

## Diméthylamino-4 (Diméthylamino)méthylène-5 Phénylimino-2 Oxazoline. Un Produit Inattendu de Réaction d'un Isocyanate avec une Ynamine-Amidine

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

*Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique*

ET B. CAILLAUX ET H. G. VIEHE

*Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique*

(Reçu le 8 juillet 1977, accepté le 18 juillet 1977)

**Abstract.**  $C_{14}H_{18}N_4O \cdot H_2O$ , monoclinic,  $C2/c$ ,  $a = 23.401$  (8),  $b = 7.522$  (2),  $c = 16.493$  (4) Å,  $\beta = 93.99$  (2)°,  $Z = 2$ . The structure was solved by direct methods and refined by least-squares calculations. Final  $R$ : 0.064 for 1407 reflexions. The title compound, synthesized by cyclization of phenyl isocyanate with an ynamine-amidine, shows an unexpected five-atom-ring structure with an exocyclic double bond instead of the expected six-membered-ring isomer.

**Introduction.** Dans la réaction de cyclisation de l'ynamine-amidine,  $(CH_3)_2N-C \equiv C-C(NH)-N(CH_3)_2$ , avec l'isocyanate de phényle,  $C_6H_5-N=C=O$ , on obtient un cycle à cinq pièces inattendu, au lieu de l'hétérocycle à six pièces, dérivé de la pyrimidinone, prévu sur la base de la polarisation (Caillaux, George, Tataruch, Janousek & Viehe, 1976). La structure du produit de réaction a été établie par l'analyse aux rayons X, dont nous rendons compte ici.

Le spectre de diffraction a été relevé sur un diffractomètre à quatre cercles Picker, commandé par cartes perforées. La radiation incidente était  $Cu K\alpha$  ( $\lambda = 1.5418$  Å), filtrée au Ni. 1808 réflexions indépendantes ont été observées jusqu'à  $2\theta_{max} = 110^\circ$ . De ces réflexions, 1407 sont considérées comme observées, leur intensité n'étant pas inférieur à 2,5 fois l'écart-type sur cette intensité. La structure a été résolue par application de la chaîne de programmes *MULTAN 74* (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974) et affinée par moindres carrés, dans l'approximation des blocs diagonaux, au moyen des programmes *XRAY 72* (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972). Entretemps, une série de Fourier-différence avait permis de localiser 18 des 20 atomes d'hydrogène et avait fait apparaître deux demi-molécules d'eau, en positions spéciales, dans l'unité asymétrique. Le Tableau I fournit les coordonnées

Tableau 1. Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
O(1)	400 (1)	7262 (2)	5667 (1)
O(2)	0 (0)	9029 (3)	7500 (0)
O(3)	0 (0)	5577 (3)	2500 (0)
N(1)	1346 (1)	7784 (2)	5614 (1)
N(2)	1402 (1)	8689 (2)	4270 (1)
N(3)	-510 (1)	7697 (2)	4335 (1)
N(4)	929 (1)	6801 (2)	6843 (1)
C(1)	929 (1)	7280 (2)	6087 (1)
C(2)	1091 (1)	8135 (2)	4870 (1)
C(3)	487 (1)	7826 (2)	4865 (1)
C(4)	49 (1)	8019 (2)	4292 (1)
C(5)	-891 (1)	7983 (3)	3608 (1)
C(6)	-779 (1)	7044 (3)	5040 (1)
C(7)	1157 (1)	9021 (3)	3446 (1)
C(8)	2010 (1)	9082 (3)	4435 (1)
C(9)	1435 (1)	6774 (2)	7359 (1)
C(10)	1952 (1)	7609 (2)	7218 (1)
C(11)	2407 (1)	7537 (3)	7798 (1)
C(12)	2369 (1)	6630 (3)	8516 (1)
C(13)	1866 (1)	5795 (3)	8665 (1)
C(14)	1399 (1)	5873 (2)	8094 (1)
H(O2)	316 (8)	8248 (28)	7421 (13)
H(O3)	-268 (9)	4803 (28)	2850 (12)
H(4)	162 (9)	8516 (29)	3769 (12)
H(5A)	-1147 (9)	8953 (30)	3675 (12)
H(5B)	-662 (9)	8363 (29)	3160 (12)
H(5C)	-1069 (9)	6824 (29)	3484 (12)
H(6A)	-1161 (9)	7799 (30)	5039 (12)
H(6B)	-886 (9)	5945 (31)	4966 (12)
H(6C)	-614 (9)	7519 (29)	5498 (12)
H(7A)	929 (9)	7934 (29)	3213 (12)
H(7B)	899 (9)	9992 (28)	3450 (12)
H(7C)	1449 (9)	9345 (30)	3113 (12)
H(8A)	2159 (9)	8204 (29)	4214 (12)
H(10)	1992 (9)	8307 (30)	6729 (12)
H(11)	2777 (9)	8284 (30)	7661 (12)
H(12)	2699 (9)	6433 (29)	8897 (12)
H(13)	1880 (9)	5134 (27)	9214 (12)
H(14)	1035 (9)	5346 (28)	8207 (12)
H'(O2)	-316 (8)	8248 (28)	7579 (13)
H'(O3)	268 (9)	4803 (28)	2150 (12)

finales des atomes numérotés selon le schéma de la Fig. 1. O(2) et O(3) sont les oxygènes des molécules d'eau. Les hydrogènes portent le même numéro que l'atome auquel ils sont liés.\*

**Discussion.** Les Tableaux 2 et 3 donnent les longueurs de liaison et les angles de valence. Du fait que C(1) et C(3) sont ici des carbones trigonaux, on assiste à une déformation géométrique importante du cycle de l'oxazoline par rapport à ce que l'on observe lorsque

\* 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 32874: 12 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.

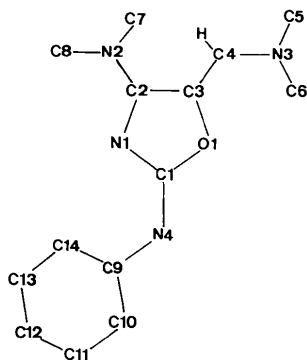


Fig. 1. Numérotation des atomes.

ces carbones sont tétraédriques (cf. Van Meerssche, Germain, Declercq, Viehe & Francotte, 1977).

Si l'on excepte les atomes du groupement phényle et les hydrogènes des méthyles, tous les autres atomes se situent dans un même plan, avec toutefois un léger écart pour C(8) (0,14 Å).

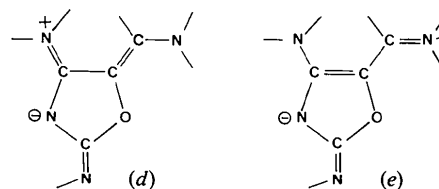
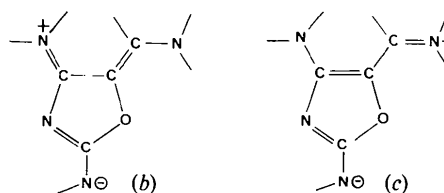
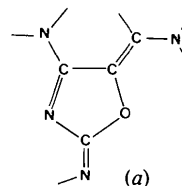


Fig. 3. Formes mésomères. Les indices  $x$  de liaison double, mentionnés dans le texte, correspondent à des poids  $w$  tels que  $w_b = w_c = w_d = w_e = \frac{1}{2}w_a$ .

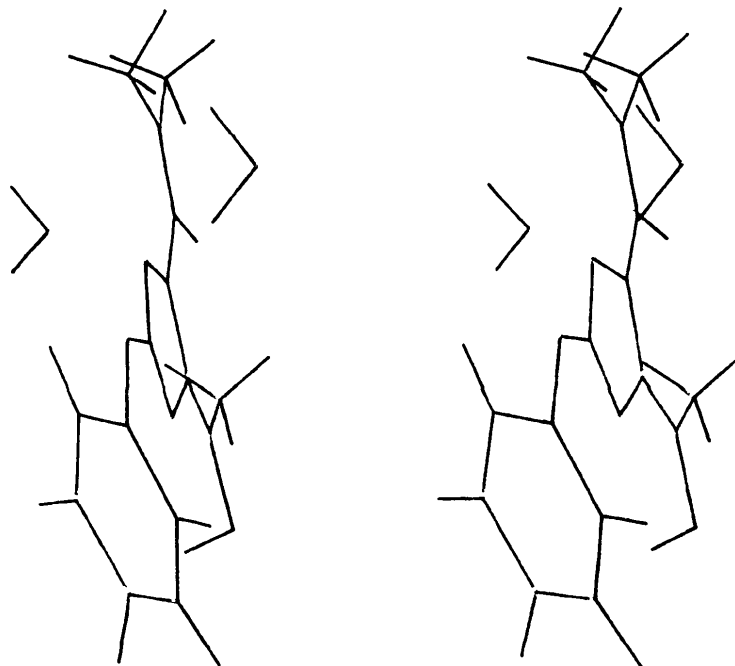


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la molécule.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

O(1)–C(1)	1,375 (2)	O(2)–H(O2)	0,96 (2)
O(1)–C(3)	1,418 (2)	O(2)–H'(O2)	0,96 (2)
N(1)–C(1)	1,346 (2)	O(3)–H(O3)	1,06 (2)
N(1)–C(2)	1,353 (2)	O(3)–H'(O3)	1,06 (2)
N(2)–C(2)	1,335 (2)	C(4)–H(4)	0,99 (2)
N(2)–C(7)	1,460 (2)	C(5)–H(5A)	0,96 (2)
N(2)–C(8)	1,460 (2)	C(5)–H(5B)	0,99 (2)
N(3)–C(4)	1,338 (2)	C(5)–H(5C)	0,98 (2)
N(3)–C(5)	1,460 (2)	C(6)–H(6A)	1,06 (2)
N(3)–C(6)	1,446 (2)	C(6)–H(6B)	0,87 (2)
N(4)–C(1)	1,298 (2)	C(6)–H(6C)	0,90 (2)
N(4)–C(9)	1,409 (2)	C(7)–H(7A)	1,04 (2)
C(2)–C(3)	1,432 (2)	C(7)–H(7B)	0,95 (2)
C(3)–C(4)	1,352 (2)	C(7)–H(7C)	0,94 (2)
C(9)–C(10)	1,396 (2)	C(8)–H(8A)	0,84 (2)
C(9)–C(14)	1,396 (2)	C(10)–H(10)	0,97 (2)
C(10)–C(11)	1,382 (2)	C(11)–H(11)	1,07 (2)
C(11)–C(12)	1,374 (3)	C(12)–H(12)	0,97 (2)
C(12)–C(13)	1,372 (3)	C(13)–H(13)	1,03 (2)
C(13)–C(14)	1,393 (2)	C(14)–H(14)	0,97 (2)

Tableau 3. Angles de valence (°)

C(1)–O(1)–C(3)	106,5 (1)	C(3)–C(4)–H(4)	114 (1)
C(1)–N(1)–C(2)	106,7 (1)	N(3)–C(5)–H(5A)	112 (1)
C(2)–N(2)–C(7)	123,0 (1)	N(3)–C(5)–H(5B)	109 (1)
C(2)–N(2)–C(8)	120,0 (1)	N(3)–C(5)–H(5C)	105 (1)
C(7)–N(2)–C(8)	116,9 (1)	H(5A)–C(5)–H(5B)	104 (2)
C(4)–N(3)–C(5)	118,3 (1)	H(5A)–C(5)–H(5C)	116 (2)
C(4)–N(3)–C(6)	125,8 (2)	H(5B)–C(5)–H(5C)	110 (2)
C(5)–N(3)–C(6)	115,9 (1)	N(3)–C(6)–H(6A)	103 (1)
C(1)–N(4)–C(9)	121,9 (1)	N(3)–C(6)–H(6B)	110 (1)
O(1)–C(1)–N(4)	112,1 (1)	N(3)–C(6)–H(6C)	111 (1)
O(1)–C(1)–N(4)	115,0 (1)	H(6A)–C(6)–H(6B)	106 (2)
N(1)–C(1)–N(4)	133,0 (2)	H(6A)–C(6)–H(6C)	96 (2)
N(1)–C(2)–N(2)	120,2 (1)	H(6B)–C(6)–H(6C)	127 (2)
N(1)–C(2)–C(3)	110,3 (1)	N(2)–C(7)–H(7A)	112 (1)
N(2)–C(2)–C(3)	129,4 (1)	N(2)–C(7)–H(7B)	110 (1)
O(1)–C(3)–C(2)	104,4 (1)	N(2)–C(7)–H(7C)	110 (1)
O(1)–C(3)–C(4)	122,3 (1)	H(7A)–C(7)–H(7B)	107 (2)
C(2)–C(3)–C(4)	133,3 (2)	H(7A)–C(7)–H(7C)	111 (2)
N(3)–C(4)–C(3)	129,8 (2)	H(7B)–C(7)–H(7C)	107 (2)
N(4)–C(9)–C(10)	126,5 (1)	N(2)–C(8)–H(8A)	101 (1)
N(4)–C(9)–C(14)	115,5 (1)	C(9)–C(10)–H(10)	121 (1)
C(10)–C(9)–C(14)	117,9 (1)	C(11)–C(10)–H(10)	119 (1)
C(9)–C(10)–C(11)	120,2 (2)	C(10)–C(11)–H(11)	115 (1)
C(10)–C(11)–C(12)	121,4 (2)	C(12)–C(11)–H(11)	123 (1)
C(11)–C(12)–C(13)	119,3 (2)	C(11)–C(12)–H(12)	122 (1)
C(12)–C(13)–C(14)	120,1 (2)	C(13)–C(12)–H(12)	118 (1)
C(9)–C(14)–C(13)	121,0 (2)	C(12)–C(13)–H(13)	114 (1)
H(O2)–O(2)–H'(O2)	105 (2)	C(14)–C(13)–H(13)	126 (1)
H(O3)–O(3)–H'(O3)	113 (2)	C(9)–C(14)–H(14)	118 (1)
N(3)–C(4)–H(4)	116 (1)	C(13)–C(14)–H(14)	121 (1)

Autour de la liaison N(4)–C(9), on observe une rotation du groupement phényle de quelque 15° par rapport au plan moléculaire principal. Ces détails

Tableau 4. Liaisons C–C et C–N (Å)

	x	Calculé	Observé
C–C	$\frac{1}{3}$	1,41	C(2)–C(3) = 1,43
	$\frac{2}{3}$	1,36	C(3)–C(4) = 1,35
C–N	$\frac{1}{3}$	1,36	C(1)–N(1) = 1,35
	$\frac{2}{3}$	1,31	C(2)–N(1) = 1,35 C(2)–N(2) = 1,34 C(4)–N(3) = 1,34 C(1)–N(4) = 1,30

conformationnels, ainsi que l'orientation des CH<sub>3</sub>, peuvent être visualisés sur la Fig. 2.

Il existe une très large délocalisation électronique sur toutes les liaisons qui unissent les atomes C(1 à 4) et N(1 à 4). Pour ces liaisons, on observe des longueurs C–C et C–N qui sont en bon accord avec celles que l'on calcule sur la base de la formule de Pauling (1948),  $r = r_1 - (r_1 - r_2) 3x/(2x + 1)$ , en donnant aux indices  $x$  de liaison double les valeurs correspondant aux poids des formes mésomères indiqués à la Fig. 3 et en prenant comme distances interatomiques des liaisons simples ( $r_1$ ) et doubles ( $r_2$ ),  $r_1 = 1,54$ ,  $r_2 = 1,33$  et  $r_1 = 1,47$ ,  $r_2 = 1,28$  Å pour C–C et C–N respectivement. On trouve ainsi deux types de liaison C–C et deux types de liaison C–N (Tableau 4).

Les auteurs remercient Madame Fatima Chentli-Benchikha pour sa collaboration à certains stades de l'affinement. L'un d'eux (JPD) marque sa gratitude envers le Fonds National de la Recherche Scientifique pour le mandat qui lui a été octroyé.

#### Références

- CAILLAUX, B., GEORGE, P., TATARUCH, F., JANOUSEK, Z. & VIEHE, H. G. (1976). *Chimia*, **30**, 387.
- 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*. York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- PAULING, L. (1948). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 175. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). XRAY system. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland.
- VAN MEERSSCHE, M., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P., VIEHE, H. G. & FRANCOU, E. (1977). *Acta Cryst.* A paraître.