

Fig. 2. The crystal structure projected down *a*.

The N...O distance is significantly shorter than frequently observed values (Donohue, 1968) and can be justified only by the molecular geometry. As regards other relevant intramolecular contact distances, the values for C(8)...O(2) (2.77 Å) and C(8)...C(10) (3.16 Å) are less than the van der Waals distances.

The packing of the planar pyran and phenyl rings is shown in Fig. 2. All intermolecular distances correspond to standard van der Waals contacts.

We thank Professor F. D'Angeli for helpful discussions and suggestions during this work.

References

- BROWN, C. J. & CORBRIDGE, D. E. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 711–715.
 CARAMELLA, P. & QUERCI, A. (1971). *Chim. Ind. (Milan)*, **53**, 556–558.
 DONOHUE, J. (1968). *Structural Chemistry and Molecular Biology*, edited by A. RICH & N. DAVIDSON, pp. 443–465. San Francisco and London: Freeman.
 FILIRA, F., ACAMPORA, M., GIORMANI, V., ROTHSTEIN, M. & D'ANGELI, F. (1978). *Gazz. Chim. Ital.* In the press.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd edition. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY 72 system – version of June 1972. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 2772–2776

Etude Structurale de l'Oxyde *trans* d' α,β -Dicyano-stilbène

PAR MICHÈLE WILLSON ET FERDINAND MATHIS

Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Université Paul Sabatier, 31077 Toulouse CEDEX, France

RAMON BURGADA

Laboratoire de Synthèse Organique, LA 239, Université Pierre et Marie Curie, 75230 Paris CEDEX 05, France

ET JOËL JAUD ET JEAN GALY

Service de Cristallographie, Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, BP 4142, 31030 Toulouse CEDEX, France

(Reçu le 9 février 1978, accepté le 5 avril 1978)

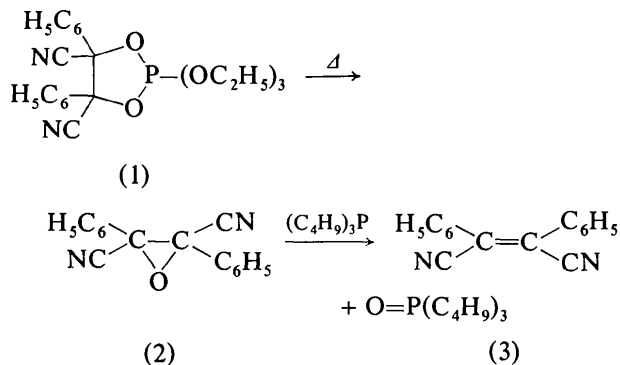
Dicyanostilbene oxide crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$, with parameters $a = 9.337$ (5), $b = 11.196$ (3), $c = 12.067$ (3) Å and $\beta = 90.52$ (4)°. There are four molecules in the unit cell. The structure was determined by direct methods and refined by least-squares methods to $R = 0.052$. The compound exhibits a *trans* configuration. Such structural results permit a satisfactory explanation of the spiroentaoxyphosphorane thermal decomposition in terms of an inversion of the configuration.

Introduction

Mukaiyama, Kuwajima & Ohno (1965) ont étudié la thermolyse de l'éthoxyphosphorane (1). La réduction

par la tributylphosphine de l'époxyde (2) obtenu, conduit au *cis* dicyanostilbène (3). Cette réduction s'effectuant avec inversion de configuration, les auteurs attribuent la structure *trans* à l'époxyde (2) et la

structure *thréo* au phosphorane (1): ceci implique que le passage de (1) à (2) se réalise avec rétention de configuration.

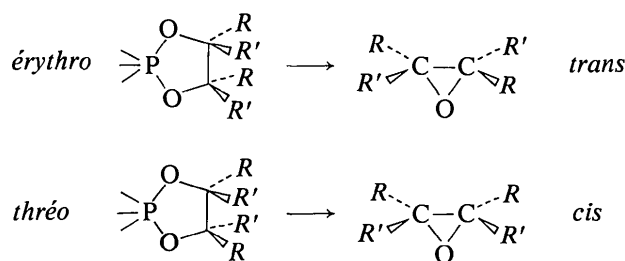


Boyer & Selvarajan (1970) reprenant la réaction précédente attribuent la structure *cis* à l'époxyde (2).

Hamberger & Huisgen (1971) prouvent que l'attribution de configuration précédente est erronée et confirment que l'attribution de structure *trans* pour l'époxyde (2), faite par Mukaiyama, Kuwajima & Ohno (1965), est exacte.

Griffin, Gibson & Ishikawa (1975), en accord avec Hamberger & Huisgen, considèrent que la structure *trans* attribuée à l'époxyde (2) par Mukaiyama, Kuwajima & Ohno (1965) est exacte mais que la déduction de structure du phosphorane (1) est incorrecte.

En effet Ramirez, Gulati & Smith (1968) ont montré à partir des données de RMN que la réduction des cycles des oxyphosphoranes s'effectue avec inversion de configuration: ainsi un phosphorane de structure *érythro* conduit à un époxyde *trans* et un phosphorane de structure *thréo* conduit à un époxyde *cis*.

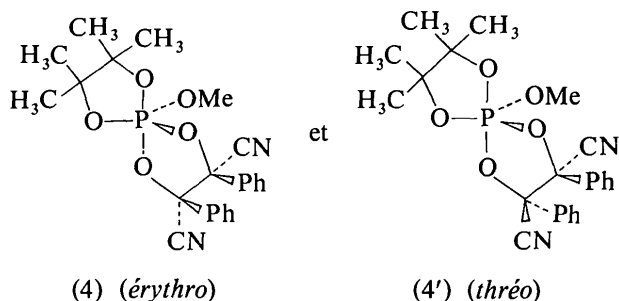


Partie expérimentale

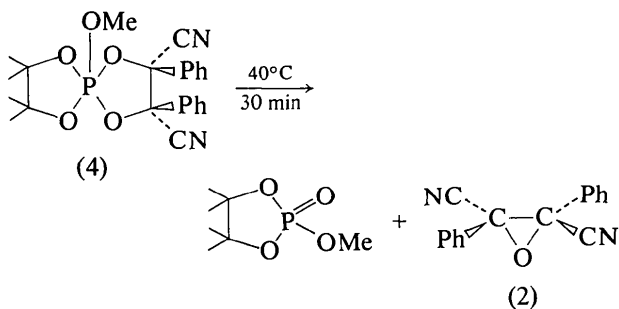
Préparation

Dans le cadre de notre travail sur les spirophosphoranes nous avons préparé et isolé les deux diastéréoisomères du méthoxy-5 tétraméthyl-7,7,8,8 diphenyl-2,3 tétraoxa-1,4,6,9 phospha(V)-5 spiro[4.4]nonane dicarbonitrile-2,3 (4) et (4') (Willson, Burgada &

Mathis, 1975). Dans des articles précédents (Willson, Mathis, Burgada, Enjalbert, Bonnet & Galy, 1978) nous avons décrit leurs structures cristallines et moléculaires.



Le spirophosphorane (4) est dégradé à 40°C en quelques minutes en oxo-2 méthoxy-2 tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholane et oxyde d' α,β -dicyano-stilbène (2).



Compte tenu des divergences de la littérature, il n'a pas été possible de préciser la configuration *cis* ou *trans* de cet époxyde ($F = 161^\circ\text{C}$). Connaissant l'architecture moléculaire du spirophosphorane (4), il était indispensable pour préciser le mécanisme de cette réaction de décomposition, de connaître l'architecture moléculaire de l'oxirane (2).

Détermination de la structure

Un monocristal de l'oxyde *trans* d' α,β -dicyano-stilbène de qualité contrôlée au goniomètre optique et microscope polarisant a été sélectionné.

Une étude radiocristallographique complète a été effectuée sur une chambre de précession permettant de préciser le groupe spatial et les constantes cristallographiques de ce composé.

La mesure des réflexions *hkl* a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique de type CAD-4.

L'ensemble des résultats et conditions de mesures est résumé dans le Tableau 1.

Les méthodes présidant au choix des conditions de mesures figurent dans une précédente publication (Mosset, Bonnet & Galy, 1977). Les mesures des réflexions ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée.

Tableau 1. *Données cristallographiques et conditions expérimentales*

Toutes les grandeurs marquées d'un astérisque ont été définies dans un précédent mémoire (Mosset, Bonnet & Galy, 1977).

(a) Données physiques et cristallographiques

Formule: $C_{16}H_{10}N_2O$ $M_r = 246$
 Système cristallin: monoclinique Groupespatial: $P2_1/c$
 $a = 9,337$ (5) (Å) $\beta = 90,52$ (4) $^\circ$
 $b = 11,196$ (3) $V = 1261$ Å 3
 $c = 12,067$ (3) $Z = 4$
 Morphologie: cube de 0,4 mm $F(000) = 512$
 Point du fusion: 161 $^\circ$ C

(b) Conditions d'enregistrement

Température: 20 $^\circ$ C
 Radiation: molybdène
 Monochromatisation: lame de graphite orientée
 Distance cristal-détecteur: 207 mm
 Fenêtre du détecteur: hauteur = 4 mm
 largeur = $(2,30 + 1,8 \text{ tg } \theta)$ mm
 Angle de 'take-off': 2,70 $^\circ$
 Mode de balayage: $\theta/2\theta$
 Angle de Bragg maximum: 28 $^\circ$
 Amplitude de balayage: $(0,60 + 0,347 \text{ tg } \theta)^\circ$
 Valeurs déterminant la vitesse de balayage:
 $\sigma_{\text{pre}}^* = 0,4$, $\sigma^* = 0,015$, $V_{\text{pre}}^* = 10^\circ \text{ min}^{-1}$, $T_{\text{max}}^* = 85\text{s}$
 Contrôle Contrôle
 d'intensité d'orientation
 Réflexions choisies $00\bar{4}$, $22\bar{1}$, $11\bar{2}$ $\bar{7}00$, $0\bar{8}0$, 008
 Périodicité toutes les heures toutes les 100 taches
 d'irradiation

(c) Conditions d'affinement

Nombre de réflexions pour affinement des paramètres réticulaires:
 25
 Nombre de réflexions enregistrées: 2851
 Nombre de réflexions indépendantes: 2730
 Nombre de réflexions utilisées: 1033 (supérieure à 3σ)
 Nombre de variables affinées: 89
 Facteurs de reliabilité:
 $R = \sum |k|F_o| - |F_c| / \sum k|F_o| = 0,052$
 $R_w = [\sum w^2(k|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w^2 k^2 F_o^2]^{1/2} = 0,049$

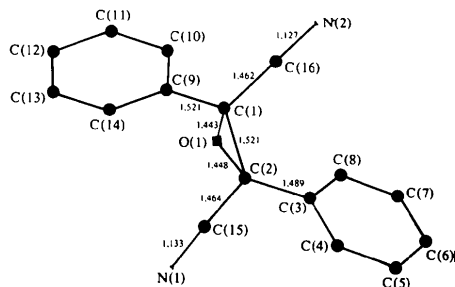


Fig. 1. Numérotation des atomes et distances interatomiques (Å).

La structure cristalline de l'oxyde *trans* d' α,β -dicyano-stilbène a été déterminée par les méthodes directes [programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971)].

L'affinement portant sur l'unité asymétrique a été conduit de la manière suivante: (i) Affinement par

Tableau 2. *Coordonnées atomiques*

	x	y	z
C(1)	-0,1493 (4)	-0,0928 (4)	0,3362 (4)
C(2)	-0,1249 (4)	-0,2226 (4)	0,3684 (3)
C(15)	-0,2533 (5)	-0,2839 (4)	0,4077 (4)
C(16)	-0,0239 (5)	-0,0151 (4)	0,3468 (4)
O(1)	-0,1349 (3)	-0,1852 (3)	0,2537 (2)
N(1)	-0,3489 (4)	-0,3334 (4)	0,4415 (4)
N(2)	0,0704 (4)	0,0470 (4)	0,3558 (4)

Tableau 3. *Coordonnées atomiques et agitation thermique isotrope des atomes appartenant aux groupes rigides*

	x	y	z	B_i (Å 2)
C(3)	0,0135	-0,2741	0,4060	3,23
C(4)	0,0217	-0,3334	0,5072	3,89
C(5)	0,1499	-0,3859	0,5411	4,67
C(6)	0,2698	-0,3791	0,4738	4,41
C(7)	0,2616	-0,3197	0,3727	4,49
C(8)	0,1334	-0,2672	0,3387	4,41
H(14)	-0,0602	-0,3381	0,5531	5,0
H(15)	0,1555	-0,4264	0,6102	5,0
H(16)	0,3574	-0,4149	0,4970	5,0
H(17)	0,3436	-0,3151	0,3267	5,0
H(18)	0,1278	-0,2267	0,2697	5,0
C(9)	-0,2910	-0,0327	0,3409	3,28
C(10)	-0,3101	0,0662	0,4090	3,97
C(11)	-0,4431	0,1221	0,4136	4,57
C(12)	-0,5570	0,0789	0,3501	4,57
C(13)	-0,5379	-0,0199	0,2819	4,94
C(14)	-0,4049	-0,0757	0,2774	4,69
C(110)	-0,2324	0,0957	0,4524	5,0
H(111)	-0,4562	0,1896	0,4601	5,0
H(112)	-0,6448	0,1171	0,3532	5,0
H(113)	-0,6156	-0,0494	0,2386	5,0
H(114)	-0,3918	-0,1433	0,2308	5,0

moindres carrés avec agitation thermique isotrope sur tous les atomes situés directement après le premier traitement par le programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971): $R = 0,220$. (ii) Localisation de l'atome d'azote N(2) manquant (Fig. 1) par série différence. (iii) Affinement comme précédemment sur tous les atomes, les cycles benzéniques hydrogènes compris étant introduits dans le calcul sous forme de blocs rigides, chaque atome conservant néanmoins son agitation isotrope: $R = 0,079$. (iv) Affinement enfin avec paramètres d'agitation thermique anisotrope sur tous les atomes n'appartenant pas à des blocs rigides: $R = 0,052$.

Le Tableau 2 rassemble coordonnées atomiques de tous les atomes traités individuellement et le Tableau 3 coordonnées atomiques et agitation thermique isotrope des atomes affinés en blocs rigides.*

* 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 33551: 5 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 4. Distances interatomiques (Å)

O(1)—C(1)	1,443 (4)	C(16)—N(2)	1,127 (5)
O(1)—C(2)	1,448 (4)	C(2)—C(3)	1,489 (6)
C(1)—C(2)	1,521 (5)	C(2)—C(15)	1,464 (5)
C(1)—C(9)	1,521 (5)	C(15)—N(1)	1,133 (5)
C(1)—C(16)	1,462 (6)		

Tableau 5. Angles interatomiques (°)

C(1)—O(1)—C(2)	63,5 (2)	O(1)—C(2)—C(3)	116,9 (3)
O(1)—C(1)—C(2)	58,4 (2)	O(1)—C(2)—C(15)	113,5 (4)
O(1)—C(1)—C(9)	116,1 (3)	C(3)—C(2)—C(1)	125,3 (4)
O(1)—C(1)—C(16)	114,0 (4)	C(3)—C(2)—C(15)	115,6 (3)
C(9)—C(1)—C(16)	116,1 (3)	C(15)—C(2)—C(1)	114,2 (4)
C(9)—C(1)—C(2)	123,6 (3)	C(1)—C(16)—N(2)	178,2 (6)
C(16)—C(1)—C(2)	115,3 (4)	C(2)—C(15)—N(1)	176,9 (6)
O(1)—C(2)—C(1)	58,1 (2)		

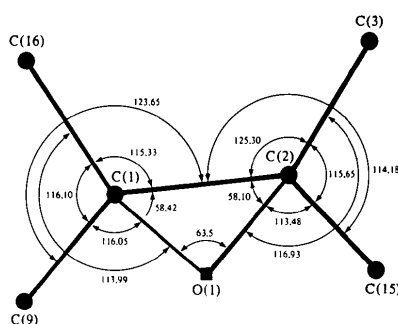
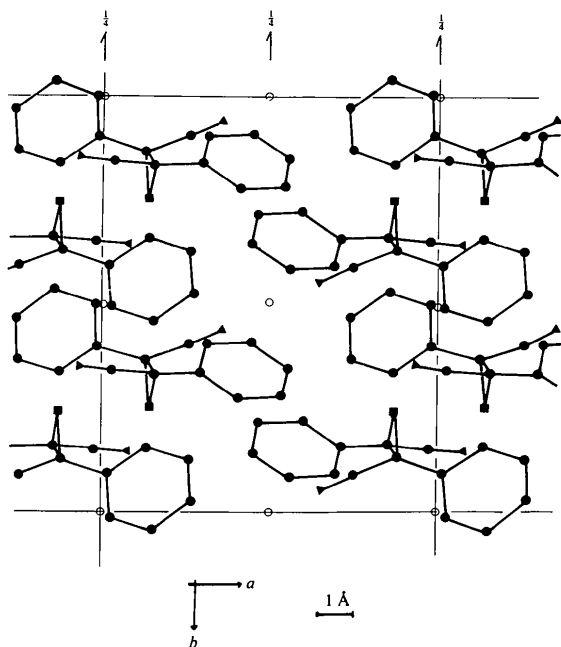


Fig. 2. Angles (°) de valence du cycle oxirane.

Fig. 3. Disposition des différentes molécules dans la maille cristalline projetée sur le plan ab .

Les distances et angles interatomiques avec leurs écarts types sont donnés dans les Tableaux 4 et 5.

Les distances C—C et C—H des cycles benzéniques non indiquées dans ces tableaux ont été prises égales respectivement à 1,392 Å et 0,95 Å.

Dans le Tableau 6 nous présentons l'équation des plans des cycles benzéniques et du cycle oxirane et les angles dièdres entre ces plans.

La Fig. 1 est la représentation de l'oxyde *trans* d' α,β -dicyano-stilbène, précisant les distances interatomiques et les labels des différents atomes utilisés dans les tableaux. Elle montre très nettement la position *trans* des groupes phényles et nitriles par rapport à la liaison C(1)—C(2) du cycle oxirane.

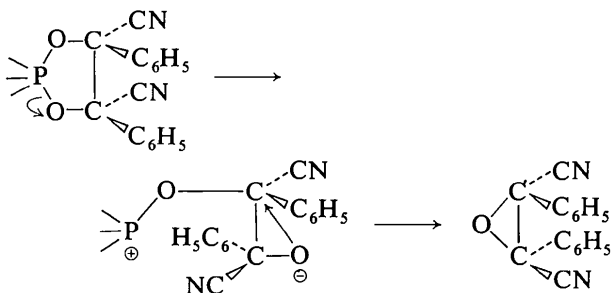
La Fig. 2 représente les différents angles de valence du cycle oxirane.

La Fig. 3 montre la disposition des différentes molécules dans la maille cristalline. Les différentes molécules s'orientent de telle manière que les cycles oxiranes soient pratiquement parallèles au plan (100).

Remarquons que la longueur de la liaison C(1)—C(2) du cycle oxirane, 1,521 Å, a une valeur plus grande que celles déjà relevées dans d'autres oxiranes (Tableau 7).

Conclusion

Cette étude a permis d'apporter des éléments décisifs sur deux points: (i) Confirmation de la structure *trans* de l'oxyde d' α,β -dicyano-stilbène (2), suggérée jusqu'alors sur la base d'une étude de moment dipolaire et de réactions chimiques. (ii) Confirmation du mécanisme de la réaction de décomposition du spirophosphorane (4). En effet la connaissance de la structure cristalline de ce phosphorane *érythro* (4) qui conduit à l'oxirane *trans* (2) est en excellent accord avec les travaux de Ramirez, Gulati & Smith (1968). La réduction du cycle dicyano diphenylé dioxaphospholane s'effectue avec inversion de configuration d'un des atomes de carbone en position 4 ou 5. Ceci suggère que le mécanisme de la scission a lieu avec formation d'un intermédiaire bétaïnique, suivie d'une attaque anionique sur l'atome de carbone en β .



L'oxirane (2) de structure *trans* est donc le terme d'une réaction de décomposition avec inversion de configuration du phosphorane (1).

Tableau 6. *Equations des plans des cycles benzéniques et du cycle oxirane et angles dièdres entre ces plans*Le référentiel trirectangle est orienté de telle façon que $y \parallel b$, $z \parallel c^*$, $x \perp yOz$.

Plan	Atomes définissant les plans	Equations des plans
(1)	C(3)–C(4)–C(5)–C(6)–C(7)–C(8)	$0,2657x + 0,8527y + 0,4497z = 11,6372$
(2)	C(1)–C(2)–O(1)	$0,9887x + 0,1490y - 0,0124z = 9,2819$
(3)	C(9)–C(10)–C(11)–C(12)–C(13)–C(14)	$0,2696x + 0,6028y - 0,7509z = 5,2146$

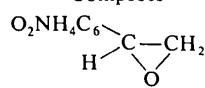
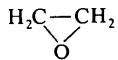
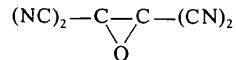
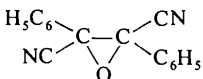
Angles entre les plans

(1) et (3) = 104,4°

(1) et (2) = 67,4

(2) et (3) = 111,5

Tableau 7. *Les distances C–C dans les cycles oxirane*

Composés	C–C (Å)	Technique*	Références
	1,448 (4)	RX	Williams, Crotti, Macchia & Macchia (1975)
	1,472	mW	Cunningham, Boyd, Myers, Gwinn & Levan (1951)
	1,496 (2)	RX	Matthews, Swanson, Mueller & Stucky (1971)
	1,521 (5)	RX	Ce travail

* RX: Diffraction X.

mW: Microondes.

Le CNRS, la DGRST et la DESR ont apporté leur aide matérielle à la réalisation de ce travail.

Références

- BOYER, J. H. & SELVARAJAN, R. (1970). *J. Org. Chem.* **35**, 1229–1230.
- CUNNINGHAM, G. L., BOYD, A. W., MYERS, R. J., GWINN, W. D. & LEVAN, W. J. (1951). *J. Chem. Phys.* **19**, 676–680.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GRIFFIN, G. W., GIBSON, D. M. & ISHIKAWA, K. (1975). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 595–597.
- HAMBERGER, H. & HUISGEN, R. (1971). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 1190–1192.
- MATTHEWS, D. A., SWANSON, J., MUELLER, M. H. & STUCKY, G. D. (1971). *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5945–5953.
- MOSSET, A., BONNET, J.-J. & GALY, J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2639–2644.
- MUKAIYAMA, T., KUWAJIMA, I. & OHNO, K. (1965). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 1954–1957.
- RAMIREZ, F., GULATI, A. S. & SMITH, C. P. (1968). *J. Org. Chem.* **33**, 13–19.
- WILLIAMS, D. J., CROTTI, P., MACCHIA, B. & MACCHIA, F. (1975). *Tetrahedron*, **31**, 993–996.
- WILLSON, M., BURGADA, R. & MATHIS, F. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2241–2245.
- WILLSON, M., MATHIS, F., BURGADA, R., ENJALBERT, R., BONNET, J.-J. & GALY, J. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 629–636, 637–642.