

## Diméthyl-2,4 Dichlorométhyl-2 Oxazolinone-5 N-Oxyde

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

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

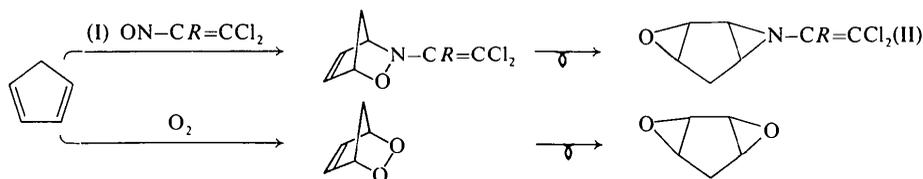
ET H. G. VIEHE ET E. FRANCOTTE

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

(Reçu le 7 juillet 1977, accepté le 18 juillet 1977)

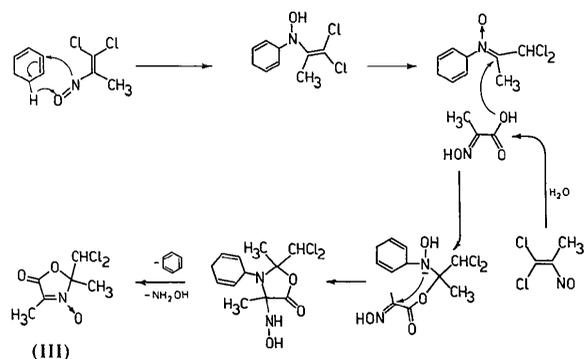
**Abstract.**  $C_6H_7NO_3Cl_2$ , orthorhombic,  $Pcab$ ,  $a = 21.189$  (8),  $b = 12.274$  (4),  $c = 16.802$  (2) Å,  $Z = 8$ . The structure was solved by direct methods and refined by least-squares calculations. The final  $R$  value is 0.067 for 869 observed reflexions. X-ray diffraction shows that the addition of  $\alpha$ -methyl- $\beta$ -dichloronitrosoethylene to cyclohexadiene gives an oxazolinone derivative.

**Introduction.** Dans un premier travail (Viehe, Merényi, Francotte, Van Meerssche, Germain, Declercq & Bodart-Gilmont, 1977), nous avons décrit l'addition des  $\beta$ -dichloronitrosoéthylènes (I) au cyclopentadiène suivant une réaction analogue à celle de l'oxygène singulet (Schulte-Elte, Willhalm & Ohloff, 1969). Dans ces deux cas, l'addition est suivie d'une isomérisation de valence.



La structure moléculaire de (II), dans le cas où  $R = H$ , a été publiée récemment (Van Meerssche, Germain, Declercq, Bodart-Gilmont, Viehe, Merényi & Francotte, 1977).

Au cours de l'étude de l'addition de ces  $\beta$ -dichloronitrosoéthylènes à d'autres diènes (Francotte, Viehe & Merényi, 1978) nous avons observé un comportement totalement différent dans le cas du dérivé  $\alpha$ -méthylé, lors d'une tentative d'addition au cyclohexadiène. La structure de l'hétérocycle (III) obtenu se base principalement sur l'analyse par diffraction de rayons X décrite dans cet article. La formation de l'hétérocycle pourrait s'expliquer par une réaction énique suivie d'une condensation avec le produit d'hydrolyse du dichloro-1,1 nitroso-2 propène. Ce mécanisme énique serait analogue à la réaction du cyclohexadiène avec l'azodicarboxylate d'éthyle (Gillis, 1967) et a déjà été observé pour d'autres dérivés nitrosés (Sullivan, 1966).



Le spectre de diffraction a été relevé sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex  $P2_1$ , en utilisant la technique du balayage  $\omega-2\theta$ . La radiation incidente était celle de  $Cu K\alpha$  ( $\lambda = 1,5418$  Å); un monochromateur de graphite a été utilisé. 1033 réflexions indépendantes ont ainsi été mesurées jusqu'à une valeur de  $2\theta_{max} = 110^\circ$ . 869 de ces réflexions ont été considérées comme observées, leur intensité n'étant pas inférieure à 2,5 fois l'écart-type de cette intensité.

La structure a été résolue par simple application de la chaîne des programmes *MULTAN* (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1976) et affinée par moindres carrés anisotropiques, dans l'approximation des blocs diagonaux, selon les programmes de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966). Une synthèse de Fourier-différence finale n'a pas permis de localiser les atomes d'hydrogène, probablement à cause de la présence de deux chlores dans la molécule. La valeur finale de

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

	x	y	z
Cl(1)	4123 (0)	9755 (1)	4262 (1)
Cl(2)	4439 (0)	12001 (1)	3534 (1)
C(3)	4356 (1)	10702 (2)	2448 (4)
C(4)	3879 (1)	10754 (2)	756 (4)
N(5)	3771 (1)	9633 (2)	7 (3)
C(6)	3197 (1)	9324 (2)	288 (4)
C(7)	2865 (1)	10225 (2)	1201 (4)
O(8)	3271 (1)	11067 (2)	1464 (3)
C(9)	4080 (2)	11504 (3)	-936 (5)
O(10)	4231 (1)	9121 (2)	-759 (3)
C(11)	2936 (2)	8246 (2)	-311 (5)
O(12)	2314 (1)	10290 (2)	1676 (3)

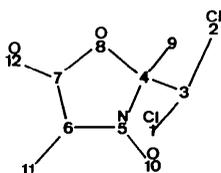


Fig. 1. Numérotation des atomes.

Tableau 2. *Distances interatomiques* (Å)

Cl(1)-C(3)	1,766 (3)	N(5)-C(6)	1,289 (3)
Cl(2)-C(3)	1,766 (3)	N(5)-O(10)	1,271 (3)
C(3)-C(4)	1,532 (4)	C(6)-C(7)	1,450 (4)
C(4)-N(5)	1,485 (3)	C(6)-C(11)	1,491 (4)
C(4)-O(8)	1,428 (3)	C(7)-O(8)	1,357 (3)
C(4)-C(9)	1,534 (4)	C(7)-O(12)	1,215 (3)

l'indice conventionnel  $R$  était de 0,067 pour l'ensemble des réflexions observées. Au Tableau 1 figurent les coordonnées finales des atomes numérotés conformément au schéma de la Fig. 1.\*

**Discussion.** Les Tableaux 2 et 3 donnent les distances interatomiques et les angles de valence. Toutes les valeurs trouvées sont normales. La double liaison du cycle est nettement localisée. Aux erreurs d'expérience près, le cycle est plan et son plan contient également O(10), O(12) et C(11). Les angles de torsion (Tableau 4) autour de la liaison C(3)-C(4) indiquent que le groupement  $\text{CHCl}_2$  adopte une position décalée par rapport aux atomes N(5), O(8) et C(9).

\* 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 32873: 10 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. *Angles de valence* ( $^\circ$ )

Cl(1)-C(3)-Cl(2)	109,2 (1)	C(4)-N(5)-O(10)	118,7 (2)
Cl(1)-C(3)-C(4)	111,6 (2)	C(6)-N(5)-O(10)	129,7 (2)
Cl(2)-C(3)-C(4)	110,0 (2)	N(5)-C(6)-C(7)	107,2 (2)
C(3)-C(4)-N(5)	108,7 (2)	N(5)-C(6)-C(11)	124,9 (2)
C(3)-C(4)-O(8)	110,6 (2)	C(7)-C(6)-C(11)	127,9 (2)
C(3)-C(4)-C(9)	114,0 (2)	C(6)-C(7)-O(8)	109,3 (2)
N(5)-C(4)-O(8)	103,0 (2)	C(6)-C(7)-O(12)	129,1 (3)
N(5)-C(4)-C(9)	109,9 (2)	O(8)-C(7)-O(12)	121,6 (2)
O(8)-C(4)-C(9)	110,0 (2)	C(4)-O(8)-C(7)	108,8 (2)
C(4)-N(5)-C(6)	111,6 (2)		

Tableau 4. *Angles de torsion* ( $^\circ$ ) définissant l'orientation du groupement  $\text{CHCl}_2$ 

Cl(1)-C(3)-C(4)-N(5)	-53
Cl(1)-C(3)-C(4)-O(8)	60
Cl(1)-C(3)-C(4)-C(9)	-176
Cl(2)-C(3)-C(4)-N(5)	-174
Cl(2)-C(3)-C(4)-O(8)	-62
Cl(2)-C(3)-C(4)-C(9)	63

JPD remercie le Fonds National de la Recherche Scientifique pour le mandat dont il a bénéficié.

### 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.
- FRANCOTTE, E., VIEHE, H. G. & MERÉNYI, R. (1978). En préparation.
- GILLIS, B. T. (1967). *1,4-Cycloaddition Reactions*, édité par J. HAMER, p. 418. New York: Academic Press.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1976). *MULTAN 76. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- SCHULTE-ELTE, K. H., WILLHALM, B. & OHLOFF, G. (1969). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 985-986.
- SULLIVAN, A. B. (1966). *J. Org. Chem.* **31**, 2811-2817.
- VAN MEERSSCHE, M., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P., BODART-GILMONT, J., VIEHE, H. G., MERÉNYI, R. & FRANCOTTE, E. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3553-3554.
- VIEHE, H. G., MERÉNYI, R., FRANCOTTE, E., VAN MEERSSCHE, M., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & BODART-GILMONT, J. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2340-2342.