

N-(Dichloro-2,2 vinyl) Epimino-1,2 Epoxy-4,5 Cyclopentadiène

PAR M. VAN MEERSSCHE, G. GERMAIN, J. P. DECLERCQ ET J. BODART-GILMONT

Laboratoire de Chimie physique et de Cristallographie de l'Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, 1 place Louis Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

ET H. G. VIEHE, R. MERÉNYI ET E. FRANCOITTE

Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Louvain, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 13 juin 1977, accepté le 30 juin 1977)

Abstract. $C_7H_2Cl_2NO$, orthorhombic, $Pbca$, $a = 8.064$ (2), $b = 11.060$ (3), $c = 18.318$ (4) Å, $V = 1634$ Å³, $Z = 8$, $D_x = 1.56$ g cm⁻³. The structure was solved by direct methods and refined by least squares. Final $R = 0.06$. The crystal is racemic.

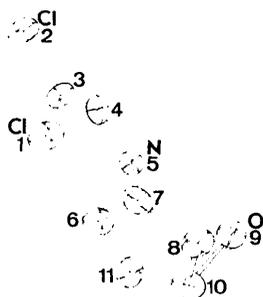


Fig. 1. Numérotation des atomes.

Tableau 1. *Conditions expérimentales*

Instrument: diffractomètre à quatre cercles Picker
 Source: Cu $K\alpha$; $\lambda = 1.5418$ Å; filtre Ni
 Balayage $\omega-2\theta$: $\pm 1.5^\circ$ en 2θ ; $2\theta_{\max} = 100^\circ$
 Nombre de réflexions indépendantes mesurées: 1016
 Nombre de réflexions observées: 483
 Critère de rejet: $I < 2.5\sigma(I)$
 Le cristal se dégrade rapidement au cours du temps.

Tableau 2. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^4$)

	x	y	z
Cl(1)	9483 (2)	9834 (1)	2134 (1)
Cl(2)	8539 (2)	7712 (1)	2947 (1)
C(3)	8587 (6)	8429 (5)	2112 (2)
C(4)	7943 (7)	7925 (5)	1528 (2)
N(5)	8000 (5)	8444 (3)	826 (2)
C(6)	7018 (7)	9565 (5)	715 (3)
C(7)	6416 (7)	8365 (4)	408 (3)
C(8)	6714 (7)	8433 (5)	-409 (2)
O(9)	8404 (4)	8544 (3)	-627 (2)
C(10)	7396 (8)	9636 (5)	-598 (3)
C(11)	7629 (8)	10379 (5)	81 (2)

Introduction. La détermination de structure dont nous présentons les résultats a prouvé que le produit d'addition du dichloronitrosoéthylène au cyclopentadiène (Viehe *et al.*, 1977) est bien un système tricyclique époxy-épimine (Fig. 1).

Les conditions expérimentales d'observation du spectre de diffraction sont rassemblées au Tableau 1. La structure a été résolue par application de la chaîne de programmes du système *MULTAN* 74 (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974) et affinée par moindres carrés anisotropiques, dans l'approximation des blocs diagonaux (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966). La valeur finale de R est de 0,06 pour l'ensemble des réflexions observées. Les coordonnées atomiques finales sont mentionnées au Tableau 2.*

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32822: 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 3. *Distances interatomiques* (Å)

Cl(1)–C(3)	1,715 (6)	C(6)–C(11)	1,549 (7)
Cl(2)–C(3)	1,723 (5)	C(7)–C(8)	1,517 (7)
C(3)–C(4)	1,313 (7)	C(8)–O(9)	1,426 (6)
C(4)–N(5)	1,408 (6)	C(8)–C(10)	1,481 (8)
N(5)–C(6)	1,485 (7)	O(9)–C(10)	1,457 (7)
N(5)–C(7)	1,492 (7)	C(10)–C(11)	1,503 (7)
C(6)–C(7)	1,521 (7)		

Tableau 4. *Angles de valence* ($^\circ$)

Cl(1)–C(3)–Cl(2)	113,9 (3)	N(5)–C(7)–C(8)	111,6 (4)
Cl(1)–C(3)–C(4)	124,8 (4)	C(6)–C(7)–C(8)	105,7 (4)
Cl(2)–C(3)–C(4)	121,3 (4)	C(7)–C(8)–O(9)	115,6 (4)
C(3)–C(4)–N(5)	123,9 (5)	C(7)–C(8)–C(10)	109,5 (4)
C(4)–N(5)–C(6)	116,6 (4)	O(9)–C(8)–C(10)	60,1 (3)
C(4)–N(5)–C(7)	114,6 (4)	C(8)–O(9)–C(10)	61,8 (3)
C(6)–N(5)–C(7)	61,4 (3)	C(8)–C(10)–O(9)	58,1 (3)
N(5)–C(6)–C(7)	59,5 (3)	C(8)–C(10)–C(11)	110,1 (5)
N(5)–C(6)–C(11)	114,7 (4)	O(9)–C(10)–C(11)	114,4 (4)
C(7)–C(6)–C(11)	109,4 (4)	C(6)–C(11)–C(10)	105,2 (4)
N(5)–C(7)–C(6)	59,0 (3)		

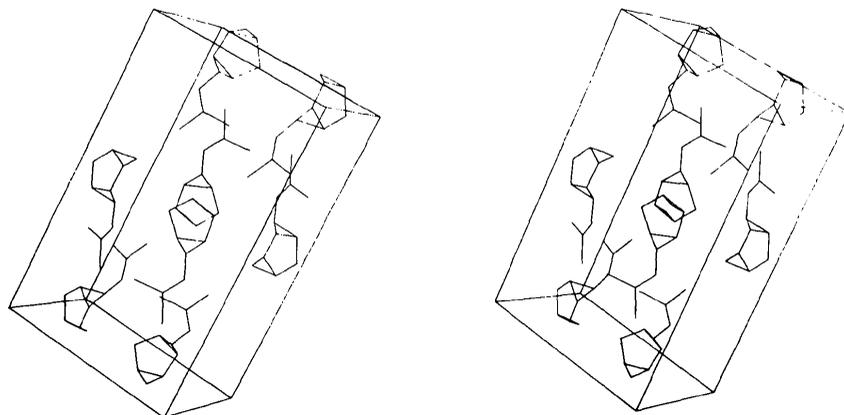


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la maille.

Discussion. Les Tableaux 3 et 4 donnent les distances interatomiques et les angles de valence. Toutes les distances sont normales. En particulier, les distances – et les angles – observées dans les deux cycles triangulaires concordent assez bien avec celles mesurées de manière beaucoup plus précise par spectroscopie de microondes sur les molécules d'oxyde d'éthylène et d'éthylèneimine en phase gazeuse: C–C = 1,472 et C–O = 1,436 Å (Cunningham, Boyd, Myers, Gwinn & LeVan, 1951); C–C = 1,480 et C–N = 1,488 Å (Turner, Fiora & Kendrick, 1955).

Le cycle pentagonal est plan: aucun de ses atomes ne s'écarte de plus de 0,01 Å du plan moyen. Ce dernier forme avec les plans des deux cycles triangulaires, des dièdres égaux valant 72,5°. La position mutuelle des deux cycles à trois pièces est *syn* et leurs plans forment entre eux un dièdre de 49,2°. Les angles de torsion Cl(1)–C(3)–C(4)–N(5) (4,3°) et Cl(2)–C(3)–C(4)–N(5) (2,5°) indiquent que le substituant éthylénique est presque plan. Le dièdre entre son plan moyen et le plan du cycle azoté vaut 60,0°.

Si on admet les valeurs de Pauling pour les rayons de van der Waals (O 1,40; N 1,50; Cl 1,80 Å), il apparaît que l'interaction N...O à l'intérieur d'une même molécule est légèrement inférieure à la somme de ces rayons (2,68 au lieu de 2,90 Å) et qu'il existe entre

molécules voisines une interaction entre chlore et oxygène (2,96 au lieu de 3,20 Å). Les molécules ne possèdent aucune symétrie propre: elles sont chirales. Etant donné la symétrie du groupe spatial, les deux énantiomères coexistent: le cristal est un racémique.

Une vue stéréoscopique de la maille est représentée sur la Fig. 2.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. National Research Council, Ottawa, Canada.
- CUNNINGHAM, G. L., BOYD, A. W., MYERS, R. J., GWINN, W. D. & LEVAN, W. I. (1951). *J. Chem. Phys.* **19**, 676–685.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN 74. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- TURNER, T. E., FIORA, V. C. & KENDRICK, W. M. (1955). *J. Chem. Phys.* **23**, 1966.
- VIEHE, H. G., MERÉNYI, R., FRANCOFFE, E., VAN MEERSSCHE, M., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & BODART-GILMONT, J. (1977). *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 2341–2342.