

Structure du Dinitro-1,4 Diacétyl-3,6 Glycolurile (DINDAGU)

PAR J. BOILEAU

SNPE (Société Nationale des Poudres et Explosifs), 12 quai Henri IV, 75181 Paris CEDEX 04, France

E. WIMMER

SNPE, 84700 Sorgues, France

M. PIERROT ET A. BALDY

Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences de St Jérôme, 13013 Marseille, France

ET R. GALLO

IPSOI (Institut de Pétrochimie et de Synthèse Organique Industrielle), Faculté des Sciences de St Jérôme, 13013 Marseille, France

(Reçu le 12 septembre 1984, accepté le 2 juillet 1985)

Abstract. 1,4-Diacetyl-3,6-dinitrotetrahydroimidazo-[4,5-*d*]imidazole-2,5(1*H*,3*H*)-dione, $C_8H_8N_6O_8$, $M_r = 316.2$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 6.858$ (2), $b = 9.638$ (3), $c = 18.551$ (5) Å, $V = 1226$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.66$ (4), $D_x = 1.712$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 1.45$ mm⁻¹, $F(000) = 648$, $T = 293$ K, final $R = 0.050$ for 1633 independent observed reflections (2069 unique). The glycoluril derivative is roof-shaped, comprising two quasi-planar parts linked by the CHCH bond; the dihedral angle between the two mean planes is 115°; the two nitro substituents are in positions 1 and 4; the nitro and acetyl substituents are located in *exo* positions, out of each half-plane, and twisted; the conformation and positional isomerism of the molecule provide interesting information concerning the nitrolysis reaction of tetraacetylglycoluril.

Introduction. Il n'existe pas de structure cristalline décrite des dérivés nitrés du glycolurile qui représentent une série d'explosifs puissants (Boileau, Emeury & Kerhen, 1973; Emeury & Girardon, 1980; Boileau, Emeury, De Longueville & Montegudo, 1981).

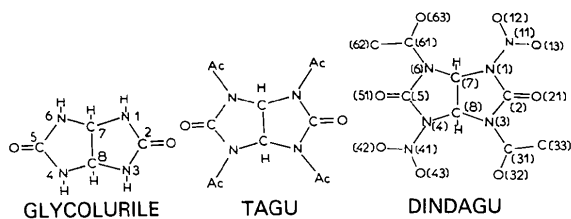
Au cours d'un programme de préparation de nouveaux composés dans la famille du glycolurile, nous avons récemment décrit une méthode de synthèse qui consiste en l'acylation du glycolurile suivie par la nitrolyse des dérivés acétylés ainsi obtenus (Boileau, Wimmer, Carail & Gallo, 1985). Parmi les composés préparés par cette méthode, l'intermédiaire clé est le DINDAGU.

Nous avons donc entrepris l'étude radio-cristallographique décrite dans ce mémoire avec trois objectifs:

– connaître la nature exacte de l'isomère du DINDAGU;

– comprendre la réaction de nitrolyse du tétraacétylglycolurile (TAGU) à partir de la connaissance de la conformation de l'hétérocycle;

– fournir une base pour des données structurales ultérieures dans le but de relier les constantes physiques aux propriétés explosives.



Partie expérimentale. Cristaux obtenus par évaporation à 293 K de solutions acétoniques. Densité mesurée par flotation. Cristal de dimensions 0,2 × 0,3 × 0,3 mm monté sur diffractomètre Enraf–Nonius CAD-4. Mo $K\alpha$ avec monochromateur graphite. Paramètres de la maille à 293 K obtenus par moindres carrés à partir des positions angulaires de 25 réflexions. Mesure des intensités en balayage $\theta/2\theta$, angle de balayage (0,8 + 0,35 tg θ)°, $\theta_{\text{max}} = 30$ °, vitesse de balayage adaptée à l'intensité du pic et temps maximum de mesure 120 s. Trois réflexions de contrôle mesurées toutes les 500 s pour le contrôle de la stabilité de l'intensité ne montrent aucune variation significative; trois réflexions vérifiées toutes les 400 mesures pour le contrôle de l'orientation du cristal. 1633 réflexions indépendantes d'intensité $I > 3\sigma(I)$, avec $\sigma(I)$ l'erreur statistique sur la mesure de I , ont été conservées pour résoudre la structure. $0 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 13$, $0 \leq l \leq 26$. Pas de correction pour absorption ou extinction secondaire. Calculs effectués sur DEC PDP 11/44 avec le logiciel SPD

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalente*

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [a^2\beta(1,1) + b^2\beta(2,2) + c^2\beta(3,3) + ab(\cos\gamma)\beta(1,2) + ac(\cos\beta)\beta(1,3) + bc(\cos\alpha)\beta(2,3)].$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
C(7)	0,4600 (6)	0,2091 (5)	0,6688 (2)	2,20 (7)
N(1)	0,6721 (6)	0,2093 (4)	0,6553 (2)	2,59 (7)
N(11)	0,7897 (7)	0,3122 (5)	0,6857 (3)	4,2 (1)
O(12)	0,7088 (7)	0,4195 (4)	0,7002 (2)	4,76 (9)
O(13)	0,9563 (7)	0,2840 (6)	0,6956 (4)	9,8 (2)
C(2)	0,7499 (7)	0,0799 (5)	0,6353 (3)	2,93 (9)
O(21)	0,9178 (5)	0,0532 (4)	0,6254 (2)	4,38 (9)
N(3)	0,5887 (6)	-0,0079 (4)	0,6284 (2)	2,59 (7)
C(31)	0,5956 (9)	-0,1543 (5)	0,6426 (3)	3,4 (1)
C(33)	0,794 (1)	-0,2248 (6)	0,6284 (4)	5,3 (1)
O(32)	0,4526 (6)	-0,2110 (4)	0,6632 (2)	4,03 (8)
C(8)	0,4061 (7)	0,0655 (5)	0,6366 (2)	2,25 (7)
N(4)	0,3279 (6)	0,1086 (4)	0,5665 (2)	2,45 (7)
N(41)	0,2466 (7)	0,0096 (5)	0,5206 (2)	3,35 (8)
O(43)	0,2535 (8)	-0,1089 (4)	0,5418 (2)	4,9 (1)
O(42)	0,1797 (8)	0,0493 (5)	0,4633 (2)	5,6 (1)
C(5)	0,2798 (7)	0,2511 (5)	0,5615 (2)	2,72 (8)
O(51)	0,1900 (7)	0,3072 (4)	0,5149 (2)	4,33 (8)
N(6)	0,3551 (6)	0,3102 (4)	0,6250 (2)	2,57 (7)
C(61)	0,2933 (7)	0,4396 (5)	0,6545 (3)	3,12 (9)
C(62)	0,202 (1)	0,5423 (6)	0,6032 (3)	4,8 (1)
O(63)	0,3198 (7)	0,4604 (4)	0,7173 (2)	3,98 (8)

(Frenz, 1978). Structure déterminée par les méthodes directes, programme *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Atomes d'hydrogène localisés sur les cartes de Fourier-différence avant les derniers cycles d'affinement [les trois atomes d'hydrogène du carbone C(62) n'apparaissent pas clairement sur la carte et n'ont pu être localisés]. Pour les affinements en matrice complète, tous les atomes sont affectés des coefficients d'agitation thermique anisotrope β_{ij} , sauf les atomes d'hydrogène pour lesquels B , isotrope, a été fixé à 5 Å^2 . $\sum w|\Delta F|^2$ est la fonction minimisée; $w = 1/\sigma^2(F_o)$; $\sigma^2(F_o) = [\sigma^2(I) + (pF_o)^2]^{1/2}$ avec $p = 0,04$. $wR = 0,056$; $S = 0,935$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,11$; $|\Delta\rho|_{\text{max}} = 0,3 \text{ e Å}^{-3}$. Facteurs de diffusion atomique de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Discussion. Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1.*

Le squelette glycolurilique de la molécule est constitué de deux demi-plans reliés par la liaison C(7)–C(8). Un demi-plan contient les atomes C(7), N(1), C(2), N(3), C(8); la déviation moyenne de ces trois atomes au-dessus ou au-dessous du demi-plan est de $0,06 \text{ Å}$. L'autre demi-plan contient les atomes C(7), C(8), N(4), C(5), N(6).

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, les paramètres des atomes d'hydrogène, les distances et angles faisant intervenir les atomes d'hydrogène et les plans moyens ont été déposées au dépôt des archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42349: 12 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.

L'angle dièdre entre les deux demi-plans est de $115 (1)^\circ$. La structure de la molécule montre sans ambiguïté que les groupes nitro sont fixés en positions 1 et 4 (Fig. 1). Ceci confirme clairement l'attribution faite à partir des spectres de RMN de ^{13}C qui ne présentent que deux signaux pour les carbones du cycle: un pour les carbones carbonyle et un pour les carbones de la jonction du cycle (le spectre de RMN du carbone 13 aurait présenté trois signaux pour les carbones du cycle dans le cas de l'isomère 1-3: un pour chaque carbone carbonyle et un pour les carbones de la jonction du cycle).

Les distances interatomiques (Tableau 2) sont voisines de celles des urées cycliques (Petersen, 1973), et la géométrie du cycle est proche de celle déterminée pour le diméthyl-7,8 glycolurilique (Himes, Hubbard, Mighell & Fatiadi, 1978).

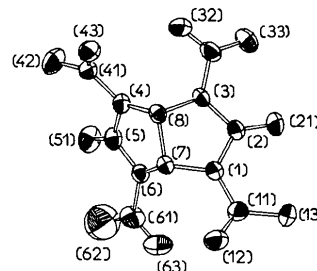


Fig. 1. Vue de la molécule de DINDAGU obtenue à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965). Les ellipsoïdes de vibration des atomes ont une probabilité de 50%.

Tableau 2. *Longueurs de liaison (Å) et angles de valence (°)*

N(1)–C(2)	1,407 (7)	N(11)–O(13)	1,189 (7)
N(4)–C(5)	1,416 (6)	N(41)–O(42)	1,212 (5)
C(2)–N(3)	1,398 (7)	N(41)–O(43)	1,209 (6)
C(5)–N(6)	1,407 (6)	C(2)–O(21)	1,193 (6)
N(3)–C(8)	1,446 (6)	C(5)–O(51)	1,191 (6)
N(6)–C(7)	1,458 (6)	N(3)–C(31)	1,436 (6)
C(8)–N(4)	1,467 (6)	N(6)–C(61)	1,426 (6)
C(7)–N(1)	1,476 (6)	C(31)–C(33)	1,542 (9)
C(7)–C(8)	1,552 (7)	C(61)–C(62)	1,508 (7)
N(1)–N(11)	1,398 (6)	C(31)–O(32)	1,186 (7)
N(4)–N(41)	1,396 (6)	C(61)–O(63)	1,197 (6)
N(11)–O(12)	1,204 (7)		
N(1)–C(7)–C(8)	99,8 (4)	N(1)–C(2)–O(21)	126,6 (6)
C(7)–C(8)–N(4)	100,1 (4)	N(4)–C(5)–O(51)	127,5 (5)
N(1)–C(7)–N(6)	113,0 (4)	N(1)–C(7)–N(3)	105,1 (4)
N(3)–C(8)–N(4)	111,4 (4)	N(4)–C(5)–N(6)	104,6 (4)
C(8)–C(7)–N(6)	105,4 (4)	O(21)–C(2)–N(3)	128,3 (6)
C(7)–C(8)–N(3)	105,7 (4)	O(51)–C(5)–N(6)	127,9 (5)
C(7)–N(1)–N(11)	120,1 (4)	C(2)–N(3)–C(31)	123,5 (5)
C(8)–N(4)–N(41)	119,6 (4)	C(5)–N(6)–C(61)	124,4 (4)
C(7)–N(1)–C(2)	114,7 (4)	C(2)–N(3)–C(8)	112,3 (4)
C(8)–N(4)–C(5)	114,7 (4)	C(7)–N(6)–C(5)	112,1 (4)
N(11)–N(1)–C(2)	121,1 (5)	C(31)–N(3)–C(8)	119,3 (5)
N(41)–N(4)–C(5)	122,0 (4)	C(7)–N(6)–C(61)	121,2 (4)
N(1)–N(11)–O(2)	115,7 (5)	N(3)–C(31)–C(33)	115,5 (6)
N(1)–N(11)–O(13)	117,0 (6)	N(6)–C(61)–C(62)	117,1 (5)
N(4)–N(41)–O(43)	115,6 (4)	N(3)–C(31)–O(32)	119,0 (6)
N(4)–N(41)–O(42)	117,8 (5)	N(6)–C(61)–O(63)	118,3 (5)
O(12)–N(11)–O(13)	127,3 (6)	C(33)–C(31)–O(32)	125,5 (5)
O(43)–N(41)–O(42)	126,6 (5)	C(62)–C(61)–O(63)	124,5 (5)

De plus le squelette de la molécule possède la symétrie 2, aux erreurs de mesure près; c'est à dire, par exemple, que $N(1)-C(2) = N(4)-C(5)$; $N(3)-C(2) = N(6)-C(5)$; $N(1)-N(11) = N(4)-N(41)$, etc.

Ceci indique que les interactions spécifiques dans la structure cristalline sont faibles et qu'elles ne modifient pas le squelette du glycolurile; par contre, au niveau des substituants fixés sur le cycle on verra plus loin que cette symétrie n'est pas totale et que chacun des groupements nitro, comme chacun des groupements acétyle, a une position légèrement différente par rapport au cycle.

On peut trouver une explication à cette différence de conformation, entre chacun des substituants nitro et acétyle, si l'on examine la maille cristalline représentée dans la Fig. 2: on observe en fait deux distances intramoléculaires C—O, entre des molécules différentes, qui sont en deça des contacts de van der Waals; ce sont les distances $O(31)\cdots C(61)$ et $O(63)\cdots C(31)$ qui mesurent respectivement 2,86 (1) et 2,88 (1) Å. Ces interactions pourraient s'établir entre un doublet libre d'une orbitale non liante d'un atome d'oxygène et l'orbitale π^* antiliante du carbonyle d'un acétyle dont le caractère électrophile est bien connu.

Les valeurs des angles de valence dépendent beaucoup de leur localisation dans le squelette du glycolurile ou sur les substituants placés à l'extérieur du bicyclic.

C'est ainsi que les angles autour des atomes de carbone C(31) et C(61) ou des atomes d'azote N(11) ou N(41) sont équivalents à ceux déterminées généralement pour les groupes acétyle et nitro (Gordon & Ford, 1972). Au contraire les angles de valence externes et internes autour des atomes du cycle sont notablement modifiés par rapport à leurs équivalents dans les urées aliphatiques: par exemple, les atomes C(7) et C(8) sont hybridés sp^3 et pourtant les angles $N(1)-C(7)-C(8)$ et $C(7)-C(8)-N(3)$ ne mesurent que 99,8 (4) et 105,7 (4)° alors que les valeurs moyennes des angles

autour d'atomes hybridés sp^3 dans les urées non cycliques sont en général de 110–112° (Gordon & Ford, 1972). Par ailleurs on observe que les angles de valence autour des atomes d'azote d'urées substituées sont en général proches de 120° quand leur hybridation est sp^2 ; en effet l'étude détaillée par RMN dynamique du comportement des urées en solution (Stilbs, 1971, 1972; Olofson, Stilbs, Drakenberg & Forsen, 1971) indique deux conformations stables comprenant chacune un plan contenant le CO et les deux atomes d'azote; un des atomes d'azote est plan (sp^2) et ses substituants sont dans le plan précédemment défini, l'autre atome d'azote est tétraédrique (sp^3) et ses substituants sont perpendiculaires au plan; alternativement les deux substituants d'un atome d'azote sont dans le plan et ceux de l'autre atome d'azote sont perpendiculaires au plan et réciproquement. Pour ce qui concerne le DINDAGU la structure cyclique de la molécule entraîne une quasi planéité, mais les tensions de cycle font que les angles intérieurs $C(7)-N(1)-C(2)$ et $C(8)-N(3)-C(2)$ ont des valeurs de 114,7 (4) et de 112,3 (4)° respectivement. De ce fait les groupes nitro et acétyle sortent nettement en position *exo* c'est à dire au dessus de chaque demi-plan de la molécule. Par exemple, l'atome N(11) est situé à 0,232 (5) Å au dessus de ce même demi-plan.

En outre les substituants nitro et acétyle sont légèrement inclinés, ce qui peut être facilement estimé à partir des distances des deux atomes d'oxygène du nitro et des atomes d'oxygène et de carbone de l'acétyle, par rapport à un des demi-plans de la molécule: $O(12) = 0,140$ (4); $O(13) = 0,563$ (8); $O(32) = 1,205$ (4); $C(33) = 0,782$ (7) Å; de plus malgré la symétrie apparente du cycle du glycolurile, les quatre substituants nitro et acétyle se comportent de manière différente: c'est ainsi que les distances relatives, au dessus du demi-plan correspondant, des atomes N(11), N(41), C(31) et C(61) sont respectivement de 0,232 (5); 0,113 (5); 0,740 (5) et 0,547 (5) Å.

L'introduction de substituants nitro qui se produit au cours de la nitrolyse du TAGU s'explique facilement à partir de la conformation du glycolurile. La réaction de nitrolyse se produit en deux étapes successives: d'abord un groupe nitro remplace un groupe acétyle sur un quelconque des quatre atomes d'azote du TAGU (ils sont équivalents par raison de symétrie). A cause des effets inductifs et de résonance (Chapman & Shorter, 1978) le premier groupe nitro désactive davantage l'atome d'azote situé dans le même demi-plan; de plus la conformation de la molécule (Gallo, 1983) et les interactions stériques expliquent la régioisomérisation des produits formés.

En conclusion, la détermination de cette structure nous a confirmé la nature exacte de la conformation de l'isomère du DINDAGU et nous a apporté des éléments d'explication sur les réactions de nitrolyse du tétraacétylglycolurile.

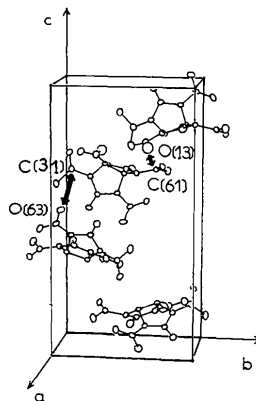


Fig. 2. Empilement des molécules de DINDAGU dans la maille cristalline.

Références

- BOILEAU, J., EMEURY, J. M., DE LONGUEVILLE, Y. & MONTEAGUDO, P. (1981). *Internationale Jahrestagung*, Karlsruhe CA, 1–3 juillet 1981, pp. 505–524.
- BOILEAU, J., EMEURY, J. M. & KERHEN, J. P. (1973). Brevet Français 73.27038 (24 juillet 1973).
- BOILEAU, J., WIMMER, E., CARAIL, M. & GALLO, R. (1985). *Propellants Explos. Pyrotechnics*. Soumis.
- CHAPMAN, N. B. & SHORTER, J. (1978). *Correlation Analysis in Chemistry*. London: Plenum.
- EMEURY, J. M. & GIRARDON, H. (1980). Brevet Européen 6782 (9 janvier 1980).
- FRENZ, B. A. (1978). *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTJOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64–71. Delft Univ. Press.
- GALLO, R. (1983). *Prog. Phys. Org. Chem.* **14**, 115–163.
- GORDON, A. J. & FORD, R. A. (1972). *The Chemist's Companion*, pp. 107–112. New York: John Wiley.
- HIMES, V. L., HUBBARD, C. R., MIGHELL, A. D. & FATIADI, A. J. (1978). *Acta Cryst.* **B24**, 3102–3104.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- 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*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- OLOFSON, G., STILBS, P., DRAKENBERG, T. & FORSEN, S. (1971). *Tetrahedron*, **27**, 4583–4587.
- PETERSEN, H. (1973). *Synthesis*, pp. 243–292.
- STILBS, P. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 2635–2641.
- STILBS, P. (1972). *Tetrahedron Lett.* pp. 227–230.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 1683–1685

2,3,4,5,6,7,8,9-Octahydro-2,2,5,5,8,8-hexamethyl-1H-benzo[1,2-c:3,4-c':5,6-c'']-tripyrronium Tribromide Dihydrate

BY STEPHEN L. LAWTON, JULIUS CIRIC AND GEORGE T. KOKOTAILO

Mobil Research and Development Corporation, Paulsboro, New Jersey 08066, USA

AND GARY W. GRIFFIN

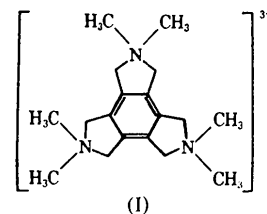
Department of Chemistry, University of New Orleans, New Orleans, LA 70148, USA

(Received 30 July 1984; accepted 5 July 1985)

Abstract. $C_{18}H_{30}N_3^{3+} \cdot 3Br^- \cdot 2H_2O$, $M_r = 564.20$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 11.097$ (1), $b = 13.502$ (1), $c = 9.124$ (1) Å, $\alpha = 92.87$ (1), $\beta = 111.37$ (1), $\gamma = 66.08$ (1)°, $V = 1156.0$ (3) Å³, $Z = 2$, $D_m = 1.53$ g cm⁻³ (by flotation in CCl₄/1,2-dichloropropane mixture), $D_x = 1.621$ (1) g cm⁻³, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 55.6$ cm⁻¹, $F(000) = 568$, $T = 297$ (3) K, final $R = 0.074$ and $wR = 0.070$ for 2525 observed reflections. The structure consists of discrete cations with nominal C_3 symmetry. At the nucleus of the cation is a planar six-membered aromatic ring; the bridged and nonbridged C–C bonds in this ring are virtually equivalent in length (1.388 and 1.387 Å, respectively). Attached to the central ring are three appreciably puckered five-membered pyrrolium rings. The bend in each pyrrolium ring, averaging 31°, raises the N atom about 0.47 (10) Å above the plane of the other four atoms; this results in an alignment of the methyl groups to axial and equatorial positions. Two cations are held together electrostatically as a 'sandwich' by a central network of four water molecules and two bromide anions, forming a six-membered ring

held together by O–H...Br⁻ and O–H...O hydrogen bonds; two other Br⁻ anions link to the ring through O–H...Br⁻ hydrogen bonds.

Introduction. In the search for novel aromatic systems to use in the synthesis of zeolites, a series of tris- and tetrakis(quaternary ammonium) compounds were investigated. One of these was the title compound, synthesized according to a procedure described elsewhere (Circ, Lawton, Kokotailo & Griffin, 1978). The cation (I) will be referred to as triquat.



This material was used to synthesize a new zeolite, ZSM-18 (Circ, 1976).