

Structure de l'Oxo-3 Phénylamino-5 Hexène-4 Anilide, $C_{18}H_{18}N_2O_2$

PAR P. BRIARD, A. DUBOURG ET R. ROQUES

Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences, Université Nationale de Côte d'Ivoire, 04 BP Abidjan 04, Côte d'Ivoire

S. CASTILLO* ET V. HÉRAULT

Laboratoire des Pyrones Pyridones, Bâtiment 2R1, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse CEDEX, France

ET J.-P. DECLERCQ

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, 1348 Louvain La Neuve, Belgique

(Reçu le 30 juillet 1983, accepté le 9 avril 1984)

Abstract. $M_r = 294$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 11.131(3)$, $b = 15.778(4)$, $c = 9.679(2)$ Å, $\beta = 112.43(2)^\circ$, $V = 1571.3(7)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.24$, $D_m = 1.22$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 0.1$ mm⁻¹, $F(000) = 624$, room temperature. $R = 0.062$ for 1470 observed reflections. The X-ray data on a diazotized intermediate formed when amines react with 2-pyrones confirm the structure previously assigned on the basis of chemical and spectroscopic evidence. The molecule is approximately contained in two planes (angle between them 110°) and is stabilized by an intramolecular hydrogen bond between the amino and carbonyl groups: N(6)H...O(9).

Introduction. Les intermédiaires aliphatiques azotés obtenus par action des amines primaires sur les pyrones-2 conduisant aux pyridones-2 correspondantes ont été rarement isolés.

Cependant, un dérivé monoazoté (II) résultant de l'attaque de l'aniline sur le carbone 2 de l'hydroxy-4 méthyl-6 pyrone-2 (I) a été caractérisé (Kiang, Tan & Wong, 1971) (Fig. 1).

Ces auteurs font l'hypothèse d'un deuxième dérivé aliphatique, diazoté (IIIa) dont la cyclisation conduirait à la méthyl-6 phénylamino-4 pyridone-2 (IV).

Dans un précédent travail (Castillo, Ouadahi & Héroult, 1982), nous avons décrit la synthèse et les analyses d'un dérivé diazoté aliphatique (IIIb) différent de (IIIa): l'oxo-3 phénylamino-5 hexène-4 anilide. L'étude cristallographique de ce produit a été entreprise dans le but de confirmer la structure de ce composé, et de déduire de sa conformation spatiale une explication pour sa cyclisation en pyridone-2.

Partie expérimentale. Dimensions du cristal utilisé < 0,25 mm, les paramètres cristallins obtenus à partir de 15 réflexions. Mesures effectuées sur diffractomètre à quatre cercles Syntex $P2_1$. $(2\theta)_{\max} = 47^\circ$, $-12 \leq h \leq 11$, $0 \leq k \leq 17$, $0 \leq l \leq 10$. 2333 réflexions mesurées, 1470 observées [$I \geq 2,5\sigma(I)$]. Réflexion de référence 020 ne donne pas de déviation significative à l'enregistrement. Pas de correction d'absorption. Structure déterminée par les méthodes directes de MULTAN80 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Les atomes lourds ont été révélés par synthèse de Fourier correspondant à l'ensemble des phases les plus probables. Paramètres affinés par la méthode des moindres carrés de SHELX (Sheldrick, 1976), $\sum w(\Delta F)^2$ minimisée. Dans le dernier affinement anisotrope les poids attribués à chaque facteur de structure observé ont été calculés d'après le

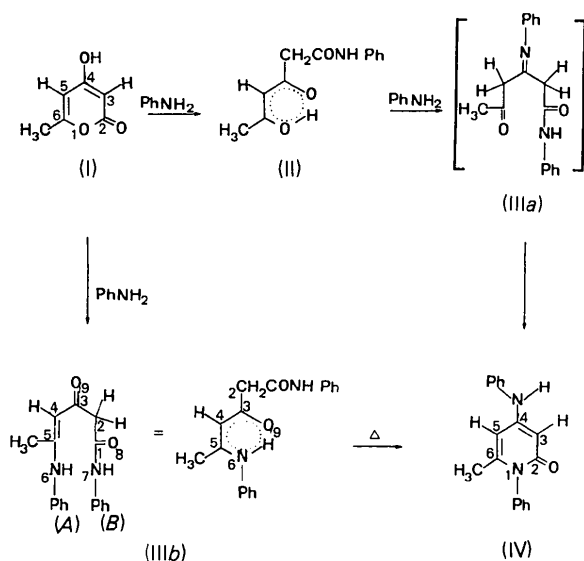


Fig. 1. Schéma réactionnel.

* Adresse à laquelle toute correspondance devra être envoyée.

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires ($\times 10^4$) des atomes lourds et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents et leurs écarts types
$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
C(1)	9377 (4)	2373 (3)	1988 (5)	3,8 (3)
C(2)	8259 (4)	2921 (3)	999 (5)	4,5 (4)
C(3)	7033 (4)	2379 (3)	196 (5)	4,1 (3)
C(4)	5973 (5)	2493 (3)	661 (5)	4,2 (3)
C(5)	4847 (5)	2028 (3)	80 (5)	3,9 (3)
N(6)	4671 (4)	1459 (3)	-1012 (4)	3,5 (3)
N(7)	9919 (4)	1888 (3)	1235 (4)	4,2 (3)
O(8)	9730 (3)	2380 (2)	3336 (4)	5,9 (3)
O(9)	7058 (3)	1862 (2)	-765 (3)	4,7 (3)
C(10)	3830 (5)	2121 (4)	739 (6)	5,6 (3)
C(11)	3618 (2)	912 (2)	-1733 (3)	3,3 (4)
C(12)	2338 (2)	1203 (2)	-2288 (3)	4,5 (3)
C(13)	1319 (2)	641 (2)	-2992 (3)	5,5 (4)
C(14)	1581 (2)	-211 (2)	-3141 (3)	5,2 (4)
C(15)	2861 (2)	-502 (2)	-2586 (3)	4,9 (4)
C(16)	3880 (2)	60 (2)	-1882 (3)	4,0 (3)
C(17)	10902 (3)	1278 (2)	1787 (3)	3,7 (3)
C(18)	11125 (3)	776 (2)	723 (3)	4,7 (4)
C(19)	12090 (3)	156 (2)	1174 (3)	5,7 (3)
C(20)	12833 (3)	37 (2)	2690 (3)	6,4 (4)
C(21)	12610 (3)	539 (2)	3755 (3)	6,3 (4)
C(22)	11644 (3)	1159 (2)	3304 (3)	4,8 (4)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å), angles de valence ($^\circ$) et leurs écarts types

C(2)-C(1)	1,518 (6)	O(9)-C(3)-C(2)	118,1 (4)
N(7)-C(1)	1,348 (5)	O(9)-C(3)-C(4)	125,1 (4)
O(8)-C(1)	1,211 (4)	C(5)-C(4)-C(3)	122,7 (4)
C(3)-C(2)	1,545 (6)	N(6)-C(5)-C(4)	121,0 (4)
C(4)-C(3)	1,426 (6)	C(10)-C(5)-C(4)	119,4 (4)
O(9)-C(3)	1,246 (5)	C(10)-C(5)-N(6)	119,4 (4)
C(5)-C(4)	1,373 (6)	C(11)-N(6)-C(5)	130,1 (4)
N(6)-C(5)	1,343 (5)	C(17)-N(7)-C(1)	128,9 (3)
C(10)-C(5)	1,503 (6)	C(12)-C(11)-N(6)	121,7 (2)
C(11)-N(6)	1,407 (4)	C(16)-C(11)-N(6)	118,3 (2)
C(17)-N(7)	1,401 (4)	H(4)-C(4)-C(3)	102,3 (3)
H(6)-N(6)	0,82 (4)	C(5)-C(4)-H(4)	135,0 (3)
H(7)-N(7)	0,90 (4)	H(6)-N(6)-C(5)	114 (3)
N(7)-C(1)-C(2)	114,2 (4)	C(11)-N(6)-H(6)	115 (3)
O(8)-C(1)-C(2)	121,7 (4)	H(7)-N(7)-C(1)	118 (3)
O(8)-C(1)-N(7)	124,1 (4)	C(17)-N(7)-H(7)	112 (3)
C(3)-C(2)-C(1)	110,9 (4)	C(18)-C(17)-N(7)	116,2 (2)
C(4)-C(3)-C(2)	116,8 (4)	C(22)-C(17)-N(7)	123,8 (2)

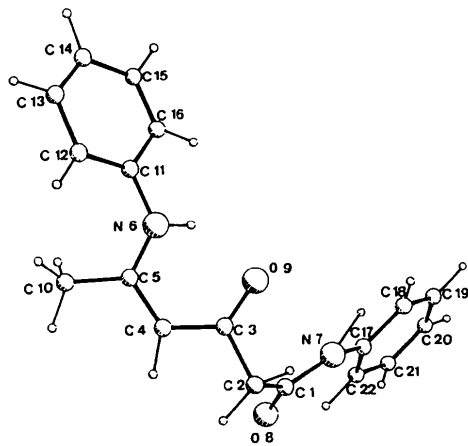


Fig. 2. Vue de la molécule exécutée par le programme PLUTO (Motherwell & Clegg, 1978).

schéma de pondération $w = 3,58/[\sigma^2(F) + 0,00028 F^2]$. L'atome d'hydrogène lié à l'azote, localisé par synthèse de Fourier-différence, a été affiné isotropiquement. Tous les autres hydrogènes ont été placés en position théorique (1,08 Å de C). Densité résiduelle maximum après synthèse de Fourier-différence finale = 0,23 e Å⁻³. $(\Delta/\sigma)_{\max} = 2,490$ (paramètres thermiques), 1,32 (coordonnées). $R_{\text{final}} = 0,062$, $R_w = 0,065$.*

Discussion. Le Tableau 1 donne les coordonnées atomiques, le Tableau 2 les distances et angles interatomiques.

La structure de la molécule (Fig. 2) montre la disparition de la forme énol de (I), au profit de la forme cétone, ce qui entraîne une interruption de conjugaison le long de la chaîne carbonée.

Les angles de liaison autour des atomes de carbone confirment une hybridation de type sp^2 pour C(1), C(3) et C(5), sp^3 pour C(2).

L'examen des angles de torsion montre que O(8) est, à 4° près, dans le plan P_1 qui contient C(1), N(7) et le cycle Ph_B . Par ailleurs, O(9), C(2), C(3), C(4), C(5), N(6) et Ph_A appartiennent approximativement à un même plan P_2 . Les plans P_1 et P_2 forment entre eux un angle de 110°; O(8) est à l'extérieur de cet angle dièdre, ce qui explique sa disponibilité à engager une liaison hydrogène intermoléculaire avec l'atome H(7') porté par l'azote N(7') d'une molécule voisine $[\text{H}(7') \cdots \text{O}(8) = 2,216 \text{ Å}]$.

L'atome O(9), situé à l'intérieur de l'angle dièdre des plans P_1 et P_2 , forme avec H(6) et H(7) deux liaisons hydrogène intramoléculaires $\text{H}(6) \cdots \text{O}(9) = 1,974 \text{ Å}$ et $\text{H}(7) \cdots \text{O}(9) = 2,588 \text{ Å}$.

L'examen de ces liaisons, en particulier $\text{H}(6) \cdots \text{O}(9)$, permet de proposer une explication de la cyclisation de cette molécule en pyridone-2 (IV). En effet, le proton H(6), attiré par l'atome d'oxygène, confère à l'azote N(6) un caractère plus nucléophile. L'attaque de N(6) sur C(1) est alors facilitée et la molécule se cycliserait en incluant l'azote N(6) du rameau amine secondaire tandis qu'une molécule d'aniline, formée à partir de l'azote N(7) de l'amide serait éliminée.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène et des angles de torsion ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39377: 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.

Références

- CASTILLO, S., OUADAH, H. & HÉRAULT, V. (1982). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 257-261.
KIANG, A. K., TAN, S. F. & WONG, S. F. (1971). *J. Chem. Soc. C*, 15, 2721-2726.

MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. 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.

MOTHERWELL, S. & CLEGG, B. (1978). *PLUTO*. Programme pour le dessin des structures moléculaires et cristallines.

SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.

Acta Cryst. (1984). C40, 1376–1378

2-{8-Hydroxybicyclo[5.1.0]oct-1(7)-en-8-yl}-1-cycloheptene-1-carboxylic Acid γ -Lactone, C₁₆H₂₀O₂ (I), and 2-{(1 α ,7 α ,8 α)-8-Hydroxybicyclo[5.1.0]oct-8-yl}-1-cycloheptene-1-carboxylic Acid γ -Lactone, C₁₆H₂₂O₂ (II)

BY CHARLES M. WEEKS AND WILLIAM L. DUAX

Medical Foundation of Buffalo, Inc., 73 High Street, Buffalo, NY 14203, USA

R. A. FINNEGAN AND D. J. DELECKI

Department of Medicinal Chemistry, State University of New York at Buffalo, Buffalo, NY 14208, USA

AND BISERKA KOJIĆ-PRODIĆ

'Ruder Bošković' Institute, Zagreb, Yugoslavia

(Received 12 October 1983; accepted 6 April 1984)

Abstract. (I) $M_r = 244.3$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 8.994$ (1), $b = 14.955$ (2), $c = 9.863$ (2) Å, $\beta = 93.76$ (2)°, $V = 1324$ Å³, $Z = 4$, $F(000) = 528$, $D_m = 1.22$, $D_x = 1.23$ g cm⁻³, $\mu = 5.8$ cm⁻¹, $R = 8.3\%$ for 1080 reflections having $F > 2\sigma_F$. (II) $M_r = 246.3$, tetragonal, $P4_12_12$, $a = 7.961$ (2), $c = 42.919$ (1) Å, $V = 2720$ Å³, $Z = 8$, $F(000) = 1072$, $D_m = 1.23$, $D_x = 1.20$ g cm⁻³, $\mu = 5.73$ cm⁻¹, $R = 5.2\%$ for 1607 reflections having $F > 2\sigma_F$. All data were collected at 298 K using Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418$ Å). Compound (II) is the hydrogenation product of compound (I) in which the added H atoms are shown to be on the same side of the cyclopropyl ring as the lactone group. The connectivity of the compounds agrees with prediction based upon chemical and spectroscopic evidence.

Introduction. In the course of the synthesis of functionalized macrocycles, compound (I) and its hydrogenation product (II) were prepared (Finnegan & Delecki, 1969). X-ray analysis was undertaken in order to determine the connectivity of both molecules and the stereochemistry of the hydrogenation product.

Experimental. (I) Crystallized from ethanol. Crystal $0.08 \times 0.08 \times 0.40$ mm. Lattice parameters determined using 27 reflections, $40^\circ < 2\theta < 58^\circ$. Systematic absences $h0l$ $l = 2n + 1$, $0k0$ $k = 2n + 1$. Crystal mounted with a parallel to ϕ axis. Data with $\theta < 53^\circ$ measured. Max. variation in intensity standards 3%.

Table 1. Atomic coordinates [$\times 10^5$ for z in (II), $\times 10^4$ for all others] and isotropic thermal parameters ($\times 10$) for nonhydrogen atoms, with e.s.d.'s in parentheses

The temperature factor is of the form $\exp[-B(\sin\theta/\lambda)^2]$.

Compound (I)	x	y	z	B(Å ²)
C(1)	2880 (6)	-502 (4)	2015 (5)	39 (2)
C(2)	2564 (7)	-1477 (4)	2003 (6)	43 (2)
C(3)	1676 (7)	-1697 (4)	672 (7)	48 (2)
C(4)	2278 (7)	1294 (4)	623 (6)	47 (2)
C(5)	1805 (7)	-355 (4)	1005 (6)	40 (2)
C(6)	2687 (7)	385 (4)	-271 (5)	40 (2)
C(7)	2909 (6)	162 (4)	1185 (5)	37 (2)
C(8)	3555 (6)	334 (3)	2602 (5)	33 (2)
C(9)	3008 (5)	945 (3)	3635 (5)	30 (1)
C(10)	1383 (6)	1090 (5)	3784 (6)	39 (2)
C(11)	921 (7)	1081 (4)	5231 (6)	42 (2)
C(12)	1498 (7)	1846 (5)	6139 (7)	48 (2)
C(13)	3155 (7)	1822 (5)	6558 (6)	43 (2)
C(14)	4178 (6)	2015 (4)	5431 (6)	39 (2)
C(15)	4162 (5)	1321 (3)	4339 (5)	28 (1)
C(16)	5537 (7)	958 (4)	3839 (5)	40 (2)
O(1)	5172 (4)	366 (3)	2805 (3)	41 (1)
O(2)	6820 (4)	1101 (3)	4210 (4)	53 (1)
Compound (II)				
C(1)	339 (3)	1323 (3)	4613 (4)	32 (1)
C(2)	-1392 (3)	561 (3)	5036 (5)	41 (1)
C(3)	-2497 (3)	873 (4)	2165 (5)	54 (1)
C(4)	3254 (3)	2655 (4)	1996 (5)	56 (1)
C(5)	2049 (3)	4107 (4)	1543 (5)	49 (1)
C(6)	-852 (3)	4410 (3)	4301 (4)	41 (1)
C(7)	588 (3)	3189 (3)	4250 (4)	33 (1)
C(8)	1321 (2)	2282 (2)	7068 (4)	28 (1)
C(9)	976 (2)	2554 (2)	10422 (4)	27 (1)
C(10)	703 (2)	2923 (3)	11864 (4)	32 (1)
C(11)	1099 (3)	1879 (3)	14753 (5)	42 (1)
C(12)	-79 (3)	2325 (4)	17663 (5)	49 (1)
C(13)	1742 (3)	1746 (3)	17587 (5)	43 (1)
C(14)	2855 (3)	2689 (3)	15324 (5)	39 (1)
C(15)	2446 (2)	2471 (2)	11949 (4)	30 (1)
C(16)	3790 (2)	2162 (2)	9696 (4)	32 (1)
O(1)	3091 (2)	2034 (2)	6801 (3)	34 (1)
O(2)	5284 (2)	2022 (2)	10070 (4)	46 (1)