

Structures d'Enamines Substituées en α

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

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, 1 place Louis Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

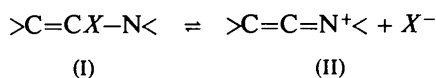
(Reçu le 4 septembre 1978, accepté le 13 décembre 1978)

Abstract

The structures of four enamines, containing the $>C_{\beta}=C_{\alpha}X-N<$ fragment, have been determined from diffractometer data. All are bisenamines $(R_2C=CX-N<)_2$ in which the two N atoms belong to a piperazine ring. Three, with $X = CH_3, CN$ or I , are substituted by methyl groups on the β -vinylic carbon atom ($R = CH_3$) while in the fourth ($X = F$) the groups R_2C are replaced by cyclohexylidene radicals. The four structures are compared with each other and with a fifth piperazine-bis-enamine ($X = Cl, R = CH_3$) previously published. The keteniminium character $>C=C=N^+<$ of the enamine fragment increases with the electronegativity of the X substituent. Crystal data for the four enamines are as follows: (I) $[(CH_3)_2C=C(CH_3)-N(CH_2)_2]_2$, $C_{14}H_{26}N_2$, orthorhombic, $Pbca$, $a = 14.560$ (4), $b = 8.467$ (2), $c = 11.442$ (3) Å, $Z = 4$. (II) $[(CH_3)_2C=C(CN)-N(CH_2)_2]_2$, $C_{14}H_{20}N_4$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 7.401$ (2), $b = 12.477$ (4), $c = 16.190$ (5) Å, $\beta = 100.44$ (2)°, $Z = 4$. (III) $[(CH_3)_2C=CI-N(CH_2)_2]_2$, $C_{12}H_{20}I_2N_2$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 8.888$ (2), $b = 7.482$ (2), $c = 6.940$ (2) Å, $\alpha = 63.30$ (2), $\beta = 100.53$ (2), $\gamma = 108.00$ (2)°, $Z = 1$. (IV) $[(CH_2)_5C=CF-N(CH_2)_2]_2$, $C_{18}H_{28}F_2N_2$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 13.167$ (3), $b = 6.261$ (2), $c = 11.283$ (3) Å, $\beta = 113.14$ (2)°, $Z = 2$.

Introduction

Les énamines porteuses d'un halogène (X) sur l'atome de carbone α -vinylique présentent un double comportement réactionnel caractéristique soit d'une énamine (I) soit d'un halogénure de cétène-iminium (II):



(Colens, Herr, Frisque, Ghosez, Declercq, Germain & Van Meerssche, 1974).

Le présent travail se propose d'analyser les effets, sur la géométrie des molécules, de substituants X de nature différente, tels que F, I, CN, CH_3 , et de comparer les résultats à ceux publiés récemment pour un dérivé où

$X = Cl$ (Van Meerssche, Germain, Declercq & Molhant, 1979). La corrélation de nos mesures avec les observations chimiques et avec les résultats de calculs théoriques en chimie quantique sera publiée ultérieurement.

Une condition de stabilité importante des α -halogénoénamines est la présence de substituants sur l'azote et sur le carbone β -vinylique comme c'est le cas, par exemple, dans la 'tétraméthyl-chlorénamine' $(CH_3)_2C=C(Cl)-N(CH_3)_2$. Toutefois, la plupart de ces halogénoénamines simples sont liquides à température ambiante; c'est la raison qui nous a déterminés à rechercher des produits cristallins plus aisés à manipuler dans les conditions ordinaires et qui a amené l'un de nous (Colens, 1976) à préparer au Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse (Professeur L. Ghosez) de notre Université, des 'bisénamines' dans lesquelles les deux atomes d'azote sont ceux d'un cycle piperazine. Cependant, une fluoroenamine de ce type n'a pas donné de cristaux convenables à l'analyse par diffraction. Aussi, pour $X = F$, avons-nous dû recourir à un autre composé pour lequel, outre les caractéristiques précédentes, des ponts propano relient les substituants méthyle des carbones β -vinyliques de telle sorte que la molécule comporte trois cycles au total, deux groupements cyclohexylidène venant s'ajouter au cycle central de la piperazine.

Quatre composés sont donc analysés dans cet article. Trois sont des bis(X -1 méthyl-2 propène-1 yl)-piperazines-1,4, X étant CH_3, CN ou I ; la quatrième est la bis[cyclohexylidène(fluoro)méthyl]piperazine-1,4. Leurs structures sont comparées à celle de la bis-(chloro-1 méthyl-2 propène-1 yl)piperazine-1,4 étudiée précédemment. Les tableaux comparatifs comportent six entrées car contrairement aux quatre autres, la molécule du dérivé cyané n'est pas centrosymétrique, ce qui amène deux mesures indépendantes des paramètres géométriques du fragment cyanoénamine.

Données expérimentales, résolution et affinement des structures

Le Tableau 1 résume les principales données physiques et cristallographiques. Nous y avons porté le volume, v_0 ,

Tableau 1. *Données cristallographiques*

$X =$	CH ₃	CN	I	F
Formule brute	C ₁₄ H ₂₆ N ₂	C ₁₄ H ₂₀ N ₄	C ₁₂ H ₂₀ I ₂ N ₂	C ₁₈ H ₂₈ F ₂ N ₂
Système	Orthorhombique	Monoclinique	Triclinique	Monoclinique
Groupe spatial	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P$\bar{1}$</i>	<i>P2₁/c</i>
Maille élémentaire				
<i>a</i> (Å)	14,560 (4)	7,401 (2)	8,888 (2)	13,167 (3)
<i>b</i> (Å)	8,467 (2)	12,477 (4)	7,482 (2)	6,261 (2)
<i>c</i> (Å)	11,442 (3)	16,190 (5)	6,940 (2)	11,283 (3)
α (°)			63,30 (2)	
β (°)		100,44 (2)	100,53 (2)	113,14 (2)
γ (°)			108,00 (2)	
<i>V</i> (Å ³)	1410,56	1470,27	391,60	855,32
<i>Z</i>	4	4	1	2
$v_o = V/Z$ (Å ³)	352,64	367,57	391,60	427,66
v_c (Å ³ ; voir texte)	358,6	357,8	385,2	441,2
Masse de l'unité formulaire	222,37	244,34	446,11	310,43
D_x (Mg m ⁻³)	1,047	1,104	1,892	1,206

= V/Z , occupé par une molécule en regard du volume moléculaire calculé (v_c) d'après les règles d'additivité proposées par Immirzi & Perini (1977). Les paramètres réticulaires ont été mesurés sur les diffractomètres à quatre cercles mentionnés au Tableau 2. Ce même tableau indique également les conditions d'enregistrement des spectres de diffraction ainsi que les caractéristiques principales des processus de résolution et d'affinement des structures. Toutes les résolutions (à l'exception de celle du dérivé iodé qui a été faite par interprétation de la fonction de Patterson) ont été obtenues par la méthode de multirésolution à l'aide des systèmes de programmes *MULTAN* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1974/1976). Les affinements ont été menés dans l'approximation des blocs diagonaux selon les programmes *NRC-10* de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966) pour les dérivés $X = \text{CH}_3$, I et F, et selon le programme *XRAY 72* (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972) pour le dérivé $X = \text{CN}$. Dans les quatre structures, les atomes d'hydrogène ont pu être détectés sur des séries de Fourier des différences $F_o - F_c$; leurs positions ont ensuite été affinées par moindres carrés avec facteurs de température isotropes. Les valeurs finales de l'indice R sont calculées en prenant les sommes sur les seules

réflexions considérées comme observées et qui sont celles dont l'intensité I n'est pas inférieure à $2,5\sigma(I)$.*

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34151: 31 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 3. *Ecart-type moyens sur les positions atomiques (Å, $\times 10^3$), les distances interatomiques (Å, $\times 10^3$) et les angles de valence (°)*

$X =$	CH ₃	CN	I	Cl	F
$\sigma(\text{C})$	1	3	4	2	1
$\sigma(\text{N})$	1	2	3	1	1
$\sigma(\text{H})$	10	26	56	33	17
$\sigma(X)$	—	—	0	1	1
$\sigma(\text{C}-\text{C})$	2	4	6	4	2
$\sigma(\text{C}-\text{N})$	2	4	5	3	2
$\sigma(\text{C}-X)$	—	—	4	2	2
$\sigma(\text{C}-\text{C}-\text{C})$	0,1	0,2	0,4	0,2	0,1
$\sigma(\text{C}-\text{N}-\text{C})$	0,1	0,2	0,3	0,2	0,1
$\sigma(\text{C}-\text{C}-\text{N})$	0,1	0,2	0,3	0,2	0,1
$\sigma(\text{C}-\text{C}-X)$	—	—	0,3	0,2	0,1
$\sigma(\text{C}-\text{N}-X)$	—	—	0,3	0,2	0,1

Tableau 2. *Spectre de diffraction; résolution et affinement des structures*

$X =$	CH ₃	CN	I	F
Instrument	Picker	Syntex <i>P2₁</i>	Picker	Picker
Rayonnement	Cu $K\alpha$	Cu $K\alpha$	Mo $K\alpha$	Cu $K\alpha$
Filtre (f) ou monochromateur (m)	$f(\text{Ni})$	$m(\text{graphite})$	$f(\text{Zr})$	$f(\text{Ni})$
$2\theta_{\text{max}}$ (°)	120	114	45	100
Nombre de réflexions indépendantes				
mesurées	1044	1990	1014	874
observées	833	1727	958	725
Résolution de la structure	<i>MULTAN 74</i>	<i>MULTAN 76</i>	Patterson	<i>MULTAN 74</i>
Affinement (moindres carrés)	<i>NRC-10</i>	<i>XRAY 72</i>	<i>NRC-10</i>	<i>NRC-10</i>
R final (%)	5,8	5,8	4,9	4,3

Le Tableau 3 fait mention des écarts-type moyens sur les positions atomiques, les distances interatomiques et les angles de valence, tels qu'on peut les calculer à partir des écarts-type individuels sur les coordonnées atomiques (Tableaux 4 à 7). Ces écarts-type ne varient, en général, que relativement peu pour les différents atomes de même nature d'une molécule, ce qui justifie que nous en prenions la moyenne. Les légères variations d'un atome à l'autre sont à imputer à l'agitation thermique. Tous ces écarts-type sont obtenus par inversion des équations normales de l'affinement par moindres carrés.

La mesure de la différence entre longueurs de liaisons chimiquement équivalentes telles C(1)—C(3) et C(2)—C(3) ou N(6)—C(7) et N(6)—C(8), ou encore entre longueurs de liaisons homologues appartenant aux deux moitiés cristallographiquement indépendantes dans la cyanoénamine non strictement centrosymétrique, permet aussi d'apprécier la cohérence interne de nos résultats. Sur 16 couples de distances, 5 présentent une valeur absolue de la différence (Δ) comprise entre deux et trois fois l'écart-type σ de moindres carrés; pour les 11 autres: $\Delta < 2\sigma$. La valeur moyenne $\langle \Delta/\sigma \rangle$ vaut 1,5. Ces considérations nous amènent à penser que les σ du Tableau 3 sont quelque peu sous-estimés et qu'il serait judicieux de les multiplier par un facteur de l'ordre de 1,5. Comme nous allons comparer les caractères géométriques des quatre énamines décrites ici à ceux d'une cinquième ($X = \text{Cl}$) dont la structure a déjà fait l'objet d'une publication, nous insérons dans le Tableau 3 les indications relatives à la précision de cette analyse de la chloroénamine.

Tableau 4. *Bis(diméthyl-1,2 propène-1 yl)pipérazine-1,4* ($X = \text{CH}_3$): coordonnées atomiques ($\times 10^4$; sauf pour les hydrogènes: $\times 10^3$)

	x	y	z
C(1)	3283 (1)	9457 (2)	6027 (1)
C(2)	2899 (1)	8609 (2)	8090 (1)
C(3)	3602 (1)	9305 (2)	7277 (1)
C(4)	4430 (1)	9752 (2)	7642 (1)
C(5)	5174 (1)	10387 (2)	6852 (1)
N(6)	4647 (1)	9662 (1)	8866 (1)
C(7)	4317 (1)	11012 (2)	9543 (1)
C(8)	5609 (1)	9350 (2)	9157 (1)
H(C1)	331 (1)	849 (2)	567 (1)
H'(C1)	367 (1)	1020 (2)	552 (1)
H''(C1)	273 (1)	1017 (2)	600 (1)
H(C2)	252 (1)	939 (2)	822 (1)
H'(C2)	317 (1)	828 (2)	886 (1)
H''(C2)	266 (1)	744 (2)	770 (1)
H(C5)	549 (1)	1143 (2)	716 (1)
H'(C5)	568 (1)	965 (2)	681 (1)
H''(C5)	496 (1)	1054 (2)	608 (1)
H(C7)	364 (1)	1116 (2)	934 (1)
H'(C7)	467 (1)	1210 (2)	937 (1)
H(C8)	603 (1)	1039 (2)	896 (1)
H'(C8)	580 (1)	839 (2)	873 (2)

Tableau 5. *Bis(cyano-1 méthyl-2 propène-1 yl)pipérazine-1,4* ($X = \text{CN}$): coordonnées atomiques ($\times 10^4$; sauf pour les hydrogènes: $\times 10^3$)

	x	y	z
C(1)	4093 (5)	4289 (2)	11042 (2)
C(2)	2557 (4)	2881 (3)	10016 (2)
C(3)	4279 (4)	3399 (2)	10443 (2)
C(4)	5915 (3)	3073 (2)	10301 (1)
C(5)	7567 (4)	3585 (3)	10719 (2)
N(5)	8926 (4)	3962 (3)	11025 (2)
N(6)	6149 (2)	2202 (2)	9750 (1)
C(7)	7341 (3)	1364 (2)	10177 (1)
C(8)	6801 (4)	2550 (2)	8988 (1)
C(1')	9976 (5)	-1130 (3)	7369 (2)
C(2')	11249 (4)	575 (3)	8087 (2)
C(3')	9736 (4)	-224 (2)	7937 (1)
C(4')	8238 (3)	-123 (2)	8289 (1)
C(5')	6724 (4)	-867 (2)	8102 (2)
N(5')	5466 (4)	-1423 (2)	7980 (2)
N(6')	7991 (2)	752 (1)	8831 (1)
C(7')	6807 (3)	1598 (2)	8403 (1)
C(8')	7345 (4)	415 (2)	9594 (1)
H(C1)	528 (3)	467 (2)	1125 (2)
H'(C1)	320 (3)	476 (2)	1074 (2)
H''(C1)	369 (3)	401 (2)	1152 (2)
H(C2)	271 (3)	235 (2)	961 (2)
H'(C2)	179 (3)	343 (2)	972 (2)
H''(C2)	172 (3)	265 (2)	1035 (2)
H(C7)	864 (3)	165 (2)	1037 (2)
H'(C7)	679 (3)	110 (2)	1067 (2)
H(C8)	600 (3)	313 (2)	869 (2)
H'(C8)	813 (3)	292 (2)	913 (2)
H(C1')	1006 (3)	-86 (2)	681 (2)
H'(C1')	892 (3)	-162 (2)	730 (2)
H''(C1')	1108 (3)	-152 (2)	755 (2)
H(C2')	1136 (3)	99 (2)	754 (2)
H'(C2')	1249 (3)	28 (2)	825 (2)
H''(C2')	1118 (3)	107 (2)	849 (2)
H(C7')	725 (3)	182 (2)	786 (2)
H'(C7')	554 (3)	129 (2)	824 (2)
H(C8')	611 (3)	10 (2)	945 (2)
H'(C8')	820 (3)	-14 (2)	986 (2)

Tableau 6. *Bis(iodo-1 méthyl-2 propène-1 yl)pipérazine-1,4* ($X = \text{I}$): coordonnées atomiques ($\times 10^4$; sauf pour les hydrogènes: $\times 10^3$)

	x	y	z
C(1)	1051 (5)	4466 (7)	-1623 (8)
C(2)	3031 (5)	4625 (7)	-3910 (8)
C(3)	2307 (4)	3598 (5)	-1770 (6)
C(4)	2811 (4)	2065 (5)	-205 (6)
I(5)	1745 (0)	578 (0)	2949 (0)
N(6)	3959 (3)	1203 (4)	-334 (5)
C(7)	3343 (4)	-847 (6)	-334 (7)
C(8)	5394 (4)	1366 (6)	1049 (8)
H(C1)	75 (6)	404 (7)	-15 (8)
H'(C1)	7 (6)	399 (7)	-205 (9)
H''(C1)	129 (6)	582 (7)	-214 (8)
H(C2)	245 (6)	450 (7)	-472 (9)
H'(C2)	400 (6)	430 (7)	-389 (9)
H''(C2)	348 (6)	613 (8)	-434 (9)
H(C7)	249 (6)	-88 (7)	-122 (8)
H'(C7)	307 (6)	-166 (8)	106 (9)
H(C8)	505 (6)	88 (7)	169 (8)
H'(C8)	566 (6)	297 (8)	64 (9)

Les Tableaux 4 à 7 donnent les coordonnées atomiques des quatre composés. Le système de numérotation des atomes est analogue pour tous (Fig. 1). Les atomes d'hydrogène portent le numéro de l'atome de carbone auquel ils sont liés.

Discussion

Les Tableaux 8, 9 et 10 comparent les longueurs de liaison, les angles de valence et les angles de torsion communs aux cinq molécules. La liste des distances C-H ne présentant que peu d'intérêt, nous ne retiendrons que les valeurs moyennes suivantes (Å): dans CH₃, 0,984 (16); dans CH₂ de la pipérazine, 1,020 (6); dans CH₂ du cyclohexylidène, 1,037 (7).

Tableau 7. *Bis[cyclohexylidène(fluoro)méthyl]pipérazine-1,4* (X = F): coordonnées atomiques ($\times 10^4$; sauf pour les hydrogènes: $\times 10^3$)

	x	y	z
C(1)	3074 (1)	7728 (2)	5609 (1)
C(2)	3239 (1)	10225 (2)	7446 (1)
C(3)	2595 (1)	8484 (2)	6551 (1)
C(4)	1651 (1)	7756 (2)	6506 (1)
F(5)	1246 (1)	8582 (1)	7386 (1)
N(6)	954 (1)	6241 (2)	5693 (1)
C(7)	557 (1)	4605 (2)	6344 (1)
C(8)	23 (1)	7153 (2)	4595 (1)
C(9)	3250 (1)	9644 (3)	4867 (2)
C(10)	3952 (1)	11360 (3)	5771 (2)
C(11)	3435 (1)	12098 (2)	6699 (2)
H(C1)	388 (1)	706 (3)	610 (1)
H'(C1)	259 (1)	655 (3)	502 (2)
H(C2)	402 (1)	958 (3)	806 (2)
H'(C2)	281 (1)	1069 (3)	797 (2)
H(C7)	121 (1)	391 (3)	707 (1)
H'(C7)	-3 (1)	532 (3)	655 (2)
H(C8)	-57 (1)	799 (3)	486 (1)
H'(C8)	30 (1)	831 (3)	419 (1)
H(C9)	360 (1)	911 (3)	433 (2)
H'(C9)	245 (1)	1027 (3)	434 (2)
H(C10)	472 (1)	1077 (3)	632 (2)
H'(C10)	402 (1)	1266 (3)	528 (1)
H(C11)	267 (1)	1292 (3)	624 (1)
H'(C11)	391 (1)	1330 (3)	737 (2)

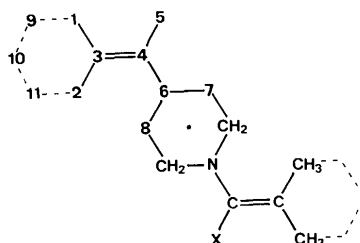


Fig. 1. Numérotation des atomes.

Cycle de la pipérazine

La partie centrale de la molécule est remarquablement constante d'un composé à l'autre et fait apparaître une conformation chaise de symétrie $2/m$. Les angles de torsion y valent en moyenne $\pm 59^\circ$; ils sont légèrement plus petits pour le dérivé iodé dans lequel le cycle s'aplatit quelque peu, peut-être sous l'effet d'une répulsion de l'iode vis-à-vis des hydrogènes des méthylènes. Les moyennes des angles de valence sont les suivantes: (N-C-C) = $109,5 (1)^\circ$ et (C-N-C) = $110,2 (1)^\circ$ si on exclut du calcul de cette dernière valeur l'angle mesuré sur le dérivé iodé ($112,8^\circ$), angle qui pourrait être un peu plus grand pour les raisons que nous venons d'invoquer. Les longueurs moyennes pondérées des liaisons valent: (C-C) = $1,517 (1) \text{ \AA}$ et (N-C) = $1,465 (1) \text{ \AA}$. Les différences entre les valeurs

Tableau 8. Distances interatomiques (Å)

	X = CH ₃	(CN) ₁	(CN) ₂	I	Cl	F
C(1)-C(3)	1,509	1,497	1,488	1,492	1,501	1,501
C(2)-C(3)	1,504	1,484	1,486	1,492	1,500	1,508
C(3)-C(4)	1,332	1,336	1,342	1,310	1,330	1,306
C(4)-X(5)	1,510	1,436	1,445	2,201	1,790	1,398
C(4)-N(6)	1,437	1,436	1,433	1,399	1,396	1,386
N(6)-C(7)	1,462	1,459	1,464	1,461	1,461	1,471
N(6)-C(8)	1,464	1,469	1,465	1,458	1,468	1,474
C(7)-C(8')	1,522	1,514	1,519	1,517	1,521	1,510
C(5)-N(5)		1,139	1,149			

Tableau 9. Angles de valence ($^\circ$)

	X = CH ₃	(CN) ₁	(CN) ₂	I	Cl	F
C(1)-C(3)-C(2)	114,2	116,9	116,1	115,2	115,4	114,9
C(1)-C(3)-C(4)	123,5	122,0	122,3	125,7	124,3	123,8
C(2)-C(3)-C(4)	122,2	121,1	121,6	119,1	120,3	121,2
C(3)-C(4)-X(5)	124,2	120,3	121,3	118,7	118,7	117,8
C(3)-C(4)-N(6)	119,4	123,5	122,6	126,4	126,4	129,6
X(5)-C(4)-N(6)	116,4	116,2	116,0	114,9	114,9	112,6
C(4)-N(6)-C(7)	113,8	112,3	113,1	114,8	115,1	114,8
C(4)-N(6)-C(8)	116,6	113,1	113,3	116,6	113,7	114,0
C(7)-N(6)-C(8)	109,6	110,3	110,3	112,8	110,6	110,4
N(6)-C(7)-C(8')	109,7	109,5	109,7	109,5	109,9	109,8
N(6)-C(8)-C(7')	109,0	109,4	109,8	109,6	109,1	109,4
C(4)-C(5)-N(5)		176,5	176,1			
Σ N(6)*	340,0	335,7	336,7	344,2	339,4	339,2

* Somme des angles autour de N(6).

Tableau 10. Angles de torsion ($^\circ$)

	X = CH ₃	(CN) ₁	(CN) ₂	I	Cl	F
C(1)-C(3)-C(4)-N(6)	176	178	-179	178	-177	177
C(2)-C(3)-C(4)-N(6)	-4	-1	0	-2	2	2
C(1)-C(3)-C(4)-X	-3	-1	-3	0	1	-3
C(2)-C(3)-C(4)-X	177	180	176	180	180	-178
C(3)-C(4)-N(6)-C(7)	-82	-123	99	-107	-122	133
C(3)-C(4)-N(6)-C(8)	149	112	-134	118	108	-98
C(3)-C(4)-N(6)-PLN*	33	-6	-17	5	-7	17
C(7)-N(6)-C(8)-C(7')	60	59	-59	58	59	-59
N(6)-C(7)-C(8')-N(6')	60	59	-59	56	59	-59

* PLN (paire libre de l'azote) direction définie, en projection de Newman suivant C(4)-N(6), par la bissectrice du grand angle C(7)-N(6)-C(8).

individuelles et ces moyennes sont pour la plupart de l'ordre de 1 à 2σ . Mais ces différences sont un peu supérieures dans le cas du dérivé fluoré qui semble manifester un léger allongement des liaisons N—C (1,427 Å).

Fragment X-énamine

La partie de la molécule constituée des atomes C(1), C(2), C(3), C(4), N(6), X, sans être strictement plane, dévie peu de la planéité comme le montrent les angles de torsion autour de la liaison C(3)—C(4).

Parmi les angles de valence, si certains — comme les angles autour de C(3) — demeurent relativement constants d'un composé à l'autre, les autres — et c'est le cas des angles entourant C(4) — varient de manière significative avec la nature du substituant X. Cet effet est particulièrement sensible pour l'angle C(3)—C(4)—N(6) qui voit sa valeur augmenter de plus de 10° en passant de X = CH₃ à X = F. A nouveau, en considérant les angles autour de C(3), on voit que le dérivé iodé et, dans une moindre mesure, le dérivé chloré se situent quelque peu en marge du comportement moyen. Encore une fois, la valeur légèrement plus forte de C(1)—C(3)—C(4) pourrait provenir d'une répulsion entre I porté par C(4) et les hydrogènes du méthyle C(1)H₃.

Des observations similaires peuvent être faites sur les longueurs des liaisons. C(1)—C(3) et C(2)—C(3) sont non seulement fort semblables entre elles mais relativement constantes d'un composé à l'autre. Leur valeur

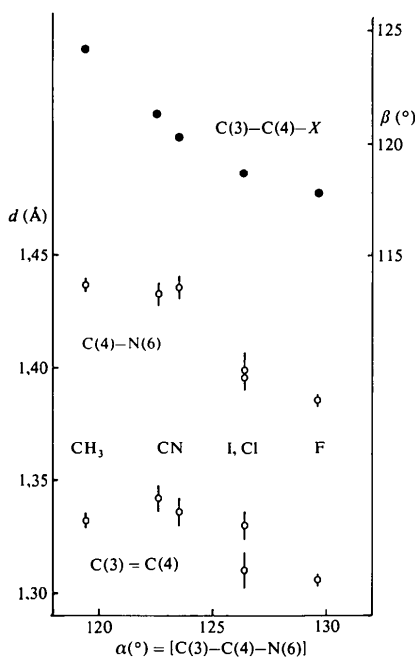


Fig. 2. Corrélation des longueurs d des liaisons C(4)—N(6) et C(3)—C(4), et de l'angle $\beta = [C(3)-C(4)-X]$ avec l'angle $\alpha = [C(3)-C(4)-N(6)]$. Les traits verticaux délimitent un domaine de $\pm 1,5\sigma$ autour des longueurs observées.

moyenne est de 1,502 (1) Å. Par contre, les liaisons C(4)—N(6) et, à un degré moindre, C(3)—C(4), ont des longueurs qui sont sensibles à la nature de X. La distance C(4)—N(6) augmente d'un terme à l'autre de la séquence X = F, Cl, I, CN, CH₃. L'effet, bien que moins net, va *grosso modo* dans le même sens pour la distance C(3)—C(4). La séquence précédente peut être rapprochée de celle des électronégativités de Pauling (1945) pour les halogènes (F > Cl > I) et d'une suite semblable (F > Cl > I > CN > CH₃) provenant d'une échelle d'électronégativité suggérée par les glissements chimiques en RMN du proton dans les composés CH₃X et CH₃CH₂X (Spiesecke & Schneider, 1961).

L'ouverture de l'angle C(3)—C(4)—N(6) est comittante à l'allongement de la liaison C(4)—N(6), en passant de X = F à X = CH₃ (Fig. 2). On peut supposer que ces deux effets sont des manifestations d'une structure électronique du fragment énamine s'approchant de plus en plus de la forme cétène-iminium $>C=C=N^+<$ à mesure que X est plus électro-négatif et que, par conséquent, la liaison C(4)—X devient plus ionique. Ce dernier point se traduit par un allongement de la liaison C—X qui est manifeste lorsque l'on compare les distances C—X mesurées dans nos énamines à celles observées par microondes ou diffraction d'électrons sur les dérivés vinyliques correspondants (Tableau 11).

Dans toutes les énamines contenant des groupements méthyle, ceux-ci se disposent d'une manière qui préserve le plan de symétrie moléculaire. Autour des liaisons C(1)—C(3), C(2)—C(3) ou C(4)—C(5), un lien C—H se place toujours en *cis* par rapport à la double liaison C(3)=C(4) (Fig. 3). Cette règle se vérifie même

Tableau 11. Comparaisons des distances C—X dans les énamines et les dérivés vinyliques (Å)

X	$>C=CX-N<$	$CH_2=CHX$	Référence
F	1,398	1,344	Morgan & Goldstein (1959)
Cl	1,790	1,740	Kaplan (1959)
I	2,201	2,092	Poynter (1954)
CN	1,440	1,425	Costain & Stoicheff (1959)
CH ₃	1,510	1,488	Lide & Mann (1957)

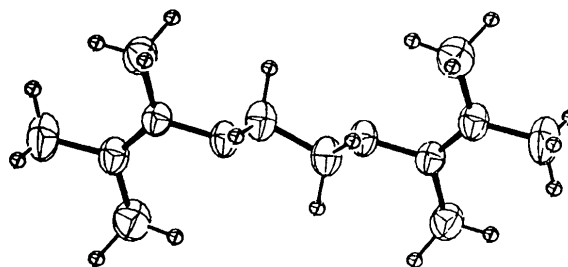


Fig. 3. Vue suivant une perpendiculaire au plan de symétrie du cycle central de la structure de la bis(diméthyl-1,2 propène-1 yl)-pipérazine-1,4.

dans le dérivé fluoré pour lequel deux liaisons C(1)–H et C(2)–H du fragment cyclohexylidène se placent dans le plan de l'oléfine.

Cyclohexylidène

Ce cycle, qui existe dans le dérivé fluoré (Fig. 4), y prend la conformation chaise. Ses dimensions, qui n'appellent guère de commentaires, sont données au Tableau 12.

Jonction X-énamine-pipérazine

L'atome d'azote de la pipérazine est pyramidal; la somme des angles entourant N(6) est en moyenne de 339° (Tableau 9). La paire libre de l'azote s'oriente *grosso modo* dans le plan du fragment énamine, en prenant, pour des raisons stériques, la position *trans* par rapport au substituant X: la disposition en *cis* est interdite par l'interaction d'un des méthyles portés par C(3) avec les méthylènes C(7)H₂ et C(8)H₂ de la

Tableau 12. Dimensions du cyclohexylidène

Atomes		Distance (Å)	Angle (°)	Torsion endocyclique (°)
1	2 3 4			
C(1)–C(3)–C(2)–C(11)		1,501	114,9	–54
C(3)–C(2)–C(11)–C(10)		1,508	109,5	55
C(2)–C(11)–C(10)–C(9)		1,532	111,7	–57
C(11)–C(10)–C(9)–C(1)		1,520	110,9	55
C(10)–C(9)–C(1)–C(3)		1,528	111,3	–53
C(9)–C(1)–C(3)–C(2)		1,524	111,1	53
Valeur moyenne		1,519	111,6	54,5

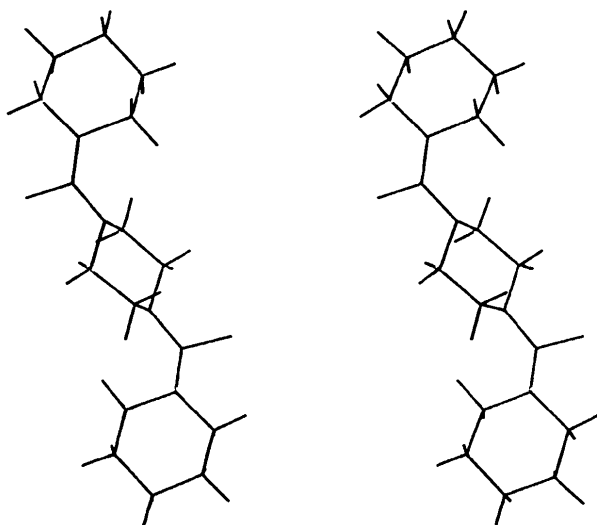


Fig. 4. Conformation de la bis[cyclohexylidène(fluoro)méthyl]-pipérazine-1,4.

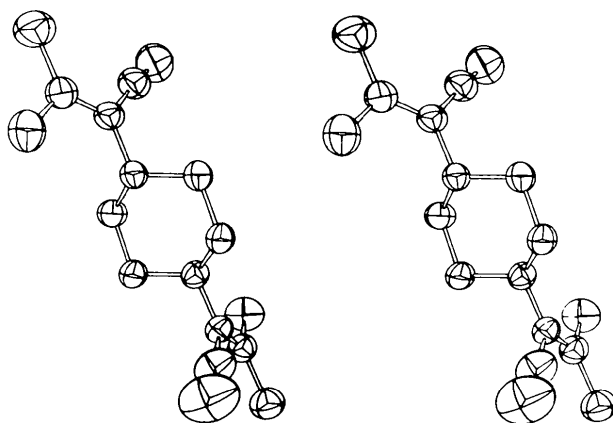


Fig. 5. Conformation et ellipsoïdes d'agitation thermique (50% de probabilité) des atomes de la bis(cyano-1-méthyl-2-propène-1-yl)-pipérazine-1,4, à l'exception des hydrogènes.

pipérazine. Cette conformation de la jonction, normale pour un cumulène du type $>C=C=N^+<$, n'est pas celle qui est prévue théoriquement dans le cas de la vinylamine $CH_2=CH-NH_2$ pour laquelle Müller & Brown (1978) calculent un minimum d'énergie lorsque la paire libre se place à 98° de C(3)–C(4), dans une projection de Newman selon C(4)–N(6). D'après ces auteurs, la conformation correspondant à un angle de paire libre de 0° posséderait une énergie supérieure de $29,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ à celle du minimum. Dans les énamines substituées étudiées ici, l'encombrement stérique semble exclure des conformations pour lesquelles l'angle de paire libre serait proche de 90° mais, à part la tendance à la formation d'un cumulène, nous n'avons aucune explication à l'apparition de conformations dans lesquelles le plan de symétrie de la pipérazine et celui de l'énamine se confondent presque. S'il en était rigoureusement ainsi, l'ensemble de la molécule posséderait la symétrie $2/m$. En fait, on observe des angles de paire libre, C(3)–C(4)–N(6)–PLN dans le Tableau 10, qui s'échelonnent de 6 à 33° et dont la moyenne des valeurs absolues vaut 14° . A cet égard, le cas du dérivé cyané est instructif car dans une même molécule les deux plans des énamines forment des dièdres différents (6 et 17°) avec le plan de la pipérazine (Fig. 5). Ceci nous montre que ces angles sont bien plus imposés par l'empilement cristallin que par des contraintes intramoléculaires. A notre avis, la rotation autour de la liaison C(4)–N(6) doit être relativement aisée dans un large domaine angulaire centré sur 0° . La forme des ellipsoïdes d'agitation thermique des atomes C(5) et N(5) du groupement cyano (Fig. 5) semble bien confirmer cette conclusion.

Les auteurs remercient le Professeur L. Ghosez de leur avoir soumis ce problème et d'avoir dirigé les travaux de synthèse dans son laboratoire. L'un d'eux (JPD) marque sa reconnaissance envers le Fonds

National (Belge) de la Recherche Scientifique pour le mandat dont il bénéficie. Le diffractomètre Syntex P2₁ a été acquis grâce à un crédit du Fonds de la Recherche Fondamentale Collective.

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.
- COLENS, A. (1976). Thèse de doctorat. Univ. de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgique.
- COLENS, A., HERR, M., FRISQUE, A. M., GHOSEZ, L., DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G. & VAN MEERSSCHE, M. (1974). Communication au Symposium de Chimie Organique Physique, Liège.
- COSTAIN, C. C. & STOICHEFF, B. P. (1959). *J. Chem. Phys.* **30**, 777–782.
- IMMIRZI, A. & PERINI, B. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 216–218.
- KAPLAN, L. H. (1959). *Diss. Abstr.* **19**, 3130.
- LIDE, D. R. & MANN, D. E. (1957). *J. Chem. Phys.* **27**, 868–873.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974/1976). *MULTAN 74/76: 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.
- MORGAN, H. H. & GOLDSTEIN, J. H. (1959). *J. Chem. Phys.* **30**, 1025–1028.
- MÜLLER, K. & BROWN, L. D. (1978). *Helv. Chim. Acta*, **61**, 1407–1418.
- PAULING, L. (1945). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 60. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- POYNTER, R. L. (1954). *Diss. Abstr.* **14**, 2193.
- SPIESECKE, H. & SCHNEIDER, W. G. (1961). *J. Chem. Phys.* **35**, 722–730.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- VAN MEERSSCHE, M., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & MOLHANT, N. (1979). *Cryst. Struct. Commun.* A paraître.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 913–920

Structure de Deux Formes du Naphtalène–Dianhydride d'Acide Pyromellitique: Etude du Désordre d'Orientation dans la Forme Orange

PAR MICHÈLE LE BARS-COMBE, BERNADETTE CHION ET JANINE LAJZÉROWICZ-BONNETEAU

Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Laboratoire de Spectrométrie Physique, Boîte postale n° 53, 38041 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 6 juillet 1978, accepté le 3 janvier 1979)

Abstract

Naphthalene–pyromellitic dianhydride (N-PMDA), C₁₀H₈·C₁₀H₂O₆, is a weak π - π^* charge-transfer complex; it crystallizes in two forms which give yellow and orange crystals. We have solved the two structures. The yellow form is ordered: $C2/m$, $a = 9.173$ (4), $b = 12.914$ (5), $c = 6.847$ (3) Å, $\beta = 103.95$ (5)°, $Z = 2$. In the orange form [$P2_1/c$, $a = 8.582$ (4), $b = 7.074$ (4), $c = 13.135$ (5) Å, $\beta = 98.87$ (5)°, $Z = 2$] the naphthalene molecules are disordered. Constrained refinement of the structure of the orange form leads to two possible orientations for the naphthalene molecules with respective occupancies of 0.72 and 0.29. Short intermolecular distances less than 3 Å are found for O...C=O. The packing is a classical alternate stacking for both forms.

0567-7408/79/040913-08\$01.00

Introduction

Le naphtalène–dianhydride d'acide pyromellitique (N-PMDA) est un des nombreux complexes moléculaires de type π - π^* à faible transfert de charge, largement étudiés actuellement (Herbstein, 1971; Foster, 1973). Beaucoup parmi ces complexes présentent une agitation moléculaire importante et de nombreux cas de désordres de type statique ou dynamique ont été décrits.

Le N-PMDA a été synthétisé sous deux formes nettement distinctes: une forme jaune et une forme orange, que nous avons toutes deux étudiées. Pour le N-PMDA jaune, une hypothèse de structure a été formulée (Boeyens & Herbstein, 1965), et une étude dynamique du mouvement moléculaire faite en RMN (Fyfe, Harold-Smith & Ripmeester, 1976) et spectro-

© 1979 International Union of Crystallography