

Dibenzo-1,2;8,9 Bisdéhydro-3,10 [14]Annulènedione-5,12. Isomères *Z,Z* et *E,E*

PAR M. VAN MEERSSCHE, G. GERMAIN, J. P. DECLERCQ ET B. SOUBRIER-PAYEN

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université de Louvain, 1 place L. Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

ET H. P. FIGEYS ET A. FISCH

Service de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de l'Université Libre de Bruxelles, 50 avenue F. D. Roosevelt, B-1050 Bruxelles, Belgique

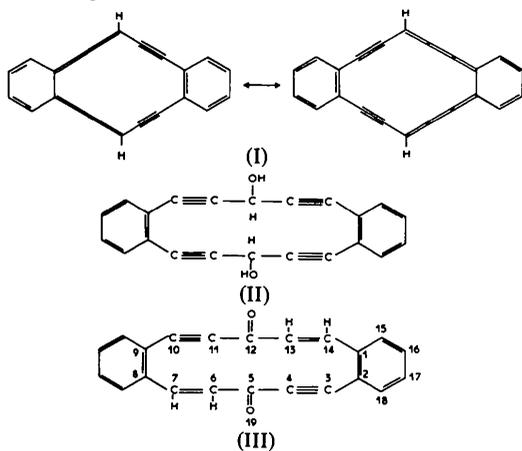
(Reçu le 4 septembre 1978, accepté le 19 décembre 1978)

Abstract

The structures of two geometrical isomers, *Z,Z* and *E,E*, of the title compound, $C_{22}H_{12}O_2$, $M_r = 308.3$, have been determined by X-ray diffraction. The *Z,Z* isomer is monoclinic, $P2_1/n$, $a = 8.904(3)$, $b = 5.775(2)$, $c = 15.608(10)$ Å, $\beta = 107.30(4)^\circ$, $Z = 2$, $V = 766.2$ Å³, $D_x = 1.34$ Mg m⁻³. The *E,E* isomer is triclinic, $P\bar{1}$, $a = 3.878(2)$, $b = 10.076(10)$, $c = 9.724(9)$ Å, $\alpha = 98.27(8)$, $\beta = 91.69(6)$, $\gamma = 92.82(6)^\circ$, $Z = 1$, $V = 375.2$ Å³, $D_x = 1.36$ Mg m⁻³. The *E,E* isomer exhibits orientational disorder of the molecular sites.

Introduction

Dans l'idée de synthétiser un tétrakisdéhydro-dibenzo-[14]annulène 'non-kéluléen' (I) (Figeys, 1969) par une réaction de réduction (Rudledge, 1969) à partir du dialcool macrocyclique (II), la préparation de cette substance a été tentée. La caractérisation du produit obtenu s'avérant difficile par les méthodes spectroscopiques, une analyse par diffraction de rayons X a été faite qui prouve que l'on obtient un produit de double transposition (III) de celui qui était attendu.



0567-7408/79/040857-04\$01.00

La synthèse fut effectuée à partir d'*o*-diéthynylbenzène, selon la manière décrite par Behr, Eglington, Galbraith & Raphaël (1960), avec quelques légères modifications. Le double dérivé de Grignard de cette molécule, obtenu par une réaction d'échange avec le bromure d'éthylmagnésium dans le tétrahydrofurane comme solvant, est mis en réaction avec le formiate d'éthyle dans des conditions de haute dilution. Le mélange réactionnel est chromatographié sur colonne de silice (éluant chloroforme) et la fraction de tête purifiée par chromatographies préparatives successives sur couche mince (SiO₂/CHCl₃). Les cristaux ainsi isolés (60 mg, rendement: 1%) ont été recristallisés plusieurs fois dans le chloroforme. A notre surprise, l'échantillon examiné en vue de l'analyse aux rayons X contenait deux espèces cristallines différentes. Elles se sont révélées correspondre à deux isomères géométriques de la dibenzo-1,2;8,9 bisdéhydro-3,10 [14]annulènedione-5,12, dont l'un (*E,E*) a déjà été obtenu par Kojima, Sakata & Misumi (1972).

Données cristallographiques et détermination des structures

Les conditions d'observation du spectre de diffraction et les méthodes de résolution et d'affinement des structures apparaissent dans le Tableau 1. Ce sont les systèmes de programmes *MULTAN* 76 (Main, Lesinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1976) et *XRAY* 72 (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972) qui ont été utilisés respectivement pour la résolution et l'affinement des deux structures.

Dans le cas de l'isomère *E,E*, la détermination de la structure, qui n'a d'ailleurs pu être menée que dans le groupe spatial *P1*, fait apparaître une molécule quasi-plane de symétrie approximative *mmm*; de plus, les densités électroniques aux emplacements des atomes C(4), C(6), C(11) et C(13) sont largement étalées lorsqu'on les compare à celles des autres atomes – ce

© 1979 International Union of Crystallography

Tableau 1. Mesure des spectres de diffraction et détermination des structures

	Isomère Z,Z	Isomère E,E
Instrument	Diffractomètre Syntex P2 ₁	
Radiation	Cu K α	Mo K α
λ (Å)	1,5418	0,7107
	(Monochromateur de graphite)	
Mode	Balayage ω -2 θ	
Nombre de réflexions indépendantes mesurées	1031	984
Nombre de réflexions observées	693	702
Critère de rejet	$I < 2,5\sigma(I)$	
Résolution de la structure	Méthodes directes (MULTAN 76)	
Affinement	Moindres carrés anisotropes (isotropes pour H) (XRAY 72)	
Observation des hydrogènes	Sur série de Fourier-différence (12/12) (10/12)	
R final	0,045	0,047

qui se marque par des ellipsoïdes de vibration thermique très allongés (Fig. 1); enfin, sur une série-différence, des positions possibles d'hydrogènes apparaissent à distance convenable des carbonés C(3), C(7), C(10), C(14) mais non dans le voisinage de C(4), C(6), C(11) ou C(13). Nous avons interprété ces observations en admettant que la structure, composée de molécules E,E centrosymétriques, présente un désordre qui superpose statistiquement quatre (ou deux, voir Discussion) orientations moléculaires sur chacun des sites. Les quatre orientations procéderaient les unes des autres par rotations binaires autour d'un axe passant approximativement par les centres des noyaux benzéniques et d'un axe C(5), C(12) unissant les deux groupements carbonyle. Dans de tels retournements, la molécule ne modifierait guère son encombrement et la plupart des atomes, à l'exception de ceux qui apparaissent comme très agités et des hydrogènes du macrocycle, réoccuperaient les mêmes emplacements. Les positions 'agitées' proviendraient ainsi de la juxtaposition de quatre sites atomiques peu distants et occupés à 25%. Quant aux positions moyennes des hydrogènes

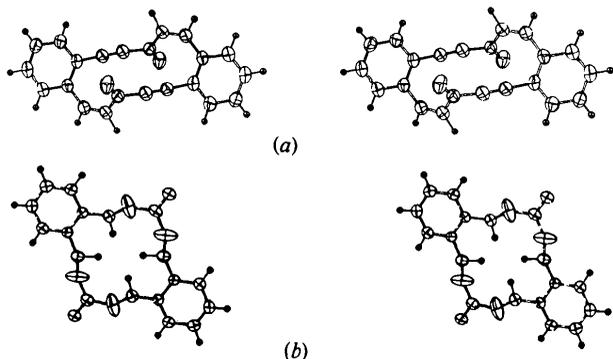


Fig. 1. Vues stéréoscopiques des deux isomères: (a) Z,Z, (b) E,E.

localisées à l'intérieur du cycle, elles seraient occupées une fois sur deux. L'affinement a été fait en adoptant une position atomique unique au centre des ellipsoïdes allongés, en affectant d'un facteur d'occupation d'un demi les quatre sites d'hydrogènes internes au cycle et en négligeant les quatre demi-hydrogènes n'apparaissant pas sur les séries-différence et qui devraient se placer à l'extérieur du macrocycle.

Le Tableau 2 donne les coordonnées atomiques finales des deux molécules.* Comme il vient d'être dit,

* 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 34165: 13 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 2. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$, pour H $\times 10^3$)

	x	y	z
Isomère Z,Z			
C(1)	10458 (2)	7279 (3)	7895 (1)
C(2)	9564 (2)	5272 (3)	7895 (1)
C(3)	8966 (2)	4703 (3)	8622 (1)
C(4)	8452 (2)	4248 (3)	9226 (1)
C(5)	8062 (2)	3794 (3)	10058 (1)
C(6)	8527 (2)	1502 (3)	10458 (1)
C(14)	10895 (2)	8917 (3)	8659 (1)
C(15)	10898 (2)	7820 (3)	7130 (1)
C(16)	10521 (2)	6333 (3)	6395 (1)
C(17)	9698 (2)	4325 (3)	6405 (1)
C(18)	9194 (2)	3804 (3)	7144 (1)
O(19)	7387 (1)	5252 (2)	10375 (1)
H(C6)	1172 (2)	998 (3)	1006 (1)
H(C14)	1076 (2)	1075 (3)	849 (1)
H(C15)	1154 (2)	933 (3)	710 (1)
H(C16)	1087 (2)	672 (3)	587 (1)
H(C17)	941 (2)	323 (4)	591 (1)
H(C18)	856 (2)	242 (3)	713 (1)
Isomère E,E			
C(1)	938 (7)	-2630 (3)	1344 (3)
C(2)	-578 (7)	-1762 (3)	2407 (3)
C(3)	-1465 (8)	-425 (3)	2194 (3)
C(4)	-2751 (11)	583 (4)	2662 (6)
C(5)	-3716 (8)	1904 (3)	2382 (3)
C(6)	-2857 (11)	2319 (6)	1079 (4)
C(14)	1720 (8)	-2192 (3)	33 (3)
C(15)	1697 (8)	-3912 (3)	1589 (3)
C(16)	1023 (9)	-4338 (3)	2842 (3)
C(17)	-442 (9)	-3492 (3)	3874 (3)
C(18)	-1205 (9)	-2223 (3)	3660 (3)
O(19)	-5206 (7)	2622 (2)	3244 (2)
H(C3)*	-62 (16)	-29 (6)	123 (6)
H(C14)	60 (16)	-117 (6)	-3 (6)
H(C15)	269 (8)	-450 (3)	82 (3)
H(C16)	153 (8)	-526 (3)	293 (3)
H(C17)	-88 (8)	-370 (3)	481 (3)
H(C18)	-228 (8)	-162 (3)	441 (3)

* Facteur d'occupation des sites des atomes d'hydrogène: $\frac{1}{2}$ pour H(C3) et H(C14), 1 pour les autres.

ces coordonnées sont celles des positions atomiques moyennes dans le cas de l'isomère *E,E*. La numérotation des atomes est présentée dans le schéma (III) de l'*Introduction*.

Discussion

Les vues stéréoscopiques de la Fig. 1 montrent que les cristaux de la première variété contiennent bien l'isomère *Z,Z* et que ceux de la seconde sont très probablement formés de molécules *E,E* disposées dans un arrangement structural désordonné.

Isomère *Z,Z*

Les Tableaux 3 et 4 présentent les longueurs de liaison et les angles de valence de l'isomère *Z,Z*. Toutes les valeurs sont normales. La moyenne des longueurs des liaisons entre les carbones du cycle benzénique vaut 1,392 Å. La moyenne des distances C—H est de 1,04 Å.

La molécule centrosymétrique est formée de deux moitiés constituées chacune de deux fragments relativement plans (Fig. 1); un premier C(14)—C₆H₄—C≡C(4) et un second C(1)—CH=CH—C(12) se soudent suivant les liaisons C(11)—C(12) [C(11) est l'inverse de C(4) dans le centre de symétrie moléculaire] et C(1)—C(14) avec une torsion autour de cette liaison de quelque 40°.

Dans cette conformation, le macrocycle place les deux atomes d'oxygène en position *endo* et rapproche parallèlement l'une à l'autre les deux chaînes qui relient les cycles benzéniques. La plus petite distance entre atomes des deux chaînes est celle qui sépare C(5) et C(10); elle vaut 2,96 Å et représente aussi l'ordre de grandeur de la séparation entre les deux fragments

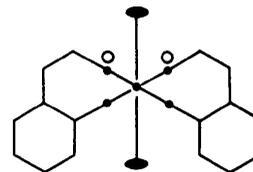
Tableau 3. Distances interatomiques (Å) dans l'isomère *Z,Z*

C(1)—C(2)	1,404 (2)	C(4)—C(5)	1,464 (2)
C(1)—C(14)	1,481 (2)	C(5)—C(6)	1,470 (2)
C(1)—C(15)	1,398 (2)	C(5)—O(19)	1,222 (2)
C(2)—C(3)	1,441 (2)	C(15)—C(16)	1,393 (2)
C(2)—C(18)	1,393 (2)	C(16)—C(17)	1,374 (3)
C(3)—C(4)	1,193 (2)	C(17)—C(18)	1,390 (3)

Tableau 4. Angles de valence (°) dans l'isomère *Z,Z*

C(2)—C(1)—C(14)	123,3 (1)	C(4)—C(5)—C(6)	115,3 (1)
C(2)—C(1)—C(15)	118,5 (2)	C(4)—C(5)—O(19)	120,7 (2)
C(14)—C(1)—C(15)	118,1 (1)	C(6)—C(5)—O(19)	124,0 (2)
C(1)—C(2)—C(3)	121,5 (1)	C(1)—C(15)—C(16)	120,4 (2)
C(1)—C(2)—C(18)	120,3 (2)	C(15)—C(16)—C(17)	120,7 (2)
C(3)—C(2)—C(18)	118,2 (2)	C(16)—C(17)—C(18)	119,8 (2)
C(2)—C(3)—C(4)	179,0 (2)	C(2)—C(18)—C(17)	120,2 (2)
C(3)—C(4)—C(5)	171,0 (2)		

quasi-rectilignes des chaînes dans la région des triples liaisons. La conformation observée semble donc préférée à une autre conformation, *a priori* possible, qui placerait les oxygènes en *exo* imposant une symétrie 2 à une molécule chirale dans laquelle les fragments rectilignes C—C≡C—C seraient croisés:



Isomère *E,E*

Le désordre manifeste qui existe dans la structure cristalline de cet isomère nous empêche d'assimiler les distances entre positions atomiques moyennes à des longueurs de liaisons dans le cycle annulé. On mesure pour ces distances: C(1)—C(14) = 1,443 (4); C(2)—C(3) = 1,448 (4); C(3)—C(4) = 1,191 (5); C(4)—C(5) = 1,460 (5); C(5)—C(6) = 1,433 (5); C(6)—C(7) = 1,172 (5); C(14)—H(C14) = 1,15 (6); C(3)—H(C3) = 1,03 (6) Å.

Dans les cycles benzéniques, on trouve des distances moyennes C—C = 1,39 et C—H = 1,05 Å; les écarts à 120° n'y dépassent pas 1,6° pour les angles C—C—C (moyenne des valeurs absolues des écarts = 0,9°) et 5,0° pour les angles C—C—H (moyenne 1,6°). La distance C—O du carbonyle est de 1,206 (4) Å et les trois angles autour du carbone de ce groupement ne s'écartent pas significativement de 120°.

Les conformations stables de la molécule libre de l'isomère *E,E* doivent appartenir au groupe de symétrie $\bar{1}$. Cette symétrie n'est pas perturbée par les interactions du champ cristallin puisque les centres moléculaires occupent dans la structure des positions qui ont aussi la symétrie ponctuelle $\bar{1}$. La molécule posséderait la symétrie $2/m$ si elle était plane, ce qui semble peu vraisemblable en examinant un modèle compact, les hydrogènes éthyléniques ne trouvant pas assez de place pour se loger dans le plan de l'annulène. Cependant, cette symétrie $2/m$, ou mieux une symétrie plus élevée encore, *mmm*, doit être réalisée à peu de chose près par les cycles benzéniques et les groupements carbonyle. Les pseudo-axes binaires appartenant à cette dernière symétrie seraient les axes du tenseur d'inertie de la molécule.

Comme la symétrie de la densité électronique expérimentale est proche de *mmm* dans la région occupée par une molécule, nous en concluons que cette densité est due à la superposition de quatre orientations moléculaires obtenues par des rotations binaires autour des pseudo-axes dont il vient d'être question. Les positions atomiques apparentes seraient la résultante de quatre positions légèrement différentes si la symétrie

moléculaire est $\bar{1}$, de deux positions pour les fragments de molécule appartenant au groupe ponctuel $2/m$ et, bien entendu, se réduiraient à une position unique pour les fragments répondant à la symétrie mmm .

A en juger d'après les tenseurs d'agitation thermique, ce dernier cas semble bien réalisé par les carbonés des carbonyles et les atomes des cycles benzéniques. Par contre, c'est probablement une séparation trop importante des positions à superposer qui masque l'observation des hydrogènes éthyliquement exocycliques.

Références

BEHR, O. M., EGLINGTON, G., GALBRAITH, A. R. & RAPHAËL, R. A. (1960). *J. Chem. Soc.* pp. 3614–3625.

FIGEYS, H. P. (1969). *Topics in Carbocyclic Chemistry*, ch. V, Tome 1, pp. 269–359, édité par D. M. G. LLOYD. London: Logos Press.

KOJIMA, T., SAKATA, Y. & MISUMI, S. (1972). *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 2834–2836.

MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., 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*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.

RUDLEDGE, T. F. (1969). *Acetylenes and Allenes*, p. 95. New York: Reinhold.

STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 860–866

The Structures of 3,5-Dichloro-1,1-diisopropylamino-1*H*-1 λ^4 ,2,4,6-thiatriazine (I) and 3,5-Bis(phenylthio)-1,1-diisopropylamino-1*H*-1 λ^4 ,2,4,6-thiatriazine (II)*

BY ALAJOS KÁLMÁN AND GYULA ARGAY

Central Research Institute of Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest POB 17, H-1525, Hungary

AND EBERHARD FISCHER AND GERHARD REMBARZ

Section of Chemistry, Wilhelm Pieck University of Rostock, Rostock 25, German Democratic Republic

(Received 12 October 1978; accepted 2 January 1979)

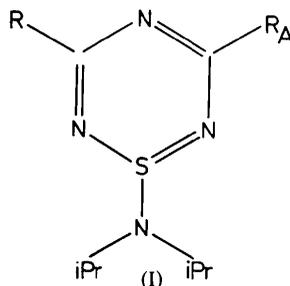
Abstract

The structures of compounds (I) and (II) have been established by X-ray crystallography from diffractometer data. Crystals of (I) ($C_8H_{14}Cl_2N_4S$) are orthorhombic, space group $Pnam$, with $a = 13.170$ (7), $b = 7.537$ (3), $c = 13.137$ (4) Å, $Z = 4$ (i.e. the molecule has mirror symmetry). Crystals of (II) ($C_{20}H_{24}N_4S_2$) are monoclinic, space group $P2_1/c$, with $a = 8.225$ (1), $b = 16.684$ (4), $c = 16.411$ (7) Å, $\beta = 93.84$ (2)°, $Z = 4$. The structures were refined to $R = 0.039$ for 668 reflexions of (I) and to $R = 0.067$ for 1714 reflexions of (II). The thia(IV)triazine ring in both (I) and (II) is non-planar. The S(IV) atom situated at the top of a distorted trigonal pyramid has in both compounds different S–N bond lengths. Nevertheless, their means (1.633 and 1.631 Å) agree with each other and with values reported in the literature.

* This paper is part VI of the series: Stereochemical Investigations of Heterocyclic Compounds.

Introduction

The 1-amino-substituted 1*H*-1 λ^4 ,2,4,6-thiatriazines form a new class of heterocyclic molecules (Schramm, Voss, Rembarz & Fischer, 1974), which can be characterized by a tri-nitrogen-coordinated sulphur centre. This moiety raises questions in the field of chemical bonding and molecular conformation. In order to shed light on these questions X-ray analysis of three related compounds depicted by a general formula



- (I) $R = R_A = Cl$
 (II) $R = R_A = S-C_6H_5$
 (III) $R = Cl, R_A = NH-C_6H_{11}$