

## Produit de Cyclisation du Méthyl-3 Diéthylamino-5 Pentyn-1 Ol-3

PAR G. CHIGLIEN, S. JAULMES ET J. ETIENNE

Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 7 juin 1977, accepté le 30 juin 1977)

$C_{16}H_{30}N_2O_2$ ,  $M_r = 282$ , orthorhombic,  $Pcab$ ;  $a = 15.319(3)$ ,  $b = 15.901(3)$ ,  $c = 13.361(3)$  Å,  $V = 3254.3$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_x = 1.15$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(Cu K\alpha) = 6.2$  cm<sup>-1</sup>. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares calculations to a final  $R$  value of 0.07. It has been established that the conformation consists of three rings, two of which are spiro connected.

### Introduction

Le méthyl-3 diéthylamino-5 pentyn-1 ol-3 évolue spontanément à la température ordinaire pour former un produit de cyclisation,  $C_{16}H_{30}N_2O_2$ . La formule développée de ce composé n'a pu être déterminée avec certitude par les méthodes physicochimiques habituelles (Miocque, Duchon d'Engenières, Maldonado, Poisson & Kunesch, 1972). Ainsi la spectrographie (IR, RMN, masse) a permis une étude critique des différents modèles structuraux autorisés par les données chimiques sans pour autant permettre de choisir entre différentes structures possibles dont les deux plus probables sont représentées sur la Fig. 1.

Devant cette incertitude une étude radiocristallographique aux rayons X a été entreprise.

La structure a été résolue par la méthode de l'addition symbolique (Germain & Woolfson, 1968).

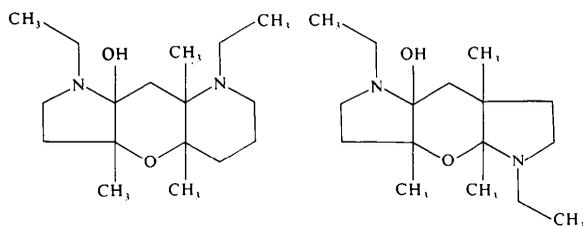


Fig. 1. Les deux plus probables des structures possibles.

Tableau 1. Réflexions utilisées pour le départ de *LSAM*

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>E</i>	Signe	
10	3	6	4,99	+	origine
2	8	2	3,46	+	
5	1	4	2,88	+	
10	2	4	4,17	<i>a</i>	
1	8	10	3,93	<i>b</i>	
1	10	8	4,21	<i>c</i>	
9	7	3	3,14	<i>d</i>	

1590 réflexions indépendantes sont mesurées sur diffractomètre General Electric XRD-6 et 1070 sont retenues dont les intensités diffèrent significativement du fond continu. Seules les facteurs de structure normalisés  $E$  supérieurs à 2,18 (soient 201 dont la valeur la plus forte est 4,99) sont utilisés dans le programme *LSAM*. Les trois réflexions choisies pour fixer l'origine et les quatre phases symboliques utilisées pour le départ sont données dans le Tableau 1.

Les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de structure  $y$  sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par Cromer & Waber (1965) pour les atomes de carbone, azote et oxygène.

En quelques cycles d'affinement portant sur les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope de tous les atomes, le facteur  $R$  atteint la valeur 0,07 en ne conservant que les 670 facteurs de structure de valeur supérieure à 10.

### Discussion

Les coordonnées des atomes avec leurs écarts-type sont données dans le Tableau 2.\* La Fig. 2 montre la projection de la molécule suivant l'axe  $c$  ainsi que la numérotation des atomes.

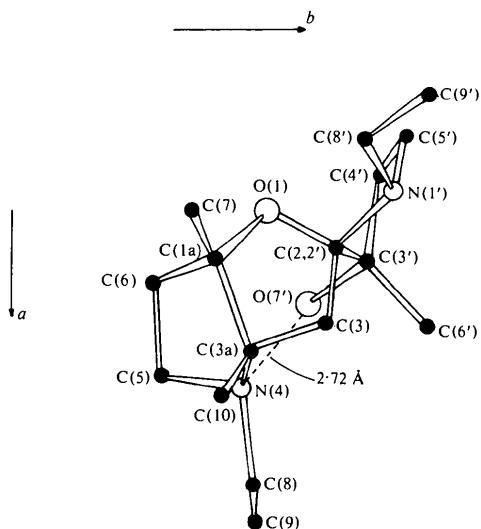
La Fig. 3(a) et (b) donnent respectivement les distances et les angles de valence.

La structure ainsi déterminée comprend trois cycles dont deux forment un spirane: il s'agit donc du spiro[(éthyl-1' hydroxy-3' méthyl-3' pyrrolidine)-2:2'-(diméthyl-1a,3a éthyl-4 perhydrofuro[3,2-*b*]pyrrole)]. Elle présente une conformation repliée sur elle-même établissant une liaison courte de 2,72 Å entre l'hydro-

\* 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 32889: 8 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.

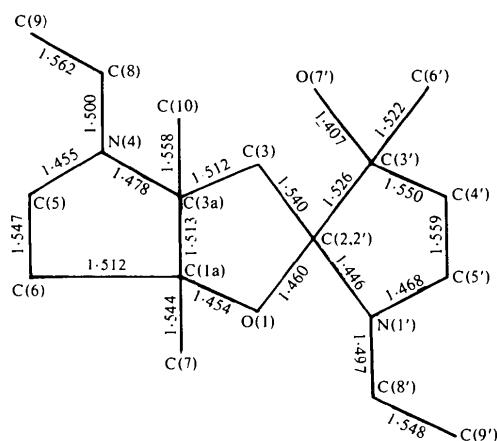
Tableau 2. Positions atomiques et écarts-type ( $\times 10^4$ )

	x	y	z
O(1)	1708 (4)	2979 (4)	1589 (5)
C(1a)	2216 (7)	2345 (6)	2114 (7)
C(2), C(2')	2085 (6)	3819 (5)	1678 (8)
C(3)	2849 (7)	3682 (6)	2408 (8)
C(3a)	3085 (6)	2761 (6)	2327 (7)
N(4)	3538 (5)	2580 (5)	1374 (6)
C(5)	3348 (7)	1716 (7)	1089 (9)
C(6)	2382 (7)	1616 (7)	1403 (9)
C(7)	1683 (8)	2091 (7)	3047 (9)
C(8)	4495 (7)	2779 (7)	1390 (8)
C(9)	4849 (8)	2800 (10)	294 (9)
C(10)	3585 (8)	2432 (8)	3264 (8)
N(1')	1443 (6)	4423 (5)	2016 (7)
C(3')	2299 (7)	4141 (7)	631 (8)
C(4')	1378 (8)	4352 (9)	222 (8)
C(5')	868 (8)	4640 (8)	1172 (10)
C(6')	2876 (9)	4919 (8)	666 (12)
O(7')	2688 (5)	3540 (4)	0 (5)
C(8')	952 (7)	4207 (7)	2948 (8)
C(9')	408 (9)	4976 (8)	3289 (13)

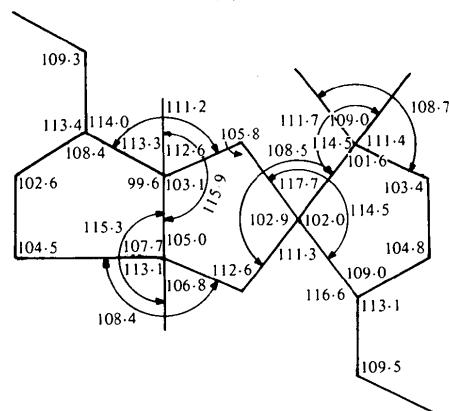
Fig. 2. Projection de la molécule suivant *c* avec numération des atomes.

xyle en 3' et l'azote en 4 attribuable à une liaison hydrogène (Fig. 2) O(7')—H...N(4).

Le présent travail a donc abouti à la conformation définitive du produit de cyclisation du méthyl-3 diéthylamino-5 pentyn-1 ol-3, conformation en contradiction avec les hypothèses avancées par les chimistes. Il a permis à ces derniers de poursuivre leur



(a)



(b)

Fig. 3. (a) Longeurs de liaisons (Å). (b) Angles de valence ( $^{\circ}$ ).

recherche sur le mécanisme de la formation de cette molécule ainsi que son comportement chimique (Duchon d'Engenières, Miocque, Maldonado & Etienne, 1974).

### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–108.
- DUCHON D'ENGENIÈRES, M., MIOCQUE, M., MALDONADO, J. & ETIENNE, J. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 658–660.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.
- MIOCQUE, M., DUCHON D'ENGENIÈRES, M., MALDONADO, J., POISSON, J. & KUNESCH, N. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2413–2416.