Côte d'Ivoire 1981.
- Mackay, S.; Gilmore, C. J.; Edwards, C.; Tremayne, M.; Stewart, N.; Shankland, K.: MAXUS. University of Glasgow, Scotland, UK, Nonius BV, Delft, The Netherlands and MacScience Co. Ltd., Yokohama, Japan 1998.
- Main, P.; Fiske, S. J.; Hull, S. E.; Lessinger, L.; Germain, G.; Declercq, J. P.; Woolfson, M. M.: MULTAN 11/82. A system of Computer Programs for the automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. Univs. of York, England and Louvain, Belgium 1982.
- Johnson, C. K.: ORTEPII. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA 1976.

Annexe IV-2 : Sels de pyrilium et ces dérivés

Crystal structure of *N*-(4-methyl-6-phenyl-2*H*-pyran-2-ylidene)-*N*-methyl benzenaminium iodide, C₁₉H₁₈INOR. Kakou-Yao^I, C. Uncuta^{II} and J. P. Aycard*^{III}^I Université de Cocody, Laboratoire de Cristallographie et de Physique Moléculaire, UFR SSMT, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire^{II} Centre de Chimie Organique, "C. D. Nenitzescu", 71141 Bucharest 15-258, Roumania^{III} Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, Laboratoire de Spectrométries et Dynamique Moléculaire, Case 542 Avenue Escadrille Normandie Niemen, F-13397 Marseille Cedex 20, France

Received March 14, 2000, CCDC-No. 1267/423



C12—C16 1.487(5) Å. The P₁(O2C5C8C12C4C6) plane forms an angle of 107.40(3)° with P₂(C7C18C19C22C13C10) plane and an angle of 2.70(3)° with P₃(O2C5C8C12C4C6) plane.

Table 1. Data collection and handling.

Crystal:	orange plate, size 0.03 × 0.32 × 0.4 mm
Wavelength:	Mo K _α radiation (0.71073 Å)
μ:	18.34 cm ⁻¹
Diffractometer, scan mode:	Nonius Kappa CCD, φ
2θ _{max} :	50.9°
<i>N</i> (<i>hkl</i>) _{measured} , <i>N</i> (<i>hkl</i>) _{unique} :	3847, 3464
Criterion for <i>I</i> _{obs} , <i>N</i> (<i>hkl</i>) _{gt} :	<i>I</i> _{obs} > 3 σ(<i>I</i> _{obs}), 2714
<i>N</i> (<i>param</i>) _{refined} :	199
Programs:	MAXUS [2], MULTAN [3], ORTEPII [4]

Table 2. Atomic coordinates and displacement parameters (in Å²).

Atom	Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
H(4)	8c	0.13754	0.11010	0.80851	0.05
H(8)	8c	-0.10319	-0.07805	0.86743	0.05
H(9)	8c	0.23552	-0.04798	1.01027	0.05
H(10)	8c	0.20705	0.25294	0.86917	0.05
H(13)	8c	0.30425	0.34319	0.80334	0.05
H(14)	8c	0.22224	-0.13514	1.08616	0.05
H(15)	8c	0.04689	-0.24206	1.08408	0.05
H(16A)	8c	-0.06639	0.06165	0.75523	0.05
H(16B)	8c	-0.20309	0.02825	0.79113	0.05
H(16C)	8c	-0.09069	-0.02985	0.76023	0.05
H(17)	8c	-0.12252	-0.16313	0.93655	0.05
H(18)	8c	0.57566	0.10833	0.84119	0.05
H(19)	8c	0.67857	0.20320	0.77961	0.05
H(20A)	8c	0.35797	0.06377	0.97449	0.05
H(20B)	8c	0.41387	0.15177	0.97239	0.05
H(20C)	8c	0.51167	0.08537	0.94339	0.05
H(21)	8c	-0.13064	-0.24919	1.01264	0.05
H(22)	8c	0.53879	0.31777	0.75782	0.05

Abstract

C₁₉H₁₈INO, orthorhombic, *Pbca* (No. 61), *a* = 8.6733(1) Å, *b* = 16.9360(1) Å, *c* = 23.7983(1) Å, *V* = 3495.8 Å³, *Z* = 8, *R*_{gt}(*F*) = 0.053, *wR*_{ref}(*F*) = 0.082, *T* = 293 K.

Source of material

On heating gently the imine with excess of methyl iodide, the compound was obtained. The method used is explained by Uncuta et al. [1].

Discussion

For the study of pyrilium salts and hydroxylamine, many reactions mechanisms were presented. Among these reactions appear the compound we make here the structure. The results of the single crystal analysis of the compound were in full agreement with configurational assignment in solution. We note the distances N3—C6 1.329(4) Å; N3—C7 1.438(4) Å; N3—C20 1.460(4) Å; O2—C5 1.380(3) Å; O2—C6 1.329(4) Å; C5—C11 1.465(4) Å;

* Correspondence author (e-mail: aycard@piimsdm3.univ-mrs.fr)

Table 3. Atomic coordinates and displacement parameters (in Å²).

Atom	Site	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
I(1)	8c	0.53328(3)	-0.08626(2)	0.86943(1)	0.0628(2)	0.0557(2)	0.0803(2)	-0.0010(1)	-0.0012(1)	0.0091(1)
O(2)	8c	0.1779(2)	0.0148(1)	0.92584(8)	0.031(1)	0.038(1)	0.041(1)	-0.0058(8)	0.0001(8)	0.0003(9)
N(5)	8c	0.3239(3)	0.1160(2)	0.8999(1)	0.036(1)	0.045(1)	0.045(1)	-0.010(1)	0.000(1)	-0.001(1)
C(4)	8c	0.1189(4)	0.0712(2)	0.8370(1)	0.040(2)	0.048(2)	0.041(2)	-0.005(1)	0.003(1)	0.001(1)
C(5)	8c	0.0640(3)	-0.0412(2)	0.9186(1)	0.033(2)	0.039(2)	0.048(2)	-0.004(1)	0.010(1)	-0.004(1)
C(6)	8c	0.2089(3)	0.0677(2)	0.8862(1)	0.032(2)	0.042(2)	0.041(2)	0.001(1)	0.006(1)	-0.003(1)
C(7)	8c	0.3798(4)	0.1729(2)	0.8600(1)	0.043(2)	0.045(2)	0.044(2)	-0.016(1)	0.000(1)	-0.004(1)
C(8)	8c	-0.0223(4)	-0.0399(2)	0.8721(1)	0.037(2)	0.054(2)	0.048(2)	-0.011(1)	0.001(2)	-0.009(1)
C(9)	8c	0.1594(4)	-0.0892(2)	1.0109(2)	0.038(2)	0.058(2)	0.066(2)	0.003(2)	0.006(2)	0.016(2)
C(10)	8c	0.3013(4)	0.2418(2)	0.8496(2)	0.035(2)	0.053(2)	0.068(2)	-0.005(2)	-0.004(2)	0.002(2)
C(11)	8c	0.0582(3)	-0.0961(2)	0.9661(1)	0.041(2)	0.036(2)	0.048(2)	0.004(1)	0.013(1)	0.001(1)
C(12)	8c	0.0029(3)	0.0172(2)	0.8302(1)	0.041(2)	0.056(2)	0.039(2)	-0.003(1)	0.004(1)	-0.006(1)
C(13)	8c	0.3604(5)	0.2958(2)	0.8116(2)	0.069(3)	0.044(2)	0.075(3)	-0.012(2)	-0.012(2)	0.007(2)
C(14)	8c	0.1545(4)	-0.1417(3)	1.0546(2)	0.049(2)	0.088(3)	0.065(2)	0.012(2)	0.003(2)	0.021(2)
C(15)	8c	0.0465(5)	-0.2036(2)	1.0545(2)	0.067(3)	0.052(2)	0.080(3)	0.018(2)	0.031(2)	0.022(2)
C(16)	8c	-0.0983(4)	0.0196(3)	0.7797(2)	0.057(2)	0.088(3)	0.047(2)	-0.019(2)	-0.006(2)	-0.003(2)
C(17)	8c	-0.0509(4)	-0.1568(2)	0.9669(2)	0.060(2)	0.047(2)	0.060(2)	-0.012(2)	0.009(2)	-0.010(2)
C(18)	8c	0.5202(4)	0.1562(2)	0.8338(2)	0.052(2)	0.051(2)	0.058(2)	-0.004(2)	0.013(2)	-0.004(2)
C(19)	8c	0.5806(5)	0.2127(3)	0.7971(2)	0.069(3)	0.068(3)	0.071(3)	-0.020(2)	0.027(2)	0.001(2)
C(20)	8c	0.4091(4)	0.1029(2)	0.9520(2)	0.048(2)	0.060(2)	0.051(2)	-0.021(2)	-0.009(2)	0.002(2)
C(21)	8c	-0.0540(5)	-0.2083(2)	1.0111(2)	0.074(3)	0.046(2)	0.072(3)	-0.013(2)	0.029(2)	-0.001(2)
C(22)	8c	0.4985(5)	0.2807(2)	0.7845(2)	0.094(3)	0.057(2)	0.063(2)	-0.032(2)	0.006(2)	0.008(2)

Acknowledgment. We thank the French government for financial support.

References

1. Uncuta, C.; Tudose, A.; Caproiu, M. T.; Plaveti, M.; Kakou-Yao, R.: Beckmann and Cyclization Reactions of δ -Oxo- α,β -Unsaturated Ketoximes Obtained from Pyrylium Salts and Hydroxylamine. Formation of 2-Aryl(or Alkyl)amino-4,6 disubstituted Pyrylium Salts. *Tetrahedron* **55** (1999) 15011-15024.
2. Mackay, S.; Gilmore, C. J.; Edwards, C.; Tremayne, M.; Stewart, N.; Shankland, K.: University of Glasgow, Scotland, UK, Nonius BV, Delft, The Netherlands and MacScience Co. Ltd., Yokohama, Japan 1998.
3. Main, P.; Fiske, S. J.; Hull, S. E.; Lessinger, L.; Germain, G.; Declercq, J. P.; Woolfson, M. M.: MULTAN 11/82. A system of Computer Programs for the automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. Universities of York, England and Louvain, Belgium 1982.
4. Johnson, C. K.: ORTEPII. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA 1976.

Crystal structure of *N*-(4,6-diphenyl-2*H*-pyran-2-ylidene)-*N*-methyl benzenaminium iodide—chloroform, C₂₄H₂₀INO · CHCl₃

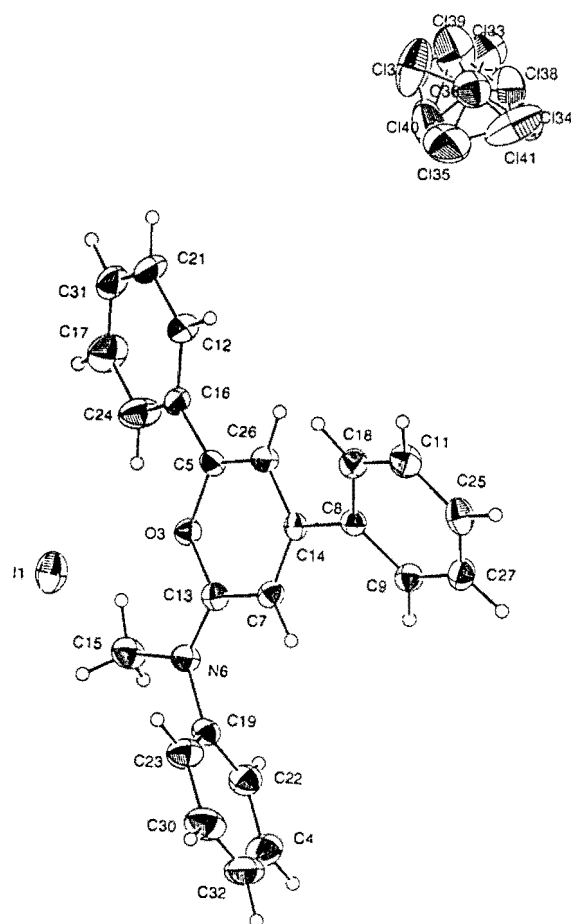
R. Kakou-Yao^I, C. Uncuta^{II} and J. P. Aycard^{*III}

^I Université de Cocody, Laboratoire de Cristallographie et de Physique Moléculaire, UFR SSMT, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire

^{II} Centre de Chimie Organique, "C. D. Nenitzescu", 71141 Bucharest 15-258, Roumania

^{III} Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, Laboratoire de Spectrométries et Dynamique Moléculaire, Case 542 Avenue Escadrille Normandie Niemen, F-13397 Marseille Cedex 20, France

Received March 17, 2000, CCDC-No. 1267/426



Abstract

C₂₅H₂₁Cl₃INO, monoclinic, C12/c1 (No. 15),
a = 34.555(1) Å, *b* = 7.125(1) Å, *c* = 24.330(1) Å,
 β = 121.00(1)°, *V* = 5134.7 Å³, *Z* = 8, *R*_{g1}(*F*) = 0.041,
*wR*_{ref}(*F*) = 0.052, *T* = 293 K.

Source of material

On heating gently the imine with excess of methyl iodide, the compound was obtained. The method used is explained by Uncuta et al. [1]. But we crystallize the compound with the chloroform.

Discussion

For the study of pyrylium salts and hydroxylamine, many reactions mechanisms were presented. Among these reactions appear the compound we make here the structure. The results of the single crystal analysis of the compound were in full agreement with configurational assignment in solution. The compound is obtained with CHCl₃ solvent and three chlorine atoms are appeared with different occupancies. We note the distances N6—C13 1.318(7) Å; N6—C15 1.469(7) Å; N6—C19 1.435(7) Å; O3—C5 1.369(7) Å; O3—C13 1.330(7) Å.

The P₁(O3C5C26C14C7C13) plane forms an angle of 68.85(3)° with P₂(C19C22C4C32C30C23) plane; an angle of 165.24(3)° with P₃(C16C12C21C31C17C24) plane and an angle of 148.06(3)° with P₄(C8C9C18C11C25C27) plane.

Table 1. Data collection and handling.

Crystal:	colourless needle, size 0.1 × 0.15 × 0.4 mm
Wavelength:	Mo K α radiation (0.71073 Å)
μ :	12.57 cm ⁻¹
Diffractometer, scan mode:	Nonius Kappa CCD, φ
2 θ _{max} :	44.3°
<i>N</i> (<i>hkl</i>) _{measured} , <i>N</i> (<i>hkl</i>) _{unique} :	3756, 3430
Criterion for <i>I</i> _{obs} , <i>N</i> (<i>hkl</i>) _{gt} :	<i>I</i> _{obs} > 3 σ (<i>I</i> _{obs}), 2742
<i>N</i> (<i>param</i>) _{refined} :	279
Programs:	MAXUS [2], MULTAN [3], ORTEP [4]

Table 2. Atomic coordinates and displacement parameters (in Å²).

Atom	Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
H(4)	8 <i>f</i>	0.46043	0.26621	0.94225	0.05
H(7)	8 <i>f</i>	0.32608	0.01925	0.75315	0.05
H(9)	8 <i>f</i>	0.2667	0.14636	0.75325	0.05
H(11)	8 <i>f</i>	0.13925	-0.19084	0.60671	0.05
H(15A)	8 <i>f</i>	0.41991	0.06456	0.68122	0.05
H(15B)	8 <i>f</i>	0.45361	-0.05504	0.74102	0.05
H(15C)	8 <i>f</i>	0.45351	0.16426	0.74612	0.05
H(17)	8 <i>f</i>	0.36773	0.16101	0.46916	0.05
H(18)	8 <i>f</i>	0.19831	-0.14544	0.58776	0.05
H(21)	8 <i>f</i>	0.23893	-0.00763	0.37408	0.05
H(22)	8 <i>f</i>	0.43712	0.29112	0.83262	0.05
H(23)	8 <i>f</i>	0.39578	-0.24787	0.80639	0.05
H(24)	8 <i>f</i>	0.36895	0.14521	0.56594	0.05
H(25)	8 <i>f</i>	0.1421	-0.05572	0.69605	0.05
H(26)	8 <i>f</i>	0.24081	0.00703	0.56095	0.05
H(27)	8 <i>f</i>	0.20466	0.12276	0.76724	0.05
H(30)	8 <i>f</i>	0.41927	-0.2726	0.9145	0.05
H(31)	8 <i>f</i>	0.30153	0.10181	0.37272	0.05
H(32)	8 <i>f</i>	0.45238	-0.01712	0.98217	0.05
H(12)	8 <i>f</i>	0.2395	-0.03033	0.46933	0.05

* Correspondence author (e-mail: aycard@piimsdm3.univ-mrs.fr)

Table 3. Atomic coordinates and displacement parameters (in Å²).

Atom	Site	Occ.	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
I(1)	8f		0.36834(1)	-0.45935(6)	0.67424(2)	0.0857(4)	0.0527(3)	0.0904(4)	-0.0007(2)	0.0581(3)	-0.0032(2)
O(3)	8f		0.3490(1)	0.0413(4)	0.6402(2)	0.047(2)	0.041(2)	0.038(2)	0.002(2)	0.025(2)	0.004(2)
C(4)	8f		0.4477(2)	0.160(1)	0.9143(4)	0.056(4)	0.113(7)	0.067(6)	-0.014(4)	0.023(4)	-0.035(5)
C(5)	8f		0.3060(2)	0.0344(7)	0.5882(2)	0.040(3)	0.038(3)	0.039(3)	0.006(3)	0.015(3)	0.003(2)
N(6)	8f		0.4002(1)	0.0408(6)	0.7443(2)	0.036(3)	0.059(3)	0.040(3)	-0.002(2)	0.021(2)	0.003(2)
C(7)	8f		0.3211(2)	0.0240(7)	0.7106(2)	0.045(3)	0.038(3)	0.036(3)	-0.001(2)	0.023(3)	0.000(2)
C(8)	8f		0.2391(2)	-0.0013(6)	0.6698(2)	0.040(3)	0.029(3)	0.038(3)	0.002(2)	0.016(2)	0.002(2)
C(9)	8f		0.2401(2)	0.0796(7)	0.7226(2)	0.046(3)	0.039(4)	0.042(3)	-0.002(2)	0.021(3)	-0.001(2)
C(11)	8f		0.1649(2)	-0.1174(9)	0.6362(3)	0.040(3)	0.067(4)	0.068(4)	-0.010(3)	0.024(3)	-0.011(3)
C(12)	8f		0.2663(2)	0.0098(8)	0.4701(3)	0.064(4)	0.062(4)	0.047(4)	0.003(3)	0.026(3)	-0.008(3)
C(13)	8f		0.3570(2)	0.0350(7)	0.6998(3)	0.046(3)	0.030(3)	0.041(3)	-0.001(2)	0.021(3)	0.004(2)
C(14)	8f		0.2779(2)	0.0147(6)	0.6598(2)	0.041(3)	0.029(3)	0.043(3)	0.003(2)	0.022(3)	0.000(2)
C(15)	8f		0.4350(2)	0.0552(9)	0.7270(3)	0.042(3)	0.087(5)	0.057(4)	0.000(3)	0.027(3)	0.007(3)
C(16)	8f		0.3031(2)	0.0502(7)	0.5277(2)	0.055(4)	0.045(3)	0.037(3)	0.009(3)	0.026(3)	0.001(3)
C(17)	8f		0.3405(3)	0.127(1)	0.4683(4)	0.088(5)	0.126(7)	0.072(5)	-0.005(5)	0.059(5)	0.004(4)
C(18)	8f		0.2004(2)	-0.0985(8)	0.6262(3)	0.049(3)	0.050(4)	0.050(4)	-0.001(3)	0.025(3)	-0.007(3)
C(19)	8f		0.4144(2)	0.0253(8)	0.8109(3)	0.030(3)	0.066(4)	0.041(3)	0.001(3)	0.015(3)	-0.002(3)
C(21)	8f		0.2656(2)	0.0265(9)	0.4136(3)	0.092(5)	0.077(5)	0.034(4)	0.015(4)	0.027(4)	-0.006(3)
C(22)	8f		0.4336(2)	0.1765(9)	0.8504(3)	0.045(3)	0.079(5)	0.055(4)	-0.004(3)	0.021(3)	-0.009(4)
C(23)	8f		0.4093(2)	-0.142(1)	0.8343(3)	0.065(4)	0.079(5)	0.046(4)	-0.004(3)	0.028(3)	0.006(3)
C(24)	8f		0.3422(2)	0.112(1)	0.5262(3)	0.072(4)	0.120(6)	0.047(4)	-0.013(4)	0.032(3)	0.001(4)
C(25)	8f		0.1667(2)	-0.0387(9)	0.6888(3)	0.050(4)	0.061(4)	0.078(5)	0.007(3)	0.042(4)	0.006(4)
C(26)	8f		0.2708(2)	0.0184(7)	0.5974(2)	0.043(3)	0.045(3)	0.037(3)	0.001(2)	0.017(3)	0.000(2)
C(27)	8f		0.2043(2)	0.0606(8)	0.7319(3)	0.057(4)	0.050(4)	0.053(4)	0.006(3)	0.035(3)	0.001(3)
C(30)	8f		0.4228(2)	-0.156(1)	0.8980(4)	0.074(5)	0.113(7)	0.057(5)	0.008(4)	0.032(4)	0.023(4)
C(31)	8f		0.3028(3)	0.0836(9)	0.4127(3)	0.103(6)	0.068(5)	0.046(4)	0.026(4)	0.046(4)	0.013(3)
C(32)	8f		0.4420(2)	-0.005(1)	0.9374(3)	0.051(4)	0.17(1)	0.044(4)	0.010(5)	0.022(4)	-0.002(5)
Cl(34)	8f	0.50	0.9943(3)	0.084(2)	0.8167(5)	0.105(5)	0.117(6)	0.114(5)	0.020(4)	0.057(4)	0.033(5)
Cl(33)	8f	0.50	1.0421(3)	0.348(1)	0.8985(4)	0.137(5)	0.146(6)	0.117(5)	-0.004(5)	0.079(4)	-0.008(4)
Cl(35)	8f	0.50	1.0463(3)	-0.146(1)	0.9065(6)	0.116(5)	0.210(9)	0.25(1)	0.003(5)	0.111(7)	0.054(8)
C(36)	8f		1.0538(3)	0.093(1)	0.8895(5)	0.133(8)	0.136(9)	0.121(8)	-0.009(7)	0.085(7)	-0.001(7)
Cl(37)	8f	0.30	1.0989(4)	0.120(2)	0.9756(5)	0.18(1)	0.25(2)	0.090(7)	0.04(1)	0.030(7)	-0.054(8)
Cl(39)	8f	0.30	1.0723(7)	0.267(2)	0.9351(7)	0.30(2)	0.14(1)	0.12(1)	0.03(1)	0.10(1)	-0.027(8)
Cl(38)	8f	0.20	1.0133(6)	0.215(3)	0.862(1)	0.11(1)	0.17(2)	0.17(2)	0.06(1)	0.06(1)	0.03(1)
Cl(40)	8f	0.50	1.0553(4)	-0.039(2)	0.9485(5)	0.204(9)	0.27(1)	0.125(7)	0.014(8)	0.063(7)	0.080(7)
Cl(41)	8f	0.20	1.008(1)	0.022(5)	0.826(2)	0.14(2)	0.20(3)	0.28(4)	-0.07(2)	0.10(2)	-0.13(3)

Acknowledgment. We thank the French government for financial support.

References

1. Uncuta, C.; Tudose, A.; Caproiu, M. T.; Plaveti, M.; Kakou-Yao, R.; Beckmann and Cyclization Reactions of δ -Oxo- α,β -Unsaturated Ketoximes Obtained from Pirylium Salts and Hydroxylamine. Formation of 2-Aryl(or Aky)amino-4,6 disubstituted Pirylium Salts. *Tetrahedron* 55 (1999) 15011-15024.
2. Mackay, S.; Gilmore, C. J.; Edwards, C.; Tremayne, M.; Stewart, N.; Shankland, K.: University of Glasgow, Scotland, UK, Nonius BV, Delft, The Netherlands and MacScience Co. Ltd., Yokohama, Japan 1998.
3. Main, P.; Fiske, S. J.; Hull, S. E.; Lessinger, L.; Germain, G.; Declercq, J. P.; Woolfson, M. M.: MULTAN 11/82.A system of Computer Programs for the automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. Univs. of York, England and Louvain, Belgium 1982.
4. Johnson, C. K.: ORTEPII. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA(1976).

Beckmann and Cyclization Reactions of δ -Oxo- α,β -Unsaturated Ketoximes obtained from Pyrylium Salts and Hydroxylamine.

Formation of 2-Aryl(or Alkyl)amino-4,6-disubstituted Pyrylium Salts

Cornelia Uncuța^{a*}, Adriana Tudose^a, Miron Teodor Căprioiu^a, Marieta Plăveți^a and Rita Kakou-Yao^b

^a Center of Organic Chemistry "C. D. Nenitzescu", 71141 Bucharest 15-258, Roumania

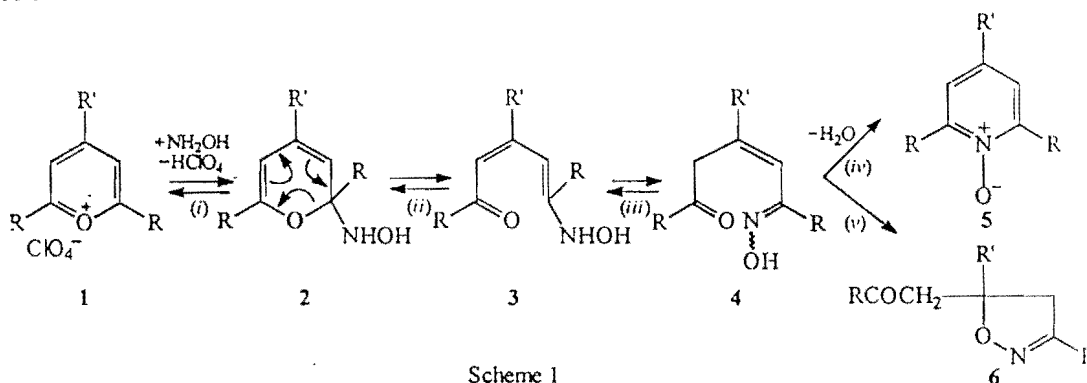
^b University of Provence, 13397 Marseille Cedex 20, France

Received 26 August 1999; revised 6 October 1999; accepted 21 October 1999

Abstract: The reaction of 2,4,6-trisubstituted pyrylium salts **1** with hydroxylamine gave regio- and stereo-selectively 1,3,5-trisubstituted 2-*cis*-pentene-1,5-dione 1-oximes **4**. On cyclization, 3,5,5-trisubstituted 2-isoxazolines **6** and 2,4,6-trisubstituted pyridine 1-oxides **5** were obtained, originating in the *anti/syn* stereoisomers of oxime **4**, respectively. Beckmann reaction of keto-ketoximes **4** with thionyl chloride unexpectedly gave 2-aryl (or alkyl)amino-4,6-disubstituted pyrylium salts **7**, the first example of rearrangement/cyclization involving carbonylic oxygen as terminator. Crystallographic data are provided for (*Z*)-*N*-*t*-butyl-3,6,6-trimethyl-2-heptenecarboxamide **13b**. © 1999 Published by Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

INTRODUCTION

The competing formation of pyridine 1-oxides **5** and 2-isoxazolines **6** from 2,4,6-trisubstituted pyrylium salts **1** and hydroxylamine¹ was substantiated with a systematic variation of the substitution pattern around the pyrylium cation and was explained by the reaction mechanism presented in Scheme 1.²



Scheme 1

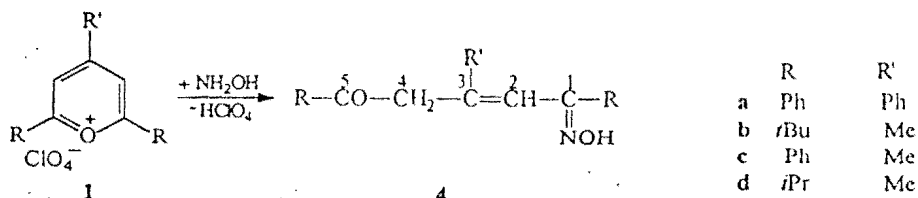
Following the general pattern of ANRORC reactions,³ Scheme 1 shows the keto-ketoxime **4** as common open-chain intermediate of the recyclization steps, assuming that the *syn* isomer (with reference to the hydroxyl and the group R) gave pyridine 1-oxide by nitrogen nucleophilic attack at the carbonyl group and dehydration (path iv) whereas the *anti* isomer gave 2-isoxazoline by internal Michael addition (path v). It accounts for the observed increase of the 6/5 ratio along with increasing size of the α -substituents R in **1**,² just as the *anti/syn* ratio in **4** is expected to do.

Still, the open-chain intermediate with alternative (3-C, 4-C in **4**) double bond position might equally well explain the reaction outcome. The intermediate is actually decided one step earlier in the prototropic process (iii), which may occur by 1,5-hydrogen shift leading to **4** as depicted, but just as well by 1,3-hydrogen shift leading to the isomer with 3-C, 4-C double bond (or both). Therefore, only the attempt for isolation and subsequent cyclization of the open-chain intermediate(s) would be a clear-cut proof for the *regioselective* formation of **4** advanced in Scheme 1. This attempt succeeded and this paper presents the structure and stereochemistry of several intermediates **4**, unambiguously established by spectroscopic and/or chemical methods. The Beckmann reaction of compounds **4** with thionyl chloride gave unexpectedly 2-aryl (or alkyl)amino-4,6-disubstituted pyrylium salts by cyclization following the actual rearrangement. A minor fragmentation pathway of **4b** ($R = t\text{Bu}$, $R' = \text{Me}$) occurred with geometric isomerization of the carbon-carbon double bond. The cyclization of the keto-ketoximes **4** was performed under both acidic and basic catalysis, monitoring the ratio between **5** and **6**.

RESULTS

δ-Oxo-α,β-unsaturated ketoximes 4 from pyrylium salts and hydroxylamine. Isolation and spectroscopic characterization.

On brief treatment with hydroxylamine, the pyrylium perchlorates **1a**, **1b** gave crystalline 1,3,5-trisubstituted 2-pentene-1,5-dione 1-oximes **4a**, **4b** in almost quantitative yield.



The $^1\text{H-NMR}$ spectra of the crude compounds indicated as side-products the 2-isoxazolines **6a** ($R = R' = \text{Ph}$), **6b** ($R = t\text{Bu}$, $R' = \text{Me}$) respectively, in amounts up to 4-6%. Chromatography on silica gel did not improve the purity, giving instead full conversion of **4a** into **6a**. Therefore, the spectroscopic characterization and the subsequent reactions were performed with samples of **4a**, **4b** with approx. 95% purity.

The isolation of the open-chain intermediate failed with other pyrylium salts **1**, due to much higher recyclization rates and to further oximation giving open-chain dioximes. For instance, under similar treatment, the 2,4,6-trimethylpyrylium perchlorate gave 2,4,6-trimethylpyridine 1-oxide in over 60% yield. However, as will be shown later, an indirect chemical proof was obtained for the formation of open-chain intermediates with structure **4** from 4-methyl-2,6-diphenylpyrylium perchlorate **1c** and 2,6-diisopropyl-4-methylpyrylium perchlorate **1d**.

The cyclization rate of **4a**, **4b** in solution was low enough to enable recording of the IR, $^1\text{H-}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra immediately after preparation (Tables 1 and 2). According to the number of signals in the $^1\text{H-}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra (300 MHz and 75 MHz, respectively), compounds **4a**, **4b** emerged as single isomeric species, proving that the reaction occurred both *regio-* and *stereo-selectively*. Based on the IR absorption maxima and particularly on the $^{13}\text{C-NMR}$ chemical shifts, the compounds **4a**, **4b** were assigned structures of δ -oxo- α,β -unsaturated ketoximes. In fact, an open-chain intermediate was previously isolated

from pyrylium salt **1a** and hydroxylamine but was assigned a different functional group distribution (namely, saturated oxime and unsaturated ketone).⁴ However, since the IR and ¹H-NMR data of this intermediate (1675, 3360 cm⁻¹ in KCl pellet and δ 6.80, 4.09 ppm in CDCl₃)⁴ are in good agreement with those of **4a** (see Table 1), we are dealing with one and the same compound and therefore the original functional group assignment should be reversed.

In order to ascertain the stereochemistry of the carbon-nitrogen double bond, compounds **4a**, **4b** were subjected to Beckmann rearrangement. It was hoped that conversion of the highly reactive **4a**, **4b** into more stable amides would allow reliable configurational proof for the carbon-carbon double bond as well. For convenience, the geometry of the C=C double bond is designated as *cis/trans* (with respect to the main C₅-chain), using *E/Z* nomenclature only for the systematic names of the compounds.

Table 1. Chemical Shifts (δ, ppm) and Coupling Constants (*J*, Hz) in the ¹H-NMR Spectra (300 MHz, solv. CDCl₃) and IR Maxima (cm⁻¹) of Compounds **4**.

4	1-R	2-H	3-R'	4-CH ₂	5-R	IR
a	7.62 (2H, d, <i>J</i> = 8.0) 7.25 - 7.35 (3H, m) ^c	6.80 (1H, s)	7.50 (2H, d, <i>J</i> = 7.2) 7.25 - 7.35 (3H, m) ^c	4.10 (2H, s)	7.72 (2H, d, <i>J</i> = 7.2) 7.47 (1H, t, <i>J</i> = 7.6) 7.25 - 7.35 (2H, m) ^c	1685 ^a 3300 ^{broad} 3560 ^{sharp}
b	1.10 (9H, s)	5.66 (1H, s)	1.90 (3H, s)	3.20 (2H, s)	1.14 (9H, s)	1705 ^b 3300 ^{broad} 3585 ^{sharp}

^a in CHCl₃; ^b in CCl₄; ^c inseparably overlapped signals.

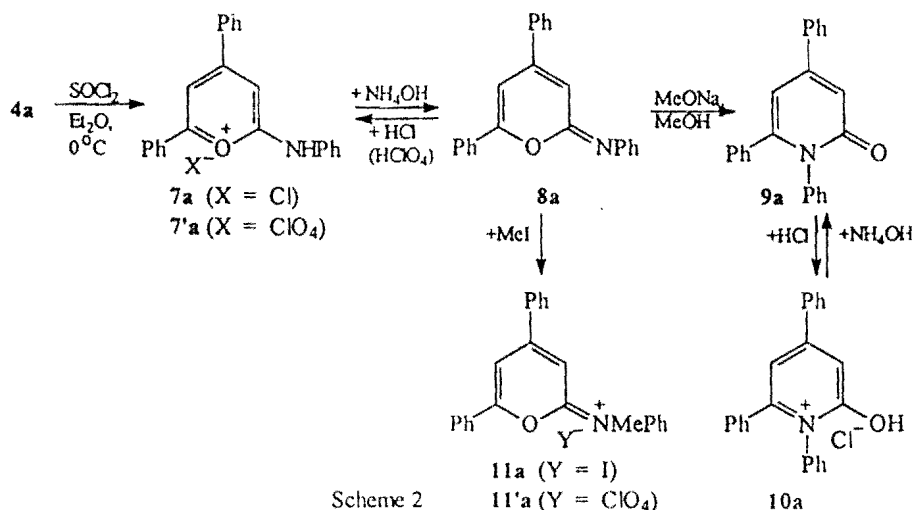
Table 2. Chemical Shifts (δ, ppm) in the ¹³C-NMR Spectra (75 MHz, solv. CDCl₃) of Compounds **4**.

4	1-R	1-C(=NOH)	2-CH=	3-C(R')	3-R'	4-CH ₂	5-CO	5-R
a	135.1(Cq) 129.5(<i>p</i> -CH) 128.5(<i>m</i> -CH) 127.3(<i>o</i> -CH)	155.7	121.2	140.8	142.3(Cq) 128.4(<i>m</i> -CH) 128.2(<i>p</i> -CH) 126.4(<i>o</i> -CH)	42.4	196.3	136.6(Cq) 133.0(<i>p</i> -CH) 128.6(<i>m</i> -CH) 127.9(<i>o</i> -CH)
b	29.7(CH ₃) 37.2(Cq)	162.7	117.4	139.5	23.5	42.0	212.6	26.3(CH ₃) 44.2(Cq)

Beckmann rearrangement of compounds 4. Formation of 2-aryl(alkyl)amino-4,6-substituted pyrylium salts 7.

The Beckmann rearrangement of compounds **4** was performed with thionyl chloride or phosphorus pentachloride, taking into account their high tendency towards recyclization under catalysis by protic acids.

Treating the keto-ketoxime **4a** with an equimolar amount of thionyl chloride in anhydrous ethyl ether at 0°C, a yellow crystalline compound precipitated. According to elemental analysis and spectroscopic data, this compound was 2-anilino-4,6-diphenylpyrylium chloride **7a** (Scheme 2).



In the ethereal phase only the 2-isoxazoline 6a was found, in amounts slightly exceeding those already existing in the starting 4a, demonstrating thereby that the cyclization competed poorly with the rearrangement under these conditions. The perchlorate 7'a precipitated with 70% perchloric acid from the hydrochloric solution of 7a. The salts 7a, 7'a gave with aqueous ammonia the *N*,4,6-triphenyl-2*H*-pyran-2-imine 8a. On heating with sodium methoxide in methanol, 8a was isomerized to 1,4,6-triphenyl-2-pyridone 9a. The 2-hydroxy-1,4,6-triphenylpyridinium chloride 10a precipitated with dry hydrochloric acid in ethyl ether; it regenerated the pyridone with ammonia. On heating the imine 8a with methyl iodide, the methiodide 11a was obtained; the methoperchlorate 11'a was also prepared.

The sequence of reactions from 7a to 9a in Scheme 2 is actually a structure proof for the rearrangement product, based on literature data.⁵⁻⁷ 2-Arylamino-4,6-diarylpyrylium chlorides have been previously prepared from 4,6-diaryl-2-pyrone and aromatic (carbo- or hetero-cyclic) amines in phosphoryl chloride at reflux; on recrystallization from pyridine-methanol, the chlorides gave the free bases, *N*,4,6-triaryl-2*H*-pyran-2-imines.^{5,6} Both the salts and the free bases were isomerized with sodium ethoxide to 1,4,6-triaryl-2-pyridones. Unambiguous support for discriminating the isomeric pyranimine/pyridone pair came from their mass spectra.^{6,7}

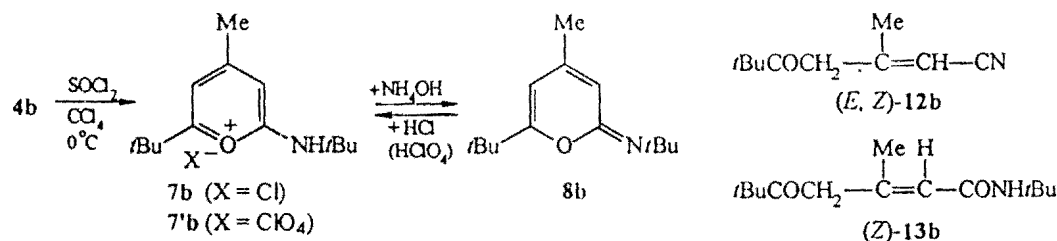
The mass spectra of the Beckmann rearrangement product 7a, of its free base 8a as well as of the isomeric pyridone 9a are in full agreement with the above literature data. The salt 7a and the imine 8a gave identical EI mass spectra (direct inlet probe) with the highest ion corresponding to the molecular ion m/z 323 of the free base 8a and characteristic 2,4-diphenylfuran (m/z 220) and $\text{PhC}\equiv\text{O}^+$ (m/z 105) fragment ions, whereas the pyridone 9a with the same molecular ion m/z 323 gave 2,4-diphenylpyrrole (m/z 218) and $\text{PhC}\equiv\text{N}^+$ (m/z 103) as characteristic fragments.

The rearrangement of 4a with phosphorus pentachloride gave the pyrylium chloride 7a in only 30% yield but larger amounts of 6a along with pyridine 1-oxide 5a ($R = R' = \text{Ph}$) and small amounts of 2,4,6-triphenylpyridine as side-products. Traces of hydrochloric acid (from manipulating the catalyst) might be responsible for this result, accelerating the cyclization and promoting the isomerization of *anti*-4a to *syn*-4a, the precursor of the pyridine 1-oxide. The origin of the 2,4,6-triphenylpyridine is less obvious. Pyridines

were however mentioned among the products obtained from hydroxylamine and particularly 2,4,6-trisubstituted pyrylium salts with α -standing Ph or *i*-Pr groups.^{1,2}

Treatment of the keto-ketoxime **4b** with an equimolar amount of thionyl chloride in carbon tetrachloride at 0°C gave the 2-*t*-butylamino-6-*t*-butyl-4-methylpyrylium chloride **7b** (Scheme 3) in 67% yield. The perchlorate **7'b** and the *N*,6-di-*t*-butyl-4-methyl-2*H*-pyran-2-imine **8b** were also obtained as described above. The salts **7b**, **7'b** and the imine **8b** had identical mass-spectra, the highest ion corresponding to the molecular ion *m/z* 221 of the free base **8b**. The ion at *m/z* 138, assigned to the 2-*t*-butyl-4-methylfuran fragment, identified the endocyclic heteroatom.

Examination of the side-products resulted in the separation and identification of the 2-isoxazoline **6b** (in amounts similar to those already existing in starting **4b**) and minor amounts (*ca.* 4%) of the 3,6,6-trimethyl-5-oxo-2-heptenenitrile **12b** (Scheme 3).



Scheme 3

According to the GCMS and NMR data, the nitrile **12b** was formed as (*E*, *Z*) pair. Both stereoisomers presented the molecular ion *m/z* 165 of very low intensity and the common fragment ions $\text{NCCH}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CO}^+$ (*m/z* 108), Me_3CCO^+ (*m/z* 85) and Me_3C^+ (*m/z* 57). The configurational assignment is discussed in the next paragraph.

By performing the reaction of **4b** with thionyl chloride in ethyl ether at 0°C with subsequent aqueous work-up, a more complex reaction mixture was obtained. Column chromatography on silica gel of the products in the ethereal layer gave the pyridine 1-oxide **5b** ($\text{R} = \text{tBu}$, $\text{R}' = \text{Me}$) in 1% yield, the 2-isoxazoline **6b** in 13% yield, the (*E*,*Z*)-**12b** in 6% yield (actually isolated as mixture with **6b**), and the (*Z*)-*N*-*t*-butyl-3,6,6-trimethyl-2-heptenecarboxamide **13b** (Scheme 3) in 41% yield. Extraction with methylene chloride of the aqueous phase gave the salt **7b** (32% yield), or alternatively the perchlorate **7'b** was precipitated with perchloric acid.

Traces of water in the solvent were most probably responsible for the formation of the amide **13b**, since a check experiment using carefully dried ethyl ether gave only **7b** as rearrangement product, while the cyclization products **6b**, **5b** and the nitrile **12b** were obtained in comparable amounts.

It is interesting to note that, although the fragmentation product **12b** appeared in similar amounts in the two solvents, the ratio between the *E/Z* stereoisomers was different: (*E*)-**12b** was the major isomer in carbon tetrachloride, while in ethyl ether (*Z*)-**12b** predominated. On the other hand, the rearrangement product **13b** was formed as a single *Z*-stereoisomer, as will be demonstrated in the next section.

As mentioned earlier, treatment of the pyrylium salts **1c**, **1d** with hydroxylamine gave mixtures containing significant amounts of recyclization products even at short reaction times (5-10 min.), preventing the actual isolation of the open-chain intermediate. However, by performing thereafter the Beckmann reaction, the chlorides **7c** and **7d** (Scheme 4) were obtained as rearrangement products. The corresponding perchlorates

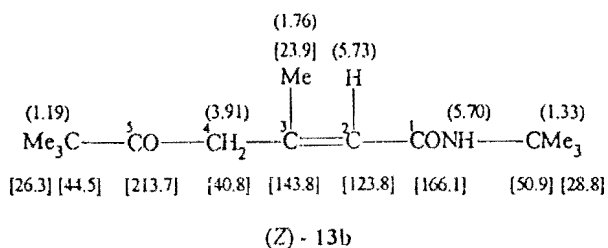


Figure 2. ^1H -NMR (in round brackets) and ^{13}C -NMR [in square brackets] δ values (in CDCl_3) of the (Z)-*N*-*t*-butyl-3,6,6-trimethyl-2-heptenecarboxamide 13b.

The results of the single-crystal X-ray analysis of 13b were in full agreement with the configurational assignment in solution. Figure 3 presents the ORTEP representation of the crystallographically determined structure of 13b, including the numbering of the atoms (hydrogens are not numbered). Table 3 lists significant bond lengths, bond angles and torsion angles.

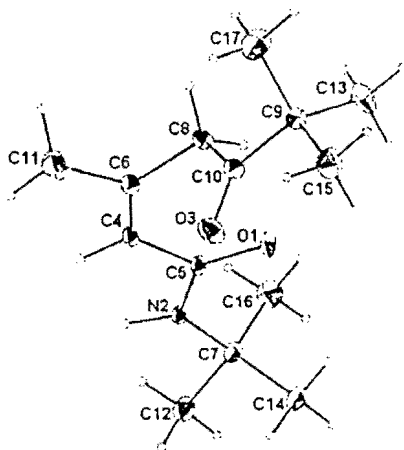


Figure 3. The ORTEP representation of the crystallographically determined structure of (Z)-13b.

Table 3. Bond Lengths (Å), Bond Angles and Torsion Angles (deg) in (Z)-13b.

Bond lengths (Å)		Bond angles (deg)		Torsion angles (deg)	
O(1)-C(5)	1.244	O(1)-C(5)-N(2)	122.4	C(7)-N(2)-C(5)-O(1)	-1.3
N(2)-C(5)	1.388	N(2)-C(5)-C(4)	113.9	C(7)-N(2)-C(5)-C(4)	179.7
N(2)-C(7)	1.473	O(1)-C(5)-C(4)	123.6	C(6)-C(4)-C(5)-N(2)	-179.1
O(3)-C(10)	1.208	C(5)-N(2)-C(7)	126.5	C(5)-C(4)-C(6)-C(11)	-178.1
C(4)-C(6)	1.324	C(5)-C(4)-C(6)	128.2	C(6)-C(4)-C(5)-O(1)	1.9
C(4)-C(5)	1.474	C(4)-C(6)-C(8)	124.4	C(11)-C(6)-C(8)-C(10)	75.3
C(6)-C(8)	1.508	C(6)-C(8)-C(10)	113.7	C(6)-C(8)-C(10)-O(3)	13.1

The molecular framework comprising the amide bond and the carbon-carbon double bond is almost planar, the geometry of both bonds being *Z*.

The relative orientation of the amide carbonyl and of the ketone group suggests an intramolecular donor-acceptor interaction. However, the O(1)-C(10) distance is 3.646 Å, much larger than the values of 2.8–3.0 Å characteristic for C=O...C close contacts in carbonyl compounds.⁹ Analysis of the unit cell detected intermolecular hydrogen bonds with N...O 2.945 Å and H...O 2.07 Å distances, the angle at the hydrogen atom being 163°.

Cyclization reactions of the compounds 4.

The cyclization of the keto-ketoximes 4a, 4b was performed under the following conditions:

A: with an equimolar amount of sodium methoxide in methanol, at reflux

B: in glacial acetic acid, at reflux.

The results obtained are presented in Table 4 as mole fractions of the cyclization products 5 and 6, calculated from the ¹H-NMR spectra of the crude reaction mixture.

Table 4. Mole Fractions of the Products in Cyclization Reactions of the Compounds 4a, 4b.

Cyclization method	Reaction products			
	5a	6a	5b	6b
A	-	1.00	-	1.00
B	0.32	0.68	0.20	0.80

DISCUSSION

The 2,4,6-trisubstituted pyrylium salts 1 on reacting with hydroxylamine gave regio- and stereoselectively the highly reactive 1,3,5-trisubstituted 2-*cis*-pentene-1,5-dione 1-oximes 4. Bulky α -substituents in 1, such as *t*-butyl or phenyl, lower the recyclization rate allowing the isolation and chemical manipulation of compounds 4, favoring also the *anti* geometry of the oxime moiety.

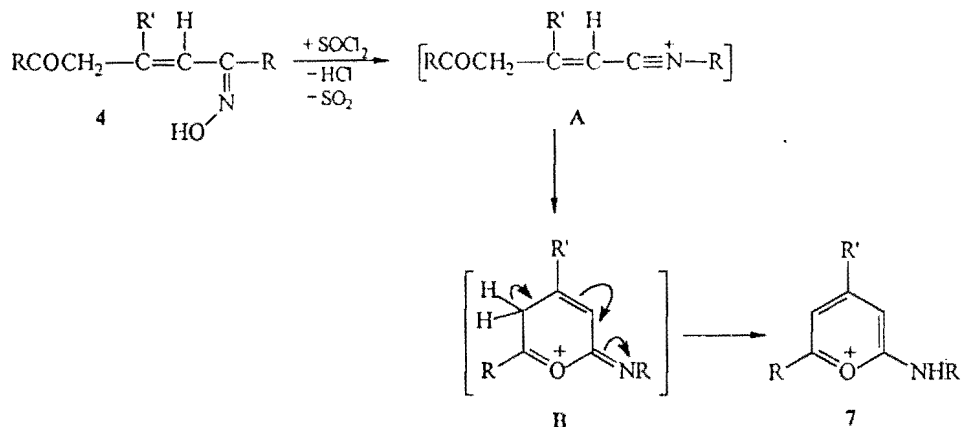
The data in Table 4 establish the keto-ketoxime 4 as being common precursor for both 5 and 6. It is reasonable, therefore, to accept that the recyclization products originate in the geometrical isomers of the carbon-nitrogen double bond in 4, the *anti*-isomer giving 2-isoxazoline 6 and the *syn*-isomer, pyridine 1-oxide 5. Protonic acids promote the *anti/syn* isomerization by nitrogen protonation, lowering thereby the double-bond character of the carbon-nitrogen bond. This explains the formation of both 5a (b) and 6a (b) from *anti*-4a (b) under acidic conditions (B), whereas under basic conditions (A) only the Michael addition in *anti*-4a (b) occurred, giving 6a (b).

Under the terms of the mechanism in Scheme 1, the high reaction regioselectivity might suggest the disrotatory 2*H*-pyran ring-opening (step *ii*) occurring concerted with the prototropic step (*iii*), through a transition state favoring the suprafacial 1,5-hydrogen shift. The carbon-nitrogen double bond configuration apparently follows the usual thermodynamic trend with *anti* arrangement of the oxime hydroxyl and bulky groups R. Further attempts in isolation of such open-chain intermediates might allow a deeper insight into the

elemental steps of the mechanism. In this respect, the reaction of the pyrylium salts with alkoxyamines is under investigation.

The Beckmann reaction of the keto-ketoximes **4** with non-protic catalysts occurred with cyclization following the rearrangement, giving the pyrylium cation **7**. The rearrangement stereospecifically involved the R group *anti* to the leaving group on nitrogen. On the other hand, the 2-C, 3-C double bond in **4** must be *cis* to allow the subsequent cyclization. Therefore the Beckmann reaction gave additional proof for the configuration of the carbon-nitrogen and carbon-carbon double bonds in **4**.

The rationalization of the rearrangement results is presented in Scheme 5. The cyclization occurs by internal nucleophilic addition of the carbonyl oxygen in the nitrilium ion **A**, followed by hydrogen shift in **B** giving the pyrylium cation **7**, the aromatization providing the driving force.



In the rearrangement of **4b**, the addition of water as external nucleophile gave the normal rearrangement product, the amide **13b**. The minor fragmentation reaction giving the nitrile **12b** can be explained by the adjacency of the quaternary carbon of the *t*-butyl radical to the oxime carbon.^{10,11} Surprisingly, the fragmentation occurred with isomerization of the carbon-carbon double bond, since **12b** was obtained as (*E,Z*)-pair, while the normal rearrangement product **13b** was definitely formed as the single (*Z*)-stereoisomer. This result provides evidence against the fragmentation and rearrangement products originating both in the nitrilium ion **A**, as generally known to be the case with α -alkylated or arylated ketoximes,¹² suggesting instead that the fragmentation occurred by an independent pathway.

CONCLUSION

The Beckmann reaction of compounds **4** resulted in the discovery of a new rearrangement/cyclization giving the six-membered aromatic pyrylium ring. To our knowledge, this is the first example of cyclization with carbonyl oxygen atom as terminator in the literature on Beckmann reactions.^{10,11}

The sequence of reactions **1** \rightarrow **4** \rightarrow **7** \rightarrow **8** is a new route to *2H*-pyran-2-imines. It should be recalled that 2-pyrone gives usually, with ammonia or with primary amines, 2-pyridones¹³ rather than *2H*-pyran-2-imines,^{5,7} severely limiting access to the latter. Less common routes to pyran-2-imines are also worth mentioning, involving unusual C-nitrosation of peralkylated 3,5-hexadienoic secondary amides followed by loss of a ketoxime molecule¹⁴ or Hofmann degradation of the pyran-substituted phosphoranes obtained by

[4+2] cycloaddition of α,β -unsaturated carbonyl compounds and *N*-aryl (triphenylphosphoranylidene) ethanimines.¹⁵ The procedure described in the present paper has its own limitations, starting only from pyrylium salts **1** with bulky α -substituents (such as *i*Pr, *t*Bu or Ph), which favor the *anti* oxime geometry in **4**. Still, it seems an attractive synthetic alternative for 2*H*-pyran-2-imines, involving accessible reagents and simple chemical manipulations.

EXPERIMENTAL

Instrumentation

Melting points were determined on Boetius hot plate and are uncorrected. The IR spectra were recorded on a Carl Zeiss UR20 instrument. The NMR spectra were recorded on a Varian Gemini 300 BB instrument, operating at 300 MHz for ¹H and 75 MHz for ¹³C. The mass spectra were recorded with a Carlo Erba QMD 100 instrument, with direct inlet probe unless otherwise stated. The crystallographic X-ray data were obtained on a Kappa CCD diffractometer at 25°C. No absorption correction was made. All diagrams and calculations were performed using maXus (Mac Science, Japan).

Reaction of pyrylium perchlorates **1** with hydroxylamine; isolation of keto-ketoximes **4a**, **4b**.

(2-*E*)-1,3,5-Triphenyl-2-pentene-1,5-dione (1-*E*)-oxime **4a**: to 75 mL aqueous 0.2 M sodium hydroxide solution was added 1.04 g (15 mmol) hydroxylamine hydrochloride, 40-50 mL ethyl ether, 2.00 g (4.9 mmol) solid 2,4,6-triphenylpyrylium perchlorate **1a** and the mixture was vigorously shaken in a separatory funnel for 10-15 min. The unreacted pyrylium was filtered off; the ethereal layer of the filtrate was evaporated under reduced pressure leaving 0.75 g **4a** (90% yield based on reacted pyrylium) as colourless crystals, m.p. 114-7 °C (lit.⁴ m.p. 125°C).

(4-*Z*)-2,2,5,8,8-Pentamethyl-4-nonene-3,7-dione (3-*E*)-oxime **4b**: working as above, from 1.50 g (4.9 mmol) 2,6-di-*t*-butyl-4-methylpyrylium perchlorate **1b** resulted 1.17 g **4b** (quantitative yield) as colourless crystals, m.p. 80-83°C. The IR, ¹H- and ¹³C-NMR spectroscopic data of **4a**, **4b** are given in Tables 1, 2.

Under similar treatment, the 2,6-diphenyl-4-methylpyrylium perchlorate **1c** and the 2,6-diisopropyl-4-methylpyrylium perchlorate **1d** gave oily products, subjected afterwards to Beckmann reaction (see below).

Beckmann reaction of the keto-ketoximes **4**.

4a with thionyl chloride: an ethereal solution of **4a** (0.75 g, 2.2 mmol) was treated dropwise over 15-20 min with thionyl chloride (0.16 mL, 2.2 mmol) in ethyl ether, with magnetic stirring and cooling in an ice-water bath. Pyrylium chloride **7a** precipitated as yellow crystals (0.58 g, 73% yield), giving satisfactory elemental analysis without further purification. Working-up of the filtrate gave 2-isoxazoline **6a** (0.14 g, 19% yield) as colourless crystals, m.p. 118-9°C (lit.⁴ m.p. 124°C), identical in its spectroscopic properties with an authentic sample. On dissolving **7a** in hot dilute hydrochloric acid and adding 70% perchloric acid, perchlorate **7a** precipitated as yellow crystals.

Solid salt **7a** suspended in ethyl ether was shaken briefly with conc. ammonia, then the aqueous phase was discharged. Evaporation of the solvent and chromatography on silica gel with 4/1 (v/v) petroleum ether/ethyl ether gave the analytical sample of the imine **8a** as orange crystals.

N-(4,6-Diphenyl-2*H*-pyran-2-ylidene)benzenamine **8a**: m.p. 162-163.5°C (lit.⁶ m.p. 160°C). Anal. Calcd. For C₂₃H₁₇NO: C, 85.42; H, 5.30; N, 4.33. Found: C, 85.62; H, 5.48; N, 4.13. MS (rel. int.): 323(8)[M⁺], 220(42), 191(28), 115(34), 105(13), 77(100).

Hydrochloride **7a**: m.p. 208-214°C (decomp.) (lit.⁶ m.p. 210-220°C, decomp.). Anal. Calcd. For C₂₃H₁₈ClNO: C, 76.77; H, 5.04; N, 3.89; Cl, 9.85. Found: C, 76.57; H, 5.33; N, 4.17; Cl, 10.33. MS (rel. int.): 323(11)[M⁺-HCl], 220(53), 191(32), 115(40), 105(13), 77(100).

Hydroperchlorate **7'a**: m.p. 246-7°C (acetic acid). Anal. Calcd. For C₂₃H₁₈ClNO₅: N, 3.30. Found: N, 3.54.

The imine **8a** (0.13 g, 0.4 mmol) in 3 mL methanol was refluxed for 24 hrs. with 1 M sodium methoxide in methanol (2 mL, 2 mmol), giving after usual work-up pyridone **9a** (0.10 g, 77% yield). The analytical sample was obtained by chromatography on silica gel with 1/1 (v/v) petroleum ether/ethyl ether. Treatment of **9a** with dry hydrochloric acid in ethyl ether gave instant precipitation of hydrochloride **10a** as colourless crystals.

1,4,6-Triphenyl-2(1*H*)-pyridinone **9a**: m.p. 163-7°C (lit.⁶ m.p. 164-6°C). MS (rel. int.): 323(22)[M⁺], 218(3), 191(17), 115(21), 103(4), 77(100).

Hydrochloride **10a**: m.p. 167-9°C. Anal. Calcd. For C₂₃H₁₈ClNO: C, 76.77; H, 5.04; N, 3.89; Cl, 9.85. Found: C, 76.91; H, 5.32; N, 4.02; Cl, 10.13. MS (rel. int.): 323(24)[M⁺-HCl], 218(3), 191(18), 115(23), 103(4), 77(100).

On heating gently **8a** with excess of methyl iodide, methiodide **11a** precipitated in a short time (orange crystals on recrystallization from ethanol, 60% yield). The perchlorate **11'a** precipitated as yellow crystals with 70% perchloric acid in hot dilute hydrochloric solution of **11a**.

N-(4,6-Diphenyl-2*H*-pyran-2-ylidene)-*N*-methylbenzenaminium iodide **11a**: m.p. 240-1°C. Anal. Calcd. For C₂₄H₂₀INO: C, 61.95; H, 4.33; N, 3.01; I, 27.27. Found: C, 61.76; H, 4.33; N, 2.84; I, 27.27.

Perchlorate **11'a**: m.p. 223-5°C. Anal. Calcd. For C₂₄H₂₀ClNO₅: C, 65.83; H, 4.60; N, 3.20. Found: C, 65.81; H, 4.73; N, 3.41.

4a with phosphorus pentachloride: working as above, but using an equimolar amount of phosphorus pentachloride as catalyst, the following cyclization products were isolated after aqueous work-up and separation by column chromatography: 2,4,6-triphenylpyridine, m.p. 126°C (lit.¹⁶ m.p. 138°C), identified by comparison with an authentic sample; 2-isoxazoline **6a** (29% yield) and pyridine 1-oxide **5a**, m.p. 182-6°C (lit.¹⁷ m.p. 186-9°C). The yield of the rearrangement product **7a** was 30%.

4b with thionyl chloride in carbon tetrachloride: **4b** (0.50 g, 2.09 mmol) in 15 mL carbon tetrachloride was treated with thionyl chloride (0.16 mL, 2.2 mmol) as previously described. Removal of the solvent and trituration with ethyl ether gave 0.36 g (67% yield) colourless crystals of pyrylium chloride **7b**, with satisfactory elemental analysis. The ethereal washings was chromatographed on silica gel with mixtures of petroleum ether/ethyl ether giving 0.03 g (6% yield) 2-isoxazoline **6b** and 0.015 g (4% yield) nitrile **12b** (with cross-contamination). Perchlorate **7'b** precipitated as colourless needles from hot aqueous solution of **7b** and perchloric acid. The imine **8b** was obtained from either **7b** or **7'b** as described before.

2-Methyl-*N*-[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-2*H*-pyran-2-ylidene]-2-propanamine **8b**: oil; MS (rel. int.): 221(4)[M⁺], 138(37), 109(7), 108(100), 95(3), 57(64), 53(15).

Hydrochloride 7b: m.p. 200–1°C. (decomp.); Anal. Calcd. For $C_{14}H_{24}ClNO$: C, 65.23; H, 9.38; N, 5.43; Cl, 13.75. Found: C, 65.08; H, 9.23; N, 5.68; Cl, 13.48. MS (rel. int.): 221(2)[$M^+ - HCl$], 138(16), 109(5), 108(64), 95(2), 57(100), 53(36).

Hydroperchlorate 7'b: m.p. 200–2°C (acetic acid/ethyl ether). Anal. Calcd. For $C_{14}H_{24}ClNO_5$: C, 52.25; H, 7.52; Cl, 11.02. Found: C, 51.98; H, 7.39; Cl, 10.92.

(E,Z)-3,6,6-Trimethyl-5-oxo-2-heptenenitrile 12b: oil; IR(CCl_4) 2223 cm^{-1} . The GC-MS analysis was performed on CP-Sil 5 CB fused capillary column (25 m/0.32 mm), the first eluting isomer being Z-12b.

(Z)-12b: MS (rel. int.): 108(0.8), 85(7.5), 81(18.2), 69(5.8), 57(100).

(E)-12b: MS (rel. int.): 108(4.3), 85(8.7), 81(11.0), 69(1.3), 57(100).

4b with thionyl chloride in ethyl ether: **4b** (1.13 g, 4.73 mmol) was treated with thionyl chloride (0.4 mL, 5.5 mmol) as above but with ethyl ether as solvent. After completing the reaction, 20 mL water was added and the aqueous phase was repeatedly extracted with ethyl ether. Elution chromatography of the products in the ethereal extracts (on silica gel, with increasing amounts of ethyl ether in petroleum ether) gave: pyridine 1-oxide **5b** (0.01 g, 1% yield), a mixture of nitrile **(Z,E)-12b** and isoxazoline **6b** in 1:2 molar ratio (0.19 g, corresponding to 6% yield in **12b** and 13% in **6b**) and amide **(Z)-13b** (0.46 g, 41% yield). Extraction of the aqueous phase with methylene chloride gave pyrylium chloride **7b** (0.39 g, 32% yield).

(Z)-N-(1,1-Dimethylethyl)-3,6,6-trimethyl-2-heptenecarboxamide 13b: colourless crystals, m.p. (aq. ethanol) 101–3°C; IR(CCl_4): 1647(C=C), 1672(C=O stretching amide I), 1707(C=O ketonic), 3370(NH stretching, assoc.), 3440 cm^{-1} (NH stretching, free); Anal. Calcd. For $C_{14}H_{25}NO_2$: C, 70.25; H, 10.53; N, 5.85. Found C, 70.60; H, 10.62; N, 6.09. The crystallographic data for **(Z)-13b** are given in Figure 3 and Table 3.

Pyrylium salts 7c, 7'c, imine 8c: on treating the crude oily product obtained from 4-methyl-2,6-diphenylpyrylium perchlorate **1c** and hydroxylamine (see before) with thionyl chloride in ethyl ether at 0°C, a gummy solid deposited. Recrystallization from diluted hydrochloric acid (with charcoal) gave bright-yellow needles of pyrylium chloride **7c** (27% yield based on **1c**). The perchlorate **7'c** precipitated as yellow crystals on adding perchloric acid in the hot hydrochloric solution of **7c**. The imine **8c** was prepared from either **7c** or **7'c** with diluted aqueous ammonia, as described. Working-up of the ethereal phase gave 2-isoxazoline **6c** (32% yield based on **1c**), identical in its spectroscopic properties with an authentic sample.

N-(4-Methyl-6-phenyl-2H-pyran-2-ylidene)benzenamine, 8c: m.p. 80–3°C. Anal. Calcd. For $C_{18}H_{15}NO$: C, 82.73; H, 5.84; N, 5.36. Found: C, 82.97; H, 6.08; N, 5.14. MS (rel. int.): 261(13)[M^+], 158(76), 129(23), 115(17), 105(7), 77(100), 53(41).

Hydrochloride 7c: m.p. 168–170°C (decomp.) Anal. Calcd. For $C_{18}H_{16}ClNO$: C, 72.60; H, 5.42; N, 4.70; Cl, 11.91. Found: C, 72.43; H, 5.69; N, 4.59; Cl, 11.78. MS (rel. int.): 261(25)[$M^+ - HCl$], 158(100), 129(22), 115(14), 105(7), 77(69), 53(29).

Hydroperchlorate 7'c: m.p. 205–8°C (acetic acid) Anal. Calcd. For $C_{18}H_{16}ClNO_5$: C, 59.76; H, 4.46; N, 3.87; Cl, 9.80. Found: C, 60.04; H, 4.72; N, 3.71; Cl, 9.93. MS (rel. int.): 261(25)[$M^+ - HClO_4$], 158(100), 129(23), 115(15), 105(8), 77(75), 53(31).

Pyrylium salts 7d, 7'd, imine 8d: the rearrangement was performed in carbon tetrachloride, followed by aqueous work-up. The perchlorate **7'd** was precipitated from the aqueous phase (55% yield) and converted

into the imine **8d** as described. The analytical sample of chloride **7d** was prepared by treating **8d** with ethereal dry hydrochloric acid. The cyclization products **5d** and **6d**, accounting for 35% yield, were identified by comparison with authentic samples.

N-[6-(1-Methylethyl)-4-methyl-2H-pyran-2-ylidene]-2-propanamine **8d**: oil. MS (rel. int.): 193(12)[M⁺], 124(35), 108(100), 95(2), 81(6), 71(1), 53(53).

Hydrochloride 7d: Anal. Calcd. For C₁₂H₂₀ClNO: N, 6.10. Found: N, 6.49.

Hydroperchlorate 7'd: m.p. 151°C (acetic acid/ethyl ether). Anal. Calcd. For C₁₂H₂₀ClNO₃: C, 49.07; H, 6.86; N, 4.77; Cl, 12.07. Found: C, 49.37; H, 6.58; N, 5.01; Cl, 11.87. MS (rel. int.): 193(9)[M⁺-HClO₄], 124(29), 108(100), 95(2), 81(7), 71(1), 53(91).

Cyclization of compounds 4a, 4b: the reactions were performed by method A, B (see text); work-up consisted in aqueous treatment (prior evaporation of methanol in method A) and repeated extractions with chloroform until > 90% of the cyclization product(s) was recovered. The composition was calculated from the ¹H-NMR spectrum of the crude cyclization mixture.

Acknowledgements: Thanks are due to Prof. J.P. Aycard and to Dr. Yu.A. Simonov for helpful discussions. The experimental assistance of Mrs. Elena Heffner is gratefully acknowledged. This work was partly financed by the National Agency for Science, Tehnology and Innovation (Roumania).

REFERENCES

1. Balaban A.T.; Dinculescu A.; Dorofeenko G.N.; Fischer G.W.; Koblik A.V.; Mezheritskii V.V.; Schroth W. *Pyrylium Salts. Syntheses, Reactions and Physical Properties (Advances in Heterocyclic Chemistry, suppl. Vol. 2; Katritzky A.R., Ed.)*; Academic Press: New York, 1982 and references therein.
2. Uncuța C.; Căproiu M.T.; Câmpeanu V.; Petride A.; Dănilă M.G.; Plăveți, M.; Balaban A.T.; *Tetrahedron* 1998, 54, 9747-9764.
3. Van der Plas H.G. *Ring Transformations of Heterocycles*; Academic Press: New York, 1973.
4. Balaban A.T. *Tetrahedron* 1968, 24, 5059-5065.
5. Van Allan J.A.; Chang S.C. *J. Heterocyclic Chem.* 1974, 11, 1065-1070.
6. Afridi A.S.; Katritzky A.R.; Ramsden C.A. *J. Chem. Soc. Perkin I* 1977, 1436-1445.
7. Afridi A.S. *Pak. J. Sci. Ind. Res.* 1981, 24, 185-188; Abdel-Megeed M.F.; Afridi A.S.; Islam I.E. *Proc. Pak. Acad. Sci.* 1990, 27, 55-69.
8. Eliel E.L.; Wilen S.H.; Mander L.N. *Stereochemistry of Organic Compounds*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1994.
9. Bent H.A. *Chem. Rev.* 1968, 587-648.
10. Gawley R.E. *Organic Reactions*, 35, 1-420; John Wiley & Sons, Inc.; 1988.
11. Donaruma L.G.; Heldt W.Z. *Organic Reactions*, 11, 1-156; John Wiley & Sons, Inc.; 1960.
12. Grob C.A.; Schiess P.W. *Angew. Chem.* 1967, 79, 1-14.
13. For a review, see Shusherina N.P.; Dmitrieva N.D.; Luk'yanets E.A.; Levina R.Ya. *Usp. Khim.* 1967, 36, 437-474.
14. Hart H.; Dickinson D.A.; Li W.Y. *Tetrahedron Lett.* 1975, 2253-2256.

15. Bestmann H.J.; Schmid G. *Tetrahedron Lett.* 1984, 25, 1441-1444.
16. Zecher W.; Krohnke F. *Chem. Ber.* 1961, 94, 690-697.
17. Pedersen C.; Harrit N.; Buchardt O. *Acta Chem. Scand.* 1970, 24, 3435-3443.



Annals of West University of Timisoara,

Series Chemistry 9 (1) (2000) 13-18



STEREOCHEMISTRY OF *N,N*-DISUBSTITUTED 2*H*-PYRANIMINIUM SALTS

Cornelia Uncuta¹, Adriana Tudose¹, M.T. Caproiu¹,
Silvia Udrea¹ and Rita Kakou-Yao²

¹ Romanian Academy, Center of Organic Chemistry "C.D. Nenitzescu", Spl.
Independen_ei 202B, 71141, Bucharest, Romania

² University of Provence, Case 542 Avenue Escadrille Normandie Niemen, F-13397,
Marseille, France

SUMMARY

The *N,N*-disubstituted 2*H*-pyraniminium salts **3a-d** were prepared and fully characterized by ¹H- and ¹³C-NMR spectroscopic data. The *E,Z* stereochemical assignment in **3a-d** was performed in solution using NOEDIF experiments and in solid state by X-ray crystallography. The free energy of activation ΔG^\ddagger for isomer interconversion at the coalescence temperature T_c was estimated for compounds **3a**, **3b** and **3c**, using the Eyring equation.

Key words: pyraniminium-aminopyrylium mesomerism, restricted rotation around C,N partial double bond, ¹H-DNMR, X-ray crystallography.

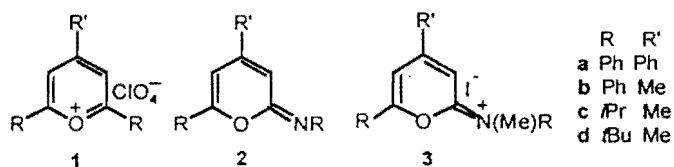
INTRODUCTION

We have recently reported on preparation of pyran 2-imines **2** from pyrylium salts **1** substituted with aryl (or alkyl) groups.[1] Treatment of **2** with methyl iodide gave the 2*H*-pyraniminium iodides **3**.

This paper presents the stereochemical analysis of compounds **3** in both solution and solid state.



A. AUTHOR, B. AUTHOR, C. AUTHOR



EXPERIMENTAL DATA

Instrumentation:

Melting points were recorded on Boetius heating plate, being uncorrected. NMR spectra were recorded with a Varian Gemini 300 BB instrument operating at 300 MHz for ^1H and 75 MHz for ^{13}C . The temperature controller in the DNMR experiments was calibrated against ethyleneglycol, the measurement accuracy being within $\pm 2\text{K}$. The crystallographic X-ray data were obtained on a Kappa CCD diffractometer at 25°C . All diagrams and calculations were performed using maXus (Mac Science, Japan).

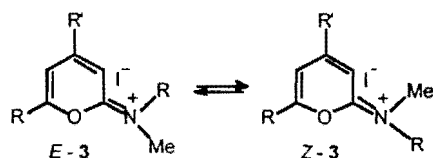
Preparation and isolation of compounds 3a-d:

The 2*H*-pyraniminium iodides **3a-d** have been prepared by heating gently the 2*H*-pyranimines **2a-d** with an excess of methyl iodide. After removing the excess reagent, compounds **3a,b** were isolated as crystals, the others being oils (quantitative yields). The salt **3a** was already described. [1]

N-(4-methyl-6-phenyl-2*H*-pyran-2-ylidene)-*N*-methylbenzenaminium iodide **3b**, yellow crystals, m.p. $207\text{--}210^\circ\text{C}$ (EtOH) Anal. Calcd. For $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{INO}$: C, 56.59; H, 4.50; N, 3.47; I, 31.47. Found: C, 56.82; H, 4.47; N, 3.69; I, 31.25.

RESULTS

In CDCl_3 solution at room temperature, compounds **3a-d** presented two sets of signals of unequal intensities, assigned to *E,Z*-isomers. The stereoisomerism is due to slow rotation (on the NMR time scale) around the exocyclic C,N bond.



Running Title. If necessary it can be written on two lines

The ^1H - and ^{13}C -NMR signals of each stereoisomer were certainly assigned by 2D experiments (COSY, HETCOR and COLOC) and are displayed in Tables I and II, respectively. The stereochemical assignment was performed for each pair of stereoisomers as will be described further.

Table I. Chemical Shifts (δ ppm) and Molar Fractions (x) of E,Z Isomers in the ^1H -NMR Spectra (300 MHz, solv. CDCl_3) of Compounds **3a-d**.

	x	N-Me	N-R	3-H	4-R'	5-H	6-R
3a E	0.80	3.96	7.56 ^a ; 7.71 ^b ; 7.67 ^c	6.70	7.64 ^a ; 7.56 ^b ; 7.64 ^c	7.63	8.04 ^a ; 7.67 ^b ; 7.64 ^c
Z	0.20	3.94	**	**	**	**	**
3b E	0.79	3.90	7.77 ^a ; 7.60 ^b ; 7.55 ^c	6.28	2.36	7.37	8.05 ^a ; 7.54 ^b ; 7.55 ^c
Z	0.21	3.92	7.33 ^a ; 7.35 ^b ; 7.45 ^c	7.76	2.66	7.38	7.54 ^a ; 7.60 ^b ; 7.55 ^c
3c E	0.54	3.24	4.89 ^a ; 1.43 ^c	7.61	2.55	6.53	3.09 ^d ; 1.36 ^e
Z	0.46	3.39	4.74 ^d ; 1.40 ^e	7.37	2.55	6.57	3.09 ^d ; 1.36 ^e
3d E	0.31	3.59	1.64	7.95	2.34	6.37	1.38
Z	0.69	3.59	1.67	7.62	2.58	6.57	1.42

^a o -CH, 2H, d, $J=7$ -8Hz; ^b m -CH, t, $J=7$ -8Hz; ^c p -CH, t, $J=7$ -8Hz; ^d $\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)_2$, 1H, sep, $J=6$ -8Hz; ^e $\text{CH}(\text{C}(\text{H}_3)_2)_2$, 6H, d, $J=6$ -8Hz * signals without letters are singlets **signals overlaped with other aromatic protons

Table II. Chemical Shifts (δ ppm) in the ^{13}C -NMR Spectra (75 MHz, solv. CDCl_3) of (E, Z)- **3a-d**.

	N-	N-R	C-2	C-3	C-4	4-R'	C-5	C-6	6-R
3a E	41.0	139.2 ^a ; 126.0 ^b ; 131.5 ^c ; 131.0 ^d	164.2	103.4	160.2	133.5 ^a ; 127.5 ^b ; 129.9 ^c ; 133.4 ^d	106.2	161.7	128.6 ^a ; 126.6 ^b ; 129.9 ^c ; 133.7 ^d
Z	41.4	**	**	**	**	**	**	**	**
3b E	41.9	139.7 ^a ; 126.8 ^b ; 131.1 ^c ; 130.4 ^d	163.9	107.7	162.1	23.4	109.9	160.0	129.1 ^a ; 127.2 ^b ; 129.5 ^c ; 132.6 ^d
Z	42.6	140.0 ^a ; 126.1 ^b ; 129.5 ^c ; 129.9 ^d	162.7	108.1	164.6	23.6	109.6	159.6	128.3 ^a ; 125.7 ^b ; 130.6 ^c ; 132.6 ^d
3c E	30.1	51.7 ^a ; 19.7 ^{b*}	162.5	107.1	161.9	23.2	108.9	169.5	32.5 ^a ; 20.2 ^{b*}
Z	32.2	50.2 ^a ; 19.9 ^{b*}	162.4	107.7	162.5	23.3	109.1	169.3	32.5 ^a ; 20.1 ^{b*}
3d E	37.0	56.3 ^c ; 28.7 ^f	164.2	109.4	157.6	22.4	107.5	170.2	36.0 ^c ; 28.0 ^f
Z	37.0	62.1 ^c ; 28.7 ^f	164.6	110.0	161.6	23.2	108.5	172.0	36.3 ^c ; 28.3 ^f

^a C_q ; ^b o -CH; ^c m -CH; ^d p -CH; ^e $\text{C}(\text{CH}_3)_2$; ^f $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; ^g $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; ^h $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

* signals which may be interchanged ** these signals of the minor isomer could not be observed under normal acquisition parameters because of poor solubility of compound **3a** in CDCl_3 .

In solid state, stereochemistry of compound **3a** is E (Figure 1; all atoms were numbered except hydrogen atoms). Table III lists significant bond lengths, bond angles and torsion angles. The bond lengths of the pyranic ring in **3a** are intermediate between single and double bonds, denoting aromatic conjugation. The heterocycle is close to planarity,



A. AUTHOR, B. AUTHOR, C. AUTHOR

torsion angles up to only 7 dgs being observed. On the other hand, the C,N bond is longer than a standard C,N double bond (1.334 Å, compared to 1.269 Å in benzylidenanilines [2]). The aromatic rings in 4- and 6-positions are slightly deviated from the plane of the heterocycle (by 14.9 and 3.2 dgs), whereas the N-phenyl substituent is strongly deviated (by 75 deg) from it.

Previous crystallographic data for the complex 3a-chloroform [3] and for salt 3b [4] indicated also *E*-configuration.

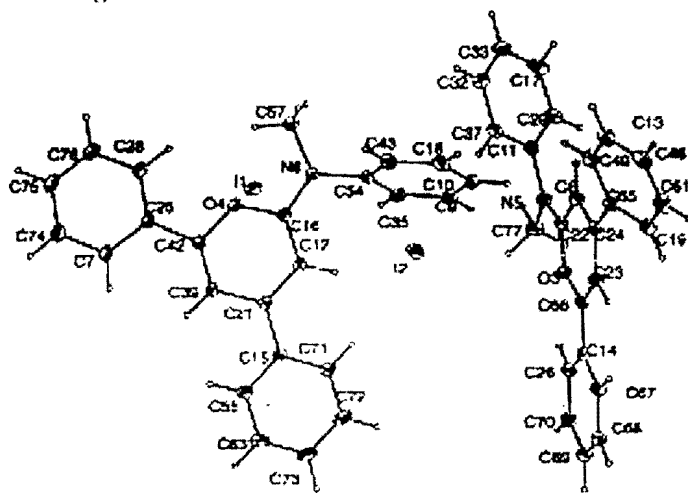


Figure 1. The ORTEP representation of the crystallographic structure of *E*-3a.

Table III. Bond Lengths (Å), Bond Angles and Torsion Angles (deg) in *E*-3a.

Bond Length (Å)		Bond Angles (deg)		Torsion Angles (deg)	
O(4)-C(16)	1.338	C(42)-O(4)-C(16)	121.0	O(4)-C(16)-C(12)-C(21)	-1.8
C(16)-C(12)	1.403	O(4)-C(16)-C(12)	119.8	C(16)-C(12)-C(21)-C(39)	-4.3
C(12)-C(21)	1.364	C(16)-C(12)-C(21)	120.1	C(12)-C(21)-C(39)-C(42)	5.1
C(21)-C(39)	1.439	C(12)-C(21)-C(39)	117.5	C(42)-O(4)-C(16)-C(12)	7.5
C(39)-C(42)	1.329	C(21)-C(39)-C(42)	120.3	C(57)-N(8)-C(16)-O(4)	6.4
C(42)-O(4)	1.365	C(25)-C(42)-O(4)	110.8	C(54)-N(8)-C(16)-C(12)	-6.1
C(42)-C(25)	1.469	O(4)-C(16)-N(8)	112.7	C(35)-C(54)-N(8)-C(16)	75.3
C(16)-N(8)	1.316	C(57)-N(8)-C(54)	116.7	C(12)-C(21)-C(15)-C(71)	14.9
N(8)-C(57)	1.463	C(16)-N(8)-C(54)	120.6	C(39)-C(42)-C(25)-C(28)	176.8
N(8)-C(54)	1.461	C(12)-C(21)-C(15)	122.6	C(28)-C(25)-C(42)-O(4)	-3.0

Running Title. If necessary it can be written on two lines



The spectroscopic data in Table I and II indicated that equilibrium of *E,Z*-stereoisomers was established in CDCl_3 solution of compounds **3a**, **3b**. The major isomer (0.79 molar fraction) of compound **3b** was assigned *E*-geometry based on the following: the 3-H atom is strongly shielded by the N-phenyl group, non-coplanar with the pyranic ring, appearing at higher field than in *Z*-configuration (δ 6.28 compared to 7.76). In compound **3a**, only the 3-H signal belonging to the major stereoisomer (δ 6.70) could be observed, the 3-H signal of the minor stereoisomer being obscured by other aromatic protons. Since this chemical shift value is close to that of 3-H in *E*-**3b**, the major stereoisomer of **3a** was also assigned *E*-geometry.

The configuration of stereoisomers in compound **3c** was established in solution by NOEDIF experiments. For the slightly disfavoured isomer (0.46 molar fraction), *Z*-configuration was found: on irradiating the 3-H atom (at 7.37 ppm), the signals of 4-Me protons (at 2.55 ppm) and N⁺-Me protons (at 3.39 ppm) appeared in the differential spectrum. Irradiation of N⁺-Me group gave in the differential spectrum only the 3-H signal at 7.37 ppm, confirming the above result. The stereochemical assignment of compound **3d** was performed by comparing its ¹H- and ¹³C-NMR spectra with those of compound **3c**.

An interesting solvent effect was noted for pyraniminium salts **3**. Table IV presents the stereomeric composition and the ¹H-NMR chemical shifts of the salts **3c** and **3d** in the spectra recorded in CDCl_3 and DMSO-d_6 . An independent proof was get for the major isomer **3d** in DMSO-d_6 : on irradiation of 3-H signal (δ 7.25) in the differential spectrum appeared the 4-Me (δ 2.41) and the N-Me (δ 3.31) signals, indicating *Z*-configuration.

Table IV. Chemical Shifts in ¹H-NMR Spectra of *E,Z*-**3d** in CDCl_3 and DMSO-d_6 .

		Solv.	Mol. fr.	N-Me	N-R	3-H	4-Me	5-H	6-R
3c	<i>E</i>	CDCl_3	0.54	3.24	4.89; 1.43	7.61	2.55	6.53	3.09; 1.36
	<i>Z</i>		0.46	3.39	4.74; 1.40	7.37	2.55	6.57	3.09; 1.36
	<i>E</i>	DMSO-d_6	0.55	3.12	4.65; 1.28	7.35	2.36	6.75	3.03; 1.26
	<i>Z</i>		0.45	3.15	4.54; 1.27	7.12	2.37	6.78	3.02; 1.26
3d	<i>E</i>	CDCl_3	0.31	3.59	1.64	7.95	2.34	6.37	1.38
	<i>Z</i>		0.69	3.59	1.67	7.62	2.58	6.57	1.42
	<i>E</i>	DMSO-d_6	0.30	3.31	1.48	6.69	2.33	6.80	1.33
	<i>Z</i>		0.70	3.31	1.57	7.25	2.41	6.90	1.35



A. AUTHOR, B. AUTHOR, C. AUTHOR

According to the data in Table IV, the stereoisomer population is independent on the nature of the solvent. However, significant differences appeared in chemical shifts values of the 3-H atom. In **3d**, this signal is upfield shifted by 1.26 ppm in *E* isomer and by 0.37 ppm in *Z*-isomer in DMSO- d_6 compared to $CDCl_3$. The same effect was observed for salt **3c**, but the increments were smaller (0.26 ppm in *E*-isomer and 0.25 ppm for *Z*-isomer). On the other hand, the 5-H signal is downfield shifted in both *E,Z* isomers by approx. 0.4 ppm in **3d** and by 0.2 ppm in **3c** when passing from $CDCl_3$ to DMSO- d_6 .

The free energy of activation for *E, Z*-isomerization of methiodides **3** was determined by DNMR (1H) at the coalescence temperature ($\Delta G_{T_c}^\ddagger$). The rate constants *k* were evaluated from equations for unequally populated doublets and the ΔG^\ddagger values were calculated from Eyring equation, assuming a value of unity for the transmission coefficient *K*. [5] Table V presents the rate constants and ΔG^\ddagger values indicating also the spectral parameters of the signals monitored for coalescence.

The nature of 4-R' substituent has no effect on the isomerization barrier, the ΔG^\ddagger values being the same, within experimental errors, for the salts **3a** and **3b**. Significant effect was observed on replacing phenyl by isopropyl on nitrogen, namely increase of the barrier by approx. 8 kJ·mol $^{-1}$ (it should be noted that the solvent effect is also included).

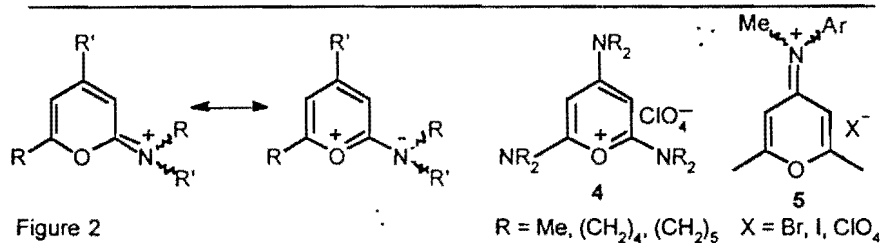
Table V. Rate Constants *k* and ΔG^\ddagger Values for *E,Z* Isomerization of Methiodides **3**.

Solv.	<i>pE</i>	5-H					N-Me					
		Δf , Hz	T_c , K	$k_{E,Z}$, s $^{-1}$	ΔG^\ddagger , kJ·mol $^{-1}$		Δf , Hz	T_c , K	$k_{E,Z}$, s $^{-1}$	ΔG^\ddagger , kJ·mol $^{-1}$		
					<i>E-Z</i>	<i>Z-E</i>				<i>E-Z</i>	<i>Z-E</i>	
3a	$CDCl_3$	0.80						39	328	20.3	72.4±0.7	68.6±0.5
3b	$CDCl_3$	0.79						12.7	313	7.0	71.7±0.7	68.3±0.5
3c	DMSO- d_6	9.4	346	15.9	77.0±0.6	76.7±0.6		7.9	343	13.4	77.0±0.6	76.5±0.6

DISCUSSION

The discussion of *E,Z* stereoisomerism of salts **3** starts from the dual iminium-pyrylium character of these compounds. Due to its electron-releasing properties, the aryl, alkyl (or dialkyl) amino group presents mesomerism with the heteroaromatic ring. The partial double bond character of the exocyclic C,N bond accounts for lowering the stereoisomer interconversion barrier towards the NMR time scale domain. This behavior has already been described for a large number of pyrylium salts substituted in a and/or ? positions by dialkylamino groups such as **4** [6] or in 4*H*-pyraniminium salts **5** [7].

Running Title. If necessary it can be written on two lines



The novelty in the present study is the fact that *E,Z* interconversion occurs between diastereomeric species, whereas in all previous studies mentioned above the dynamic process was topomerization (exchange between degenerate stereoisomers).

The kinetic measurements in salts **3** (Table V) are in agreement with a rotational mechanism for *E,Z* isomer interconversion, through an intermediate (or transition state) with pronounced pyrylium character. This accounts for significantly smaller ΔG^\ddagger values found for *N*-phenyl substituted salts **3a**, **3b** than for the alkyl substituted salt **3c**. An efficient conjugation of the nitrogen lone pair electrons and the phenyl substituent may occur in the transition state (but not in the ground state, in which the phenyl and the heterocycle are not coplanar), lowering thereby the barrier. The ΔG_{Z-E}^\ddagger value found for salt **3c** (76.5 kJ·mol⁻¹) excellently agrees with ΔG^\ddagger of 77.7 kJ·mol⁻¹ found for 2-dimethylamino-4,6-dimethylpyrylium hexafluoroantimonate in nitromethane. [8]

For explaining the solvent effect presented in Table IV, the iminium-pyrylium mesomerism may be also invoked. The more polar solvent seems to increase the pyrylium-like character of the salts **3**, leading to higher electron density on nitrogen and consequently to the upfield shift of the 3-H signals observed experimentally.

Finally, the variation in stereoisomer population with the nature of R, R' substituents is to be discussed. According to the data in Table I, *E*-configuration prevails in salts **3a**, **3b**, whereas in salt **3d** the prevailing configuration is *Z*. The *E,Z* stereoisomers of salt **3c** are almost equally populated. These results may be rationalized by assuming that the major factor influencing the geometry is the steric interference between nitrogen substituents and the 3-H atom in the pyranic ring. The configuration with the substituent R larger than Me in opposite position to 3-H should be favoured. This is indeed the case, since *Z* configuration prevails for bulky *t*Bu substituent whereas *E* configuration is favoured for R = Ph. Tilting of the aromatic ring may efficiently release



A. AUTHOR, B. AUTHOR, C. AUTHOR

the steric strain, as clearly seen in the solid state (Figure 1) and as indicated the shielding of the 3-H atom in *E*-3b (Table I). The almost equally populated *E,Z*-isomers in salt 3c suggest that the steric size of *i*Pr is similar to that of Me. This is not surprising, the versatility of the *i*Pr group from a steric point of view (Janus-like group) being well known. [9]

CONCLUSIONS

The present study enlarges the data base on restricted rotations about exocyclic partial C,N double bonds in heteroaromatic six-membered rings, in agreement with pyraniminium-aminopyrylium mesomerism. The results of the stereochemical analysis in solution as well as in solid state indicated pyrylium-like character for compounds 3.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was partly financed by the National Agency for Science, Tehnology and Innovation.

REFERENCES

1. Uncuta C., Tudose A., Caproiu M.T., Plaveti M., Kakou-Yao R., *Tetrahedron*, **55** (1999) 15011.
2. Bryan R.F., Forcier P., Miller R.W., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1978**, 368.
3. Kakou-Yao R., Uncuta C., Aycard J.P., *Z. Kristallogr. NCS*, **215** (2000) 565.
4. Kakou-Yao R., Uncuta C., Aycard J.P., *Z. Kristallogr. NCS*, **215** (2000) 563.
5. Sandstrom J., *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London, 1982.
6. For a review see Schroth W., *Rev. Roum. Chim.*, **34** (1989) 271.
7. Sammes M.P., *J.C.S. Perkin II*, **1981** 1501, and previous parts in the series.
8. Chenon M.Th., Sib S., Simalty M., *Org. Magn. Res.*, **12** (1979) 71.
9. Metzger J.V., Chanon M.C., Roussel C.M., in *Reviews on Heteroatom Chemistry*, (Oae S., Ed), MYU, Tokyo, **15**, 1996, p. 161; *ibid.* **16**, 1997, p. 1.

Annexe IV-3 : Isobenzofuran-3-one

Crystal structure of 3-(1'-nitropropyl)isobenzofuran-1(3H)-one, $C_{11}H_{11}NO_4$ R. Kakou-Yao^I, A. Saba^{II}, N. Ebby^I, M. Pierrot^{III} and J. P. Aycard^{*IV}^I Université de Cocody, Laboratoire de Cristallographie et de Physique Moléculaire, UFR SSMT, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire^{II} Université de Ouagadougou, Laboratoire de Chimie Organique, Structure et Réactivité, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso^{III} LBS-UMR 6517, Centre Scientifique Saint-Jérôme, F-13397 Marseille, Cedex 20, France^{IV} Université de Provence, Laboratoire de Spectrométrie et Dynamique Moléculaire, Case 542 Avenue Escadrille Normandie Niemen, F-13397 Marseille Cedex 20, France

Received March 3, 1999, CCDC-No. 1267/140

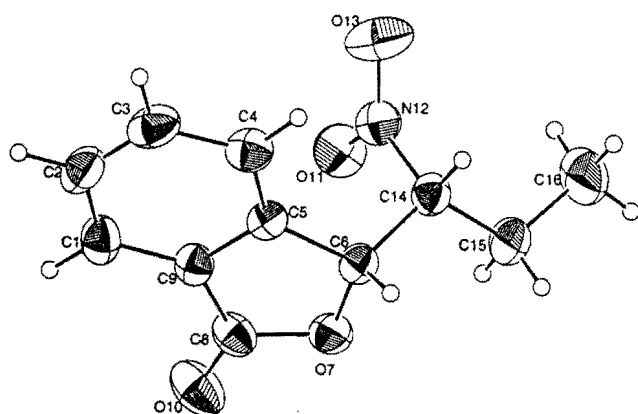


Table 1. Data collection and handling.

Crystal:	colourless prism, size 0.35 × 0.45 × 0.55 mm
Wavelength:	Mo K_{α} radiation (0.71073 Å)
μ :	1.02 cm ⁻¹
Diffractometer, scan mode:	Nonius Kappa CCD, φ
$2\theta_{\max}$:	50.9°
$N(hkl)_{\text{measured}}, N(hkl)_{\text{unique}}$:	2106, 2027
Criterion for $I_{\text{obs}}, N(hkl)_{\text{gt}}$:	$I_{\text{obs}} > 3 \sigma(I_{\text{obs}})$, 1610
$N(\text{param})_{\text{refined}}$:	145
Programs:	MULTAN [2], maXus [3], ORTEPII [4]

Table 2. Atomic coordinates and displacement parameters (in Å²).

Atom	Site	x	y	z	U_{iso}
H(6)	4e	0.07243	0.24014	-0.02783	0.05
H(14)	4e	0.30583	0.31607	-0.00169	0.05
H(1)	4e	0.11297	-0.09673	0.25266	0.05
H(4)	4e	0.30961	0.07239	-0.07228	0.05
H(15A)	4e	0.13755	0.45420	0.03367	0.05
H(15B)	4e	0.19025	0.43040	0.17917	0.05
H(3)	4e	0.34885	-0.11904	-0.02120	0.05
H(2)	4e	0.25208	-0.20212	0.13777	0.05
H(16A)	4e	0.30687	0.58943	0.12911	0.05
H(16B)	4e	0.37857	0.51933	0.03451	0.05
H(16C)	4e	0.43127	0.49553	0.18001	0.05

Abstract

$C_{11}H_{11}NO_4$, monoclinic, $P12_1/c1$ (No. 14), $a = 8.861(1)$ Å, $b = 11.794(1)$ Å, $c = 10.891(1)$ Å, $\beta = 103.682(1)$ Å, $V = 1105.9$ Å³, $Z = 4$, $R_{\text{gt}}(F) = 0.089$, $wR(F) = 0.171$, $T = 298$ K.

Source of material

The compound was synthesized according to the Hauser procedure [1]. The crystallization was done from CH_2Cl_2 .

Discussion

The structure was determined to identify the diastereoisomer presence in the crystal. We observe the dl (*RS/SR*) ones. The atoms of the ring moiety are coplanar. The packing shows intramolecular ($H6-O7 = 1.999(1)$ Å) and intermolecular hydrogen bonds ($H6-O10 = 2.4268$ Å, $H3-O13 = 2.530(1)$ Å).

Table 3. Atomic coordinates and displacement parameters (in Å²).

Atom	Site	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C(5)	4e	0.1842(1)	0.10262(8)	0.06252(8)	0.0499(5)	0.0498(5)	0.0514(4)	-0.0003(3)	0.0040(3)	-0.0087(3)
C(6)	4e	0.1361(1)	0.22444(8)	0.05477(8)	0.0567(5)	0.0514(5)	0.0556(5)	0.0023(4)	0.0107(4)	-0.0014(3)
O(7)	4e	0.04958(8)	0.23718(6)	0.14981(8)	0.0631(5)	0.0537(4)	0.0938(5)	0.0003(3)	0.0287(4)	-0.0128(3)
N(12)	4e	0.3997(1)	0.27009(7)	0.18078(9)	0.0649(6)	0.0580(5)	0.0742(6)	-0.0033(4)	0.0118(4)	-0.0166(4)
C(14)	4e	0.2681(1)	0.31077(8)	0.07381(9)	0.0655(6)	0.0504(5)	0.0628(5)	0.0021(4)	0.0176(4)	-0.0006(4)
O(10)	4e	-0.0221(1)	0.13178(8)	0.29641(9)	0.1092(7)	0.0961(7)	0.0904(6)	-0.0310(5)	0.0554(5)	-0.0263(4)
C(1)	4e	0.1515(1)	-0.06133(9)	0.1868(1)	0.0774(7)	0.0556(6)	0.0731(6)	-0.0088(5)	0.0047(5)	0.0033(4)
C(9)	4e	0.1266(1)	0.05220(8)	0.15631(8)	0.0583(5)	0.0503(5)	0.0552(5)	-0.0052(4)	0.0075(4)	-0.0044(3)

* Correspondence author (e-mail: aycard@piimsdm3.univ-mrs.fr)

Table 3. Continued.

Atom	Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
C(8)	4e	0.0443(1)	0.13747(9)	0.21218(9)	0.0674(6)	0.0652(6)	0.0631(6)	-0.0143(5)	0.0234(4)	-0.0111(4)
C(4)	4e	0.2677(1)	0.0408(1)	-0.0062(1)	0.0684(6)	0.0684(7)	0.0711(6)	0.0012(5)	0.0218(5)	-0.0163(5)
O(11)	4e	0.3801(1)	0.26458(8)	0.28545(8)	0.0922(7)	0.1052(7)	0.0693(5)	-0.0032(5)	0.0109(4)	0.0025(4)
C(15)	4e	0.2222(1)	0.42980(9)	0.1009(1)	0.0842(8)	0.0489(6)	0.0990(8)	0.0063(5)	0.0303(6)	-0.0028(5)
O(13)	4e	0.5218(1)	0.2455(1)	0.1536(1)	0.0689(6)	0.1313(9)	0.1254(8)	0.0214(5)	0.0140(5)	-0.0393(6)
C(3)	4e	0.2905(1)	-0.0743(1)	0.0250(1)	0.0650(7)	0.0667(7)	0.115(1)	0.0089(5)	0.0136(6)	-0.0293(7)
C(2)	4e	0.2349(1)	-0.1230(1)	0.1190(1)	0.0685(7)	0.0520(6)	0.117(1)	0.0061(5)	-0.0058(7)	-0.0025(6)
C(16)	4e	0.3452(2)	0.5163(1)	0.1121(2)	0.129(1)	0.0551(8)	0.181(2)	-0.0095(8)	0.074(1)	-0.0169(8)

References

1. Hauser, F. M.; Baghdanon, V. M.: A new procedure for regioselective syntheses of benzopyran-1-ones. *J. Org. Chem.* **53** (1988) 4676-4681.
2. Main, P.; Fiske, S. J.; Hull, S. E.; Lessinger, L.; Germain, G.; Declercq, J. P.; Woolfson, M. M.: MULTAN 11/82. A system of Computer Programs for the automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. Univs. of York, England and Louvain, Belgium 1982. Nonius. Kappa CCD Reference Manual. Nonius B.V., P.O. Box 811, 2600 Av, Delft, The Netherlands 1988.
3. Mackay, S.; Gilmore, C. J.; Edwards, C.; Tremayne, M.; Stewart, N.; Shankland, K.: University of Glasgow, Scotland, UK, Nonius BV, Delft, The Netherlands and MacScience Co. Ltd., Yokohama, Japan 1988.
4. Johnson, C. K.: ORTEPII. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA 1976.

RESUME

La radiocristallographie est devenue une technique d'investigation irremplaçable en physique du solide, en chimie, en minéralogie, en sciences des matériaux et en biologie. Nous l'avons utilisée à la résolution des différents problèmes structuraux dans des molécules organiques :

-Tout d'abord à l'analyse de l'adaptation des molécules aux fortes contraintes issues d'interactions intra et intermoléculaires. Ainsi, l'étude de la 2,2,5,5-tétraméthylhexan-3,4dione monohydrazone, fortement contrainte par des groupements tertio-butyles a montré l'existence de formes non conjuguées.

-L'étude de deux composés cyclohexéniques 4,5 di-substitués par deux groupements encombrants a permis de déterminer la conformation demi-chaise du cycle et les positions relatives des deux substituants.

-Enfin, une étude de la conformation de substituants isopropyles et méthyles vicinaux portés par un cycle pyridinium a montré l'état d'engrenage de ces substituants et d'explicitier les valeurs de leurs barrières de rotation.

-D'autre part, nous avons étudié une série de 4-R-isochroman 1,3 diones substituées. Pour identifier le tautomère présent à l'état solide.

-Nous nous sommes consacrés enfin, à la détermination de trois séries de molécules organiques (benzoïnes, dérivés de sels de pyriliums, et isobenzofuran-3-one) dont la stéréochimie ne pouvait être déterminée aisément par d'autres méthodes spectroscopiques.

Les mots clés: Diffraction des Rayons X, contraintes moléculaires, monohydrazone, cyclohexéniques 4,5 di-substitués, pyridinium, 4-R-isochroman 1,3 diones, tautomérie, benzoïnes, pyriliums, isobenzofuran-3-one.

ABSTRACT

The radiocystallography became a technique of irreplaceable investigation in physical appearance of the solid, in chemistry, in mineralogy, in sciences of materials and in biology. We used it in the resolution of the various structural problems in the organic molecules :

-Firstly to analyse the adaptation of molecules to the strong constraints stemming from interactions intra and intermolecular. So, the study of the monohydrazone the 2,2,5,5-tétraméthylhexan-3,4dione, strongly forced by tertio-butyles groupings shows the existence of no combined forms.

-The study of two compounds cyclohexéniques 4,5 di-substituted by two cumbersome groupings allowed to determine the conformation half-chair of the cycle and the relative positions of both substituants.

-Finally, a study of the conformation of substituants isopropyles and methyl vicinaux carried by a pyridinium cycle shows the state of gearing of these substituants and to clarify the values of their barriers of rotation.

-On the other hand, we studied a series of 4-R-isochroman 1,3 substituted diones. To identify the present tautomer in the solid state.

-We dedicated ourselves finally, in the determination of three series organic molecules (benzoïnes, salts of pyriliums, isobenzofuran-3-one) the stéréochimie of which could not be easily determined by of the others one spectroscopiques methods.

Key words: X-rays diffraction, molecular constraints, monohydrazone, cyclohexéniques 4,5 di - substituted, pyridinium, 4-R-isochroman 1,3 diones, tautomérie, benzoïnes, pyriliums, isobenzofuran-3-one.