

- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, p. 149. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP*. Report ORNL 5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LEHNERT, R. & SEEL, F. (1980). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **464**, 187–194.
- MC EUEN, A. R. (1981). *Inorganic Biochemistry*, Vol. 2, edited by H. A. O. HILL, pp. 249–282. London: The Royal Society of Chemistry.
- McMULLAN, R. K., EPSTEIN, J., RUBLE, J. R. & CRAVEN, B. M. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 688–691.
- PHILLIPS, F. L., SHREEVE, F. M. & SKAPSKI, A. C. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 687–692.
- STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C. W., AMMON, H. L., HECK, H. & FLACK, H. (1976). The XRAY76 system. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Centre, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

*Acta Cryst.* (1983). **C39**, 1034–1036

**Dibromo[ $\alpha$ -(*tert*-butyl-1 aziridinyl-2)benzylidèneamine]zinc(II), [ZnBr<sub>2</sub>(C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>)] (1), et  
Dibromo[ $\alpha$ -(*tert*-butyl-1 aziridinyl-2)benzylamine]zinc(II), [ZnBr<sub>2</sub>(C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>)] (2)**

PAR ROMUALD BARTNIK ET STANISLAW LESNIAK

*Université de Łódź, Institut de Chimie, Narutowicza 68, 90–136 Łódź, Pologne*

ANDRÉ LAURENT

*Laboratoire de Chimie Organique III, Université Claude Bernard–Lyon I, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France*

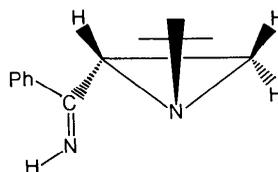
ET RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

*Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude Bernard–Lyon I, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France*

(Reçu le 16 septembre 1982, accepté le 29 avril 1983)

**Abstract.** (1)  $M_r = 427.5$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 7.750$  (2),  $b = 23.044$  (4),  $c = 11.852$  (3) Å,  $\beta = 130.42$  (2)°,  $V = 1611$  (2) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.76$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 6.8$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 840$ ,  $T = 295$  K,  $R = 0.037$  for 1422 unique reflections. (2)  $M_r = 429.5$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.787$  (4),  $b = 9.855$  (1),  $c = 10.823$  (4) Å,  $\alpha = 101.91$  (2),  $\beta = 100.87$  (3),  $\gamma = 88.61$  (2)°,  $V = 798$  (2) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 1.79$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 6.9$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 424$ ,  $T = 295$  K,  $R = 0.058$  for 2380 unique reflections. (1) and (2) are chelate compounds, the Zn atoms in each being tetrahedrally surrounded by the two Br atoms and the two N atoms of the ligand involved. The formation of (1) would explain the stereospecificity of the reduction of the chelating imine by Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> or (ZnBr<sub>2</sub> + 2 NaBH<sub>4</sub>) into the sole *erythro* isomer of the corresponding amine, the configuration of which is precisely characterized by means of (2).

**Introduction.** La structure de (1) et (2) a été établie en vue d'expliquer la stéréospécificité de la réduction en milieu protique (CH<sub>3</sub>OH) par Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ou par (ZnBr<sub>2</sub> + 2 NaBH<sub>4</sub>) de l'imine (aziridinoimine):



En effet, avec ces deux réducteurs, l'isomère *érythro* de l'amine correspondante est seul obtenu. Les modes opératoires ainsi que la synthèse directe de (1) et (2) ont été décrits par ailleurs (Bartnik, Laurent & Lesniak, 1982). En l'absence de zinc, la réduction donne un mélange d'isomères *érythro* et *thréo*. (1) et (2) peuvent être obtenus par addition de ZnBr<sub>2</sub> à une solution dans le méthanol de l'imine pour (1) et de l'amine pour (2). La réduction stéréospécifique de l'imine peut s'effectuer aussi bien à partir de (1) mis en suspension dans le méthanol. En outre, la formation de (2) est un moyen de déterminer la configuration de l'isomère *érythro* de l'amine obtenue après réduction de l'imine.

**Partie expérimentale.** Pour le chélate (1): cristallisation dans le méthanol; parallélépipède taillé 0,15 × 0,20 × 0,40 mm; diffractomètre Nonius CAD-4; paramètres

de réseaux affinés par moindres carrés utilisant 25 réflexions; absences systématiques  $h0l$  pour  $l = 2n+1$ ,  $0k0$  pour  $k = 2n+1$ . Corrections de Lorentz et de polarisation, absorption ignorée. 3497 réflexions indépendantes examinées pour  $1 \leq 2\theta \leq 58^\circ$ ,  $-10 \leq h \leq 8$ ,  $0 \leq k \leq 31$ ,  $0 \leq l \leq 15$ . Réflexion standard  $\bar{2}52$ , variation maximale de 2,4% autour de la valeur moyenne. Réflexions observées si  $I > 1,25\sigma(I)$  et  $I > 1,3I_{\text{fond}}$ . Patterson et atome lourd. Hydrogènes par série-différence.  $B$  pour chaque H pris égal au  $B_{\text{eq}}$  de l'atome porteur. Affinement final sur  $F$  avec matrice complète concernant  $x, y, z, \beta_{ij}$  des atomes non-H et  $x, y, z$  des hydrogènes;  $wR = 0,046$ ,  $S = 1,072$ ,  $w = (a|F_o| + b)^{-2}$  d'après  $|AF| = f(|F_o|)$ ;  $f$  pris dans les *International Tables for X-ray Crystallography* (1974);  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,52$  (atomes non-H); série-différence finale:  $\Delta\rho \leq 0,2$  e  $\text{\AA}^{-3}$ .

Pour le chélate (2): comme pour (1) sauf spécifications suivantes:  $0,10 \times 0,20 \times 0,50$  mm; pas d'absences systématiques; 3641 réflexions indépendantes examinées pour  $1 \leq 2\theta \leq 60^\circ$ ,  $-10 \leq h \leq 10$ ,  $-13 \leq k \leq 13$ ,  $0 \leq l \leq 15$ . Standard  $25\bar{3}$ , variation 4,8%.  $wR = 0,073$ ,  $S = 0,985$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 1,2$  (atomes non-H); série-différence finale:  $\Delta\rho \leq 0,38$  e  $\text{\AA}^{-3}$ .

Pour les deux chélates: programmes en Fortran IV *PBS, FDS, FOURIER, ANIS, DIST* [voir Quaglieri, Loiseleur & Thomas (1972)] et *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964).

**Discussion.** Le Tableau 1 donne la liste des paramètres atomiques, le Tableau 2 les distances et angles intramoléculaires.\*

Les molécules ont été dessinées (Figs. 1 et 2) au moyen du programme *ORTEP* (Johnson, 1965). Dans les deux cas, l'atome de zinc est chélaté par le coordinat. Les plans moyens calculés (déposés) montrent que les cinq atomes du cycle de chélation sont coplanaires dans (1) alors qu'il y a de légères distorsions dans (2). Le zinc dans chaque molécule est entouré tétraédriquement par les deux atomes d'azote du coordinat concerné et par les deux atomes de brome. Dans ces tétraèdres, sans doute à cause de la chélation, l'angle  $N(1)-Zn-N(2)$  est plus fermé que dans le bis(benzoylaziridine)dibromozinc(II) où il n'y a pas de chélation et où nous avons observé une valeur plus élevée [ $90,2(6)^\circ$ ], valeur d'ailleurs relativement faible en soi (Faure, Loiseleur, Bartnik, Lesniak & Laurent, 1981).

Le chélate (2) montre de manière évidente la configuration *érythro* de l'amine chélatante.

Concernant la conformation des molécules, on peut remarquer que dans chacune d'elles, le groupe *tert*-

butyle présente la même disposition. Par raison vraisemblablement d'encombrement stérique, un seul méthyle est orienté du côté des atomes de brome et l'angle  $N(1)-C(1)-C(3)$  présente une ouverture plus grande d'environ  $9^\circ$  que les deux autres angles homologues. Les angles dièdres entre le plan moyen du cycle de chélation et l'aziridine sont voisins:  $77,7^\circ$  pour (1) et  $82,2^\circ$  pour (2). On observe par ailleurs une orientation très différente du phényle puisque l'angle avec le cycle de chélation est:  $26,6^\circ$  pour (1) et  $154,6^\circ$  pour (2).

Tableau 1. *Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalente, avec écarts-type, pour (1) puis (2)*

	$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$			
	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
<b>Chélate (1)</b>				
Br(1)	0,9909 (2)	-0,1347 (1)	0,3655 (1)	5,8 (1)
Br(2)	0,5432 (2)	-0,1147 (1)	-0,0702 (1)	5,2 (1)
Zn	0,6150 (2)	-0,1146 (1)	0,1551 (1)	4,1 (1)
N(1)	0,3605 (12)	-0,1537 (3)	0,1458 (8)	4,1 (3)
N(2)	0,5011 (14)	-0,0425 (3)	0,1865 (9)	4,6 (4)
C(1)	0,3758 (20)	-0,2134 (4)	0,1977 (15)	6,2 (6)
C(2)	0,5504 (24)	-0,2099 (5)	0,3683 (14)	6,4 (7)
C(3)	0,1542 (20)	-0,2384 (5)	0,1508 (15)	5,9 (5)
C(4)	0,4585 (22)	-0,2521 (5)	0,1358 (17)	6,1 (6)
C(5)	0,2548 (15)	-0,1089 (4)	0,1717 (11)	4,5 (5)
C(6)	0,1322 (19)	-0,1316 (6)	0,0158 (13)	6,3 (8)
C(7)	0,3595 (14)	-0,0498 (3)	0,2057 (10)	3,9 (4)
C(8)	0,2896 (14)	-0,0046 (4)	0,2550 (10)	3,8 (4)
C(9)	0,4331 (16)	0,0406 (4)	0,3415 (11)	4,6 (4)
C(10)	0,3747 (20)	0,0820 (4)	0,3952 (13)	5,4 (6)
C(11)	0,1730 (21)	0,0785 (5)	0,3638 (14)	6,2 (6)
C(12)	0,0245 (21)	0,0344 (5)	0,2764 (16)	6,8 (6)
C(13)	0,0847 (17)	-0,0075 (4)	0,2244 (13)	5,3 (5)
<b>Chélate (2)</b>				
Br(1)	1,15130 (9)	0,48541 (7)	0,20302 (8)	3,9 (1)
Br(2)	1,15666 (9)	0,08684 (7)	0,17966 (9)	4,8 (1)
Zn	0,97970 (8)	0,28010 (7)	0,15362 (8)	3,1 (1)
N(1)	0,7479 (6)	0,2652 (5)	0,2178 (6)	3,0 (2)
N(2)	0,8203 (6)	0,2622 (6)	-0,0242 (6)	3,1 (3)
C(1)	0,7290 (8)	0,3261 (7)	0,3531 (7)	3,4 (3)
C(2)	0,7318 (13)	0,4819 (8)	0,3643 (11)	5,1 (4)
C(3)	0,5600 (11)	0,2816 (11)	0,3900 (10)	5,0 (5)
C(4)	0,8868 (13)	0,2775 (12)	0,4385 (11)	5,6 (5)
C(5)	0,6004 (7)	0,2648 (7)	0,1099 (7)	3,1 (3)
C(6)	0,6592 (9)	0,1318 (7)	0,1486 (8)	3,6 (4)
C(7)	0,6377 (8)	0,3044 (6)	-0,0082 (7)	3,2 (3)
C(8)	0,5004 (8)	0,2487 (6)	-0,1260 (7)	3,2 (3)
C(9)	0,5434 (10)	0,1968 (8)	-0,2451 (8)	4,0 (5)
C(10)	0,4156 (12)	0,1489 (8)	-0,3530 (9)	4,6 (5)
C(11)	0,2407 (11)	0,1514 (8)	-0,3382 (9)	4,8 (5)
C(12)	0,1959 (10)	0,2028 (10)	-0,2228 (9)	4,9 (5)
C(13)	0,3237 (9)	0,2519 (9)	-0,1163 (9)	4,5 (4)

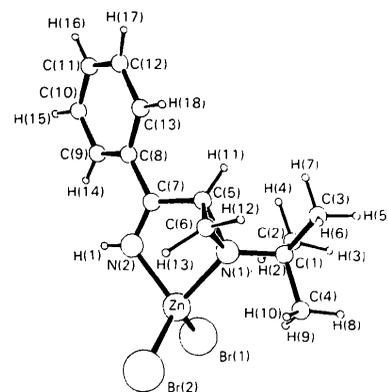


Fig. 1. Chélate (1).

\* Les listes des facteurs de structure, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des plans moyens et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38551: 42 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. Longueurs (Å) et angles de liaison (°) intramoléculaires principaux dans (1) et (2)

	(1)	(2)		(1)	(2)
Zn-Br(1)	2,345 (1)	2,362 (1)	Zn-Br(2)	2,348 (1)	2,357 (1)
Zn-N(1)	2,105 (6)	2,071 (5)	Zn-N(2)	2,027 (8)	2,061 (6)
C(1)-N(1)	1,478 (12)	1,497 (9)	C(2)-C(1)	1,543 (17)	1,515 (10)
C(3)-C(1)	1,535 (14)	1,543 (10)	C(4)-C(1)	1,536 (14)	1,524 (10)
C(5)-N(1)	1,469 (10)	1,475 (8)	C(6)-N(1)	1,493 (13)	1,486 (8)
C(6)-C(5)	1,521 (15)	1,492 (10)	C(7)-N(2)	1,268 (10)	1,503 (7)
C(7)-C(5)	1,501 (12)	1,490 (11)	C(8)-C(7)	1,458 (11)	1,516 (9)
C(9)-C(8)	1,378 (12)	1,384 (11)	C(10)-C(9)	1,376 (13)	1,390 (11)
C(11)-C(10)	1,355 (15)	1,400 (13)	C(12)-C(11)	1,372 (16)	1,353 (13)
C(13)-C(8)	1,382 (11)	1,399 (9)	C(13)-C(12)	1,380 (14)	1,384 (11)
Br(1)-Zn-Br(2)	115,09 (5)	110,76 (3)	C(2)-C(1)-C(4)	111,9 (1,0)	112,0 (7)
Br(1)-Zn-N(1)	116,5 (2)	123,5 (1)	C(3)-C(1)-C(4)	108,9 (9)	109,3 (8)
Br(1)-Zn-N(2)	110,8 (3)	110,2 (2)	N(1)-C(5)-C(6)	59,9 (6)	60,1 (4)
Br(2)-Zn-N(1)	114,7 (2)	110,8 (1)	N(1)-C(5)-C(7)	114,6 (6)	117,8 (5)
Br(2)-Zn-N(2)	113,5 (2)	114,9 (1)	C(6)-C(5)-C(7)	116,2 (9)	122,9 (6)
N(1)-Zn-N(2)	81,8 (3)	84,4 (2)	N(1)-C(6)-C(5)	58,3 (6)	59,4 (4)
Zn-N(1)-C(1)	123,8 (6)	122,1 (4)	N(2)-C(7)-C(5)	116,9 (8)	109,3 (5)
Zn-N(1)-C(5)	108,8 (5)	108,8 (4)	N(2)-C(7)-C(8)	124,5 (8)	113,3 (5)
Zn-N(1)-C(6)	110,6 (6)	108,6 (4)	C(5)-C(7)-C(8)	118,6 (7)	112,4 (5)
C(1)-N(1)-C(5)	118,2 (6)	120,7 (5)	C(7)-C(8)-C(9)	120,5 (7)	122,1 (6)
C(1)-N(1)-C(6)	117,9 (8)	120,5 (5)	C(7)-C(8)-C(13)	121,5 (8)	119,6 (7)
C(5)-N(1)-C(6)	61,8 (7)	60,5 (4)	C(9)-C(8)-C(13)	117,8 (8)	118,3 (7)
Zn-N(2)-C(7)	117,0 (6)	109,8 (4)	C(8)-C(9)-C(10)	121,4 (9)	121,5 (7)
N(1)-C(1)-C(2)	105,2 (8)	105,6 (6)	C(9)-C(10)-C(11)	119,8 (1,0)	118,3 (9)
N(1)-C(1)-C(3)	115,5 (9)	114,4 (6)	C(10)-C(11)-C(12)	120,4 (1,0)	121,1 (8)
N(1)-C(1)-C(4)	106,7 (8)	105,8 (6)	C(11)-C(12)-C(13)	119,6 (1,0)	120,2 (7)
C(2)-C(1)-C(3)	108,6 (9)	109,7 (7)	C(12)-C(13)-C(8)	120,9 (1,0)	120,6 (8)

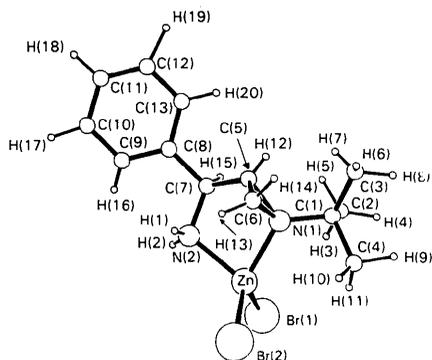
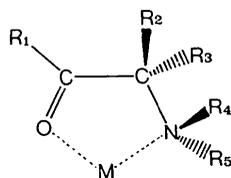


Fig. 2. Chélate (2).

La stéréosélectivité de la réduction par les hydrures métalliques du groupe carbonyle d'une molécule possédant un hétéroatome en  $\beta$  a été expliquée par la formation d'un cycle de type chélation (Morrison & Mosher, 1971):



Concernant les  $\beta$ -aminocétones, il a été montré que la stéréosélectivité varie suivant que le métal est Li ou Na (Bénard, Maurette & Lattes, 1973; Handel & Pierre, 1975). Dans le cas des aziridinocétones à azote tertiaire, la réduction stéréosélective en milieu aprotique semble favorisée s'il y a possibilité de chélation (Pierre, Handel & Baret, 1974; Handel & Pierre, 1975).

Dans le cas présent de la réduction de l'aziridinoimine il paraît très vraisemblable qu'en présence de zinc, elle soit effectuée sur une espèce chélatée formée à partir du zinc et de l'imine. La possibilité de la chélation est en effet démontrée puisque l'on peut effectivement isoler le chélate (1) avec des liaisons de coordination zinc-azote caractérisées. Ainsi le mécanisme de la chélation proposé pour la réduction des  $\beta$ -aminocétones s'avérerait encore plus probable dans le cas des  $\beta$ -aminoimines. Il est par ailleurs remarquable dans le cas de l'imine considérée ici, que l'amine provenant de la réduction voit ses deux atomes d'azote conserver le même pouvoir coordinant pour former le chélate (2). On a ainsi la possibilité de caractériser l'unicité de l'isomère *erythro* obtenu et un moyen de caractériser la stéréospécificité elle-même de la réduction effectuée.

#### Références

- BARTNIK, R., LAURENT, A. & LESNIAK, S. (1982). *J. Chem. Res. S*, 287; *M*, 2701-2717.
- BÉNARD, C., MAURETTE, M. T. & LATTES, A. (1973). *Tetrahedron Lett.* pp. 2305-2308, 2763-2766.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- FAURE, R., LOISELEUR, H., BARTNIK, R., LESNIAK, S. & LAURENT, A. (1981). *Cryst. Struct. Commun.* **10**, 515-519.
- HANDEL, H. & PIERRE, J. L. (1975). *Tetrahedron*, **31**, 997-1000.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 99-100. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MORRISON, J. D. & MOSHER, H. S. (1971). *Asymmetric Organic Reactions*, pp. 94 et 599. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall.
- PIERRE, J. L., HANDEL, H. & BARET, P. (1974). *Tetrahedron*, **30**, 3213-3223.
- QUAGLIERI, P., LOISELEUR, H. & THOMAS, G. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2583-2590.