

Diméthyl- $\beta\beta'$ Cinnamaldazine

PAR GENEVIÈVE LÉPICARD, JEAN BERTHOU, JEAN DELETTRE, ANDRÉ LAURENT ET JEAN-PAUL MORNON

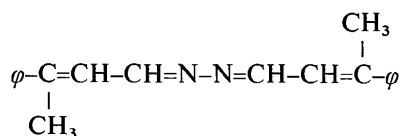
Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au C.N.R.S., Université Paris VI, Tour 16, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 20 décembre 1972, accepté le 24 janvier 1973)

Abstract. Monoclinic, $P2_1/a$, $a = 34,37(1)$, $b = 7,420(5)$, $c = 6,615(3)$ Å, $\beta = 94^\circ 2(0^\circ 1)$, $C_{20}N_2H_{20}$, $M = 288$, $Z = 4$, $D_x = 1,13$ g cm $^{-3}$. The molecule has an all-*trans* structure; it is neither planar nor centrosymmetric. The chain system is very weakly conjugated.

Introduction. L'étude de la structure de la diméthyl- $\beta\beta'$ cinnamaldazine fait suite à celles de diverses aldazines et cétazines dont les structures cristallines ont déjà été déterminées (Berthou, Elguero, Jacquier, Marzin & Rérat, 1967; Berthou, Marzin, Rérat & Uezu, 1970*a*, *b*). En effet, les propriétés spectrales de ces dérivés sont particulières et il subsistait des ambiguïtés concernant la géométrie des liaisons éthyléniques (Elguero, Jacquier & Marzin, 1967, 1969). Elguero & Marzin ont réalisé la synthèse de ces produits et les ont cristallisés.

Partie expérimentale et détermination de la structure. Le composé, de formule développée:



donne des cristaux en forme de plaquettes allongées. L'enregistrement des intensités a été effectué sur dif-

fractomètre 'Siemens A.E.D.', en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. Après correction de Lorentz et de polarisation, 1740 mesures ont été retenues pour la suite du travail. L'examen de l'enregistrement montre qu'il existe les pseudo extinctions suivantes en plus des extinctions systématiques du groupe:

$$\begin{array}{l} l = 2n + 1 \text{ pour la strate } h0l \\ k = 2n + 1 \text{ pour la strate } hk0 \end{array}$$

Une tentative antérieure de détermination de cette structure, par addition symbolique non programmée n'avait pas permis de reconnaître la molécule en sa bonne position et n'avait pu alors conduire à un résultat positif. Les résultats obtenus semblaient confirmer l'hypothèse de deux molécules indépendantes centrées sur les centres d'inversion de la maille. L'utilisation de la méthode 'multisolutions', à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971), à partir de 289 facteurs de structure normalisés de modules supérieurs à 1,5, a conduit à la solution pour la séquence de phases la plus probable (ABSFOM = 1,16). Les 22 atomes indépendants sont bien résolus; les pics parasites sont faibles. La molécule occupe une position générale dans la maille. Plusieurs cycles d'affinement par moindres carrés (programme *SAPHYR*, modification de *ORFLS* de Busing & Lévy) des paramètres atomiques de position et d'agitation thermique ainsi

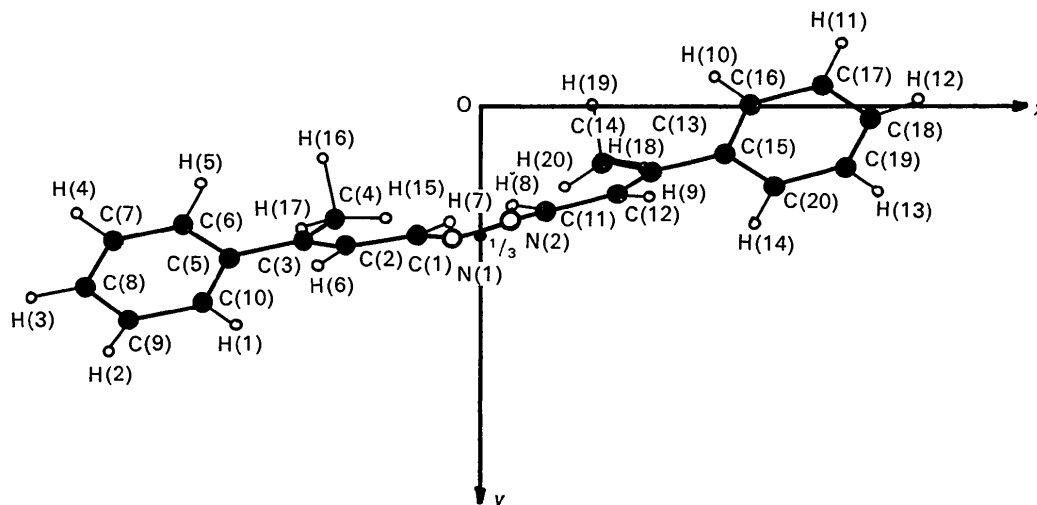


Fig. 1. Numérotation des atomes.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique

	$x (\times 10^3)$	$y (\times 10^4)$	$z (\times 10^4)$	β_{11} ($\times 10^5$)	β_{22} ($\times 10^4$)	β_{33} ($\times 10^4$)	β_{12} ($\times 10^5$)	β_{13} ($\times 10^5$)	β_{23} ($\times 10^4$)
C(1)	-3582 (13)	3285 (6)	4070 (7)	99 (5)	209 (10)	320 (15)	-38 (17)	55 (19)	4 (9)
C(2)	-7644 (13)	3626 (6)	4072 (7)	96 (4)	195 (9)	285 (15)	-50 (17)	36 (19)	2 (9)
C(3)	-9881 (13)	3440 (6)	5690 (7)	106 (4)	142 (8)	260 (14)	-55 (15)	42 (19)	3 (8)
C(4)	-8098 (15)	2795 (9)	7732 (8)	123 (6)	375 (16)	318 (16)	22 (24)	49 (22)	106 (12)
C(5)	-13985 (12)	3857 (5)	5505 (7)	101 (4)	133 (8)	243 (13)	-40 (14)	99 (18)	21 (8)
C(6)	-16650 (14)	3025 (6)	6734 (7)	117 (5)	174 (8)	290 (14)	-16 (17)	162 (20)	14 (9)
C(7)	-20532 (14)	3428 (7)	6526 (8)	117 (5)	230 (10)	331 (15)	-44 (19)	229 (21)	-7 (10)
C(8)	-22053 (14)	4645 (7)	5139 (8)	104 (5)	243 (11)	336 (16)	42 (19)	112 (21)	-23 (10)
C(9)	-19437 (15)	5488 (7)	3931 (8)	121 (5)	235 (10)	341 (16)	55 (19)	98 (22)	48 (10)
C(10)	-15593 (14)	5099 (6)	4109 (7)	108 (5)	206 (9)	296 (13)	-7 (17)	144 (19)	57 (9)
C(11)	3569 (14)	2699 (7)	974 (8)	111 (5)	231 (11)	309 (15)	16 (19)	65 (20)	8 (10)
C(12)	7594 (14)	2272 (7)	941 (8)	103 (5)	220 (10)	290 (15)	23 (18)	57 (20)	20 (10)
C(13)	9449 (13)	1698 (6)	-702 (7)	115 (5)	142 (8)	249 (14)	-24 (16)	69 (19)	14 (8)
C(14)	7177 (16)	1472 (8)	-2734 (8)	127 (6)	304 (14)	321 (16)	0 (24)	-20 (23)	-45 (12)
C(15)	13532 (13)	1248 (5)	-509 (7)	107 (4)	133 (8)	217 (12)	-29 (15)	108 (18)	25 (7)
C(16)	15072 (15)	-48 (6)	-1771 (7)	131 (5)	188 (9)	276 (14)	-28 (18)	155 (21)	-24 (9)
C(17)	18959 (15)	-506 (6)	-1571 (8)	139 (6)	209 (10)	334 (17)	43 (19)	251 (24)	-15 (10)
C(18)	21529 (14)	300 (7)	-163 (8)	116 (5)	219 (10)	318 (15)	25 (18)	165 (22)	51 (10)
C(19)	20049 (14)	1606 (7)	1080 (8)	117 (5)	219 (10)	303 (15)	-20 (18)	83 (21)	9 (10)
C(20)	16182 (13)	2056 (6)	902 (7)	112 (5)	169 (9)	269 (13)	12 (16)	92 (18)	-23 (8)
N(1)	-1914 (11)	3368 (6)	2405 (6)	96 (4)	313 (10)	312 (13)	15 (16)	96 (17)	13 (9)
N(2)	2040 (11)	2975 (6)	2662 (6)	100 (4)	310 (11)	330 (13)	41 (17)	98 (17)	10 (9)

Tableau 1 (suite)

	$x (\times 10^4)$	$y (\times 10^3)$	$z (\times 10^3)$	B (\AA^2)
H(1) [C(10)]	-1357 (14)	568 (7)	329 (7)	3,9 (1,2)
H(2) [C(9)]	-2075 (14)	636 (7)	305 (7)	6,1 (1,2)
H(3) [C(8)]	-2495 (15)	491 (8)	481 (8)	1,2* (1,2)
H(4) [C(7)]	-2251 (14)	277 (7)	730 (7)	4,7 (1,2)
H(5) [C(6)]	-1547 (14)	201 (7)	769 (7)	4,3 (1,2)
H(6) [C(2)]	-915 (14)	412 (7)	286 (7)	3,4 (1,2)
H(7) [C(1)]	-185 (13)	302 (7)	536 (7)	3,9 (1,2)
H(8) [C(11)]	170 (14)	265 (7)	-23 (7)	3,3 (1,2)
H(9) [C(12)]	931 (15)	235 (7)	222 (7)	3,2 (1,2)
H(10) [C(16)]	1319 (14)	-73 (7)	-286 (7)	5,9 (1,2)
H(11) [C(17)]	2007 (14)	-155 (7)	-232 (7)	5,1 (1,2)
H(12) [C(18)]	2436 (15)	-10 (7)	15 (8)	1,2* (1,2)
H(13) [C(19)]	2208 (14)	224 (7)	222 (7)	5,1 (1,2)
H(14) [C(20)]	1520 (13)	309 (7)	171 (7)	3,1 (1,1)
H(15) [C(4)]	-522 (16)	292 (8)	796 (8)	4,3 (1,4)
H(16) [C(4)]	-870 (16)	133 (8)	804 (8)	9,8 (1,4)
H(17) [C(4)]	-1010 (16)	317 (8)	846 (8)	9,9 (1,4)
H(18) [C(14)]	918 (16)	169 (8)	-343 (8)	10,5 (1,4)
H(19) [C(14)]	630 (16)	-4 (8)	-314 (8)	10,3 (1,4)
H(20) [C(14)]	455 (16)	211 (8)	-290 (8)	6,3 (1,4)

* Cette agitation thermique anormalement faible pourrait s'expliquer par la présence d'un résidu dû à certaines lacunes dans l'enregistrement de la sphère réciproque.

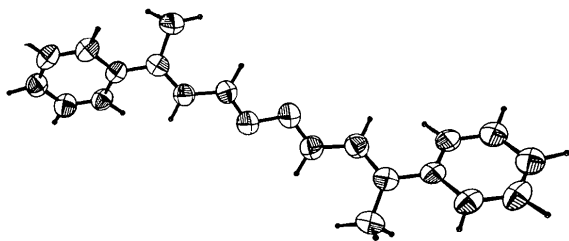


Fig. 2. Structure moléculaire de la diméthyl-ββ' cinnamaldehyde avec représentation de l'agitation thermique.

que la localisation des atomes d'hydrogène (sur séries différence) ont permis d'abaisser l'indice de fiabilité R à 6,9% sans pondération pour les 1740 intensités. Une première différence a permis la visualisation de 14 atomes d'hydrogène; une seconde, effectuée après affinements tenant compte de la contribution de ces nouveaux atomes, a fait apparaître les 6 atomes d'hydrogène des groupes méthyle.

Tableau 2. Distance et angles interatomiques

(a) Distances intramoléculaires (\AA). Déviation standard moyenne 0,02 \AA .

N(1)—N(2)	1,39	N(2)—C(11)	1,29
N(1)—C(1)	1,28	C(11)—C(12)	1,42
C(1)—C(2)	1,42	C(12)—C(13)	1,37
C(2)—C(3)	1,37	C(13)—C(14)	1,51
C(3)—C(4)	1,52	C(13)—C(15)	1,44
C(3)—C(5)	1,44	C(15)—C(16)	1,40
C(5)—C(6)	1,41	C(16)—C(17)	1,38
C(6)—C(7)	1,36	C(17)—C(18)	1,37
C(7)—C(8)	1,36	C(18)—C(19)	1,39
C(8)—C(9)	1,39	C(19)—C(20)	1,37
C(9)—C(10)	1,35	C(20)—C(15)	1,39
C(10)—C(5)	1,39		

(b) Angles de valence (degrés). Déviation standard moyenne 1°.

N(2)—N(1)—C(1)	112	N(1)—N(2)—C(11)	113
N(1)—C(1)—C(2)	120	N(2)—C(11)—C(12)	121
C(2)—C(3)—C(4)	121	C(12)—C(13)—C(14)	120
C(2)—C(3)—C(5)	121	C(12)—C(13)—C(15)	121
C(4)—C(3)—C(5)	118	C(14)—C(13)—C(15)	119
C(3)—C(5)—C(6)	122	C(13)—C(15)—C(20)	121
C(3)—C(5)—C(10)	123	C(13)—C(15)—C(16)	123
C(6)—C(5)—C(10)	115	C(16)—C(15)—C(16)	116
C(5)—C(6)—C(7)	121	C(15)—C(16)—C(17)	121
C(6)—C(7)—C(8)	122	C(16)—C(17)—C(18)	122
C(7)—C(8)—C(9)	117	C(17)—C(18)—C(19)	117
C(8)—C(9)—C(10)	121	C(18)—C(19)—C(20)	121
C(9)—C(10)—C(5)	123	C(19)—C(20)—C(15)	122
C(1)—C(2)—C(3)	126	C(11)—C(12)—C(13)	126

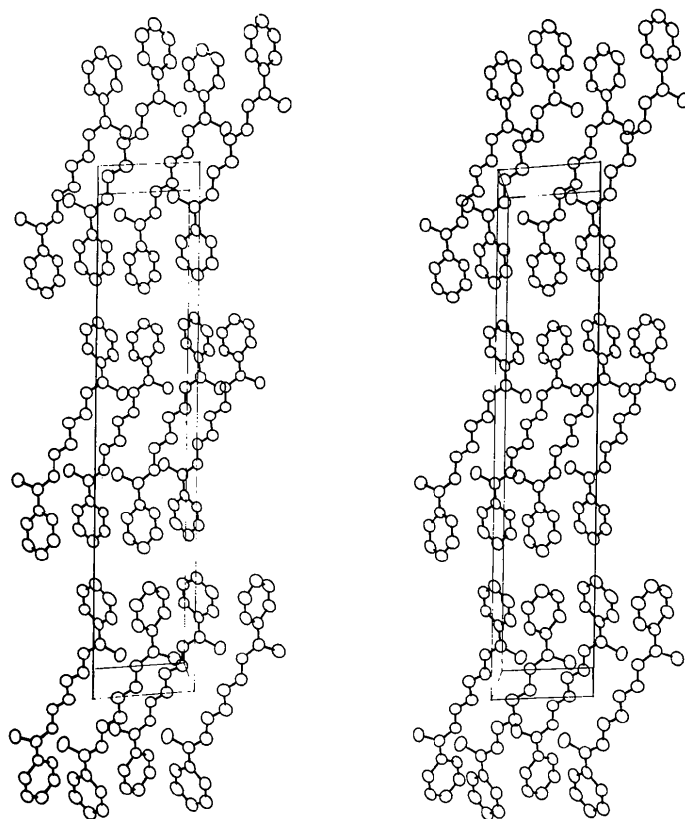


Fig. 3. Vue stéréoscopique, l'axe *a* est vertical et l'axe *c* horizontal.

Résultats et discussion. Les Tableaux 1 et 2 regroupent les paramètres atomiques, les distances intramoléculaires et les angles de valence.*

La molécule est de configuration entièrement *trans*; elle n'est pas centrosymétrique. L'angle entre les plans des deux phényles est de 85° . Les atomes C(3), C(2), C(1), N(1) sont dans un plan à 0,03 Å près. Il en est de même pour les atomes C(13), C(12), C(11), N(2) à 0,06 Å près; l'angle de torsion entre ces deux plans est de 19° . Il en résulte que la conjugaison entre les liaisons de la chaîne n'est pas nette. Une faible délocalisation des doubles liaisons existe pour chaque demi-chaîne, mais ne se transmet pas de l'une à l'autre. La position

de la molécule dans la maille ('centre moléculaire' voisin du point $x=0$, $y=\frac{1}{3}$, $z=\frac{1}{4}$) ainsi que sa conformation expliquent les pseudo-extinctions évoquées au début. La cohésion du cristal n'est assurée que par des contacts de van der Waals.

Références

- BERTHOU, J., ELGUERO, J., JACQUIER, R., MARZIN, C. & RÉRAT, C. (1967). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **265**, 513-515.
- BERTHOU, J., MARZIN, C., RÉRAT, B. & UEZU, Y. (1970a), *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **270**, 918-921.
- BERTHOU, J., MARZIN, C., RÉRAT, B. & UEZU, Y. (1970b) *C. R. Acad. Sc. Paris, Sér. C*, **271**, 802-805.
- ELGUERO, J., JACQUIER, R. & MARZIN, C. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3005-3008.
- ELGUERO, J., JACQUIER, R. & MARZIN, C. (1969). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1367-1370.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst. A* **27**, 368-376.

* La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible à la National Lending Library, Angleterre (Publication Supplémentaire No. SUP 30061). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.