

Structure du Diéthylamino-1 Ethyl-6 Oxo-7 Bicyclo[2.2.1]heptène-5 Carboxylate-2 de Méthyle

PAR MICHEL GOURSOLLE ET MIREILLE BOURHIS

Laboratoire de Chimie générale et minérale, Faculté de Pharmacie, Université de Bordeaux II,
Place de la Victoire, 33076 Bordeaux CEDEX, France

ET ABDESLAM H'NAÏFI

Laboratoire de Chimie analytique UA 605 CNRS, Faculté de Pharmacie, Université de Bordeaux II,
Place de la Victoire, 33076 Bordeaux CEDEX, France

(Reçu le 27 janvier 1986, accepté le 12 mai 1986)

Abstract. $C_{13}H_{19}NO_3$, $M_r = 237.29$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7.295$ (5), $b = 7.925$ (8), $c = 12.303$ (4) Å, $\alpha = 87.26$ (7), $\beta = 93.51$ (5), $\gamma = 113.81$ (9)°, $V = 649.3$ (9) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.21$ Mg m⁻³, $\lambda(Cu K\alpha) = 1.54178$ Å, $\mu = 0.67$ mm⁻¹, $F(000) = 256$, room temperature, final $R = 0.065$ for 1700 significant reflections. Bond angles show steric strain in the norbornene system, which adopts a boat conformation. Bond lengths in the ring system fall within normal values with the exception of C(1)–C(2) [1.573 (3) Å]. The intracyclic carbonyl group is slightly bent away from the double bond.

Introduction. La transposition prototropique d'aminoesters β -alléniques synthétisés par voie organométallique (Bourhis, Golse & Bosc, 1979) conduit aux amino-2 butadiénecarboxylates. Ces derniers opposés à l'acrylate de méthyle dans les conditions de la réaction de Diels et Alder sont l'équivalent d'amino cyclopentadiènes et donnent lieu à la formation des amino norbornénones-7 carboxylate-2. Seule l'étude cristallographique a permis d'établir avec certitude la nature de ce produit issu d'une cyclisation inattendue (Bourhis, Golse, Goursolle & Picard, 1985).

Partie expérimentale. L'évaporation lente d'une solution dans l'heptane a fourni des cristaux prismatiques incolores (0,30 × 0,24 × 0,20 mm), mesures effectuées sur diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4, monochromateur de graphite orienté; paramètres cristallins affinés à partir de 17 réflexions indépendantes, pas d'extinction systématique, $\theta_{\max} = 60^\circ$, h variant de -7 à 7 , k de -8 à 8 , l de 0 à 13 ; pas de variation des intensités de référence (200 et 202) mesurées toutes les 5400 s, correction de Lorentz–polarisation, correction d'absorption négligée. Sur les 1912 réflexions collectées, 1700 ont été retenues selon le critère $I > 3\sigma(I)$; structure déterminée par méthodes directes: MULTAN80 (Main *et al.*, 1980); affinement des

positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique par moindres carrés, blocs diagonaux, schéma de pondération: $w = 1$ si $|F_o| < P$ où $P = (F_o^2 \max./10)^{1/2}$, $w = (P/F_o)^2$ si $|F_o| > P$; agitation thermique anisotrope pour les atomes non hydrogène; H placés en positions théoriques ou trouvés par synthèse de Fourier-différence; $R = 0,065$, $wR = 0,12$, $S = 2,36^*$ (230 paramètres affinés pour 1700 réflexions); $\Delta\rho = 0,7$ e Å⁻³, $(\Delta/\sigma)_{\text{moy}} = 0,2$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,7$, facteurs de diffusion de Cromer & Waber (1974) pour C, N et O et de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les hydrogènes.

Calculs effectués sur ordinateur CII-HB MINI-6/92. (Programmes CRISTA, CRISAF, CRISEC, UTIL, Laboratoire de Cristallographie, Université de Bordeaux I, Talence.)

Discussion. La Fig. 1 montre une projection de la molécule. Les coordonnées atomiques sont données dans le Tableau 1, les longueurs de liaisons et les angles de valence dans le Tableau 2.

La molécule est une norbornénone substituée sur les carbones C(1), C(2) et C(6). Ce système peut être décrit comme formé d'une cycle hexagonal comprenant les atomes C(1) à C(6) ponté entre C(1) et C(4) par l'atome C(7) porteur de la fonction cétone. Une double liaison est située entre les carbones C(5) et C(6) [C(5)–C(6) = 1,341 Å]. Ce pont maintient le cycle en conformation 'bateau' comme le montrent les angles dièdres C(1)–C(6)–C(5)–C(4) = 2 (1)° et C(1)–C(2)–C(3)–C(4) = 0 (1)°. Les distances de C(1), C(4) et C(7) au plan moyen C(2)–C(3)–C(5)–C(6) sont

* Les listes des facteurs de structure, les facteurs d'agitation thermique anisotrope, les coordonnées des atomes d'hydrogène et les plans moyens d'atomes ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43062: 18 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.

respectivement de 0,85 (2), 0,78 (4) et 1,82 (8) Å. Les angles intracycliques C(4)–C(5)–C(6) et C(1)–C(6)–C(5) sont respectivement de 109,7 (2) et 107,5 (2)°; les autres ont des valeurs comprises entre 107,6 (2)° pour C(3)–C(4)–C(5) et 104,0 (2)° pour C(1)–C(2)–C(3). Les liaisons C(4)–C(7) et C(1)–C(7) constituant le pont font un angle de 97,5 (2)°. Ces faibles valeurs témoignent d'une tension importante du système norbornène. Malgré cette tension, les distances interatomiques sont proches des valeurs habituelles à l'exception de C(1)–C(2) égale à 1,573 (3) Å. Des valeurs encore plus élevées [1,581 (7) et 1,59 (3) Å] avaient été observées dans des norbornènes substitués différemment (Balasubrahmanyam, Usha & Venkatesan, 1981).

L'angle dièdre des plans moyens définis par les atomes C(1), C(4), C(5), C(6) et C(1), C(2), C(3), C(4) du cycle est de 113 (1)°. Le plan C(4), C(1), C(7), C(8) qui contient le pont fait avec les précédents des angles dièdres égaux respectivement à 127 (1) et 120 (1)°. Il ne coïncide donc pas avec le bissecteur de ce dièdre. Le groupement carbonyle C(7)–O(8) est incliné à l'opposé de la double liaison C(5)–C(6) contrairement à ce que l'on observe dans les molécules décrites par Balasubrahmanyam *et al.* (1981). Le groupement diéthylamino porté par C(1) est dans un plan pratiquement perpendiculaire à celui du carbonyle. L'angle de torsion C(7)–C(1)–N(9)–C(11) est égal à –90 (1)°. Le groupement carbonyle et la fonction ester portée par C(2) sont situés de part et d'autre du plan moyen C(2), C(3), C(5) et C(6) (conformation 'endo'). Enfin l'angle de torsion C(5)–C(6)–C(16)–C(17) est égal à 18 (1)°.

Les contacts intermoléculaires, peu nombreux, sont du type van der Waals.

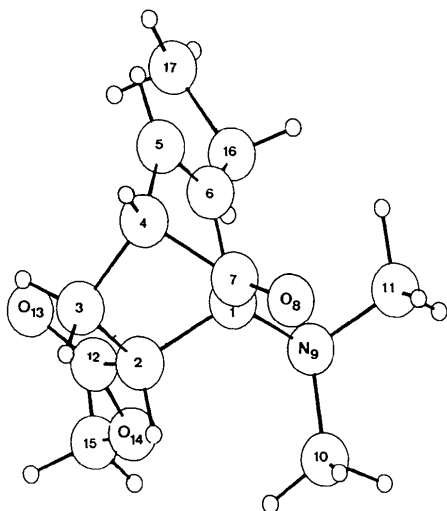


Figure 1. Vue en perspective de la molécule montrant la numérotation atomique.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalente

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
C(1)	7144 (3)	1947 (3)	8152 (2)	3,7 (1)
C(2)	4992 (3)	1957 (3)	8003 (2)	3,8 (1)
C(3)	4973 (4)	3281 (4)	8891 (2)	4,8 (1)
C(4)	7083 (4)	3915 (4)	9461 (2)	4,9 (1)
C(5)	8584 (4)	5015 (4)	8638 (2)	5,1 (1)
C(6)	8609 (4)	3905 (3)	7855 (2)	4,4 (1)
C(7)	7364 (4)	2126 (3)	9410 (2)	4,2 (1)
O(8)	7665 (3)	1141 (3)	10104 (1)	5,4 (1)
N(9)	7483 (3)	498 (3)	7648 (2)	4,2 (1)
C(10)	5916 (3)	–1356 (4)	7808 (2)	5,4 (1)
C(11)	9465 (5)	526 (5)	7956 (3)	6,2 (1)
C(12)	4541 (4)	2538 (4)	6874 (2)	4,2 (1)
O(13)	4591 (4)	4039 (3)	6614 (2)	6,7 (1)
O(14)	4034 (4)	1175 (3)	6182 (2)	5,9 (1)
C(15)	3559 (8)	1565 (7)	5062 (3)	8,2 (2)
C(16)	9631 (5)	4409 (4)	6804 (3)	6,3 (1)
C(17)	10271 (7)	6383 (6)	6448 (4)	8,6 (2)

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) interatomiques

C(1)–C(2)	1,573 (3)	C(5)–C(6)	1,341 (3)
C(1)–C(6)	1,529 (3)	C(6)–C(16)	1,489 (4)
C(1)–C(7)	1,554 (3)	C(7)–O(8)	1,200 (3)
C(1)–N(9)	1,442 (3)	N(9)–C(10)	1,466 (3)
C(2)–C(3)	1,555 (3)	N(9)–C(11)	1,464 (3)
C(2)–C(12)	1,502 (3)	C(12)–O(13)	1,204 (3)
C(3)–C(4)	1,546 (3)	C(12)–O(14)	1,324 (3)
C(4)–C(5)	1,504 (3)	O(14)–C(15)	1,450 (4)
C(4)–C(7)	1,517 (3)	C(16)–C(17)	1,492 (5)
C(2)–C(1)–C(6)	105,8 (2)	C(4)–C(5)–C(6)	109,7 (2)
C(2)–C(1)–C(7)	96,9 (2)	C(1)–C(6)–C(5)	107,5 (2)
C(2)–C(1)–N(9)	117,9 (2)	C(1)–C(6)–C(16)	123,3 (2)
C(6)–C(1)–C(7)	97,8 (2)	C(5)–C(6)–C(16)	128,8 (2)
C(6)–C(1)–N(9)	114,9 (2)	C(1)–C(7)–C(4)	97,5 (2)
C(7)–C(1)–N(9)	120,2 (2)	C(1)–C(7)–O(8)	130,3 (2)
C(1)–C(2)–C(3)	104,0 (2)	C(4)–C(7)–O(8)	132,2 (2)
C(1)–C(2)–C(12)	113,0 (2)	C(2)–C(12)–O(13)	125,2 (2)
C(3)–C(2)–C(12)	113,0 (2)	C(2)–C(12)–O(14)	111,7 (2)
C(2)–C(3)–C(4)	104,0 (2)	O(13)–C(12)–O(14)	123,1 (2)
C(3)–C(4)–C(5)	107,6 (2)	C(12)–O(14)–C(15)	117,0 (2)
C(3)–C(4)–C(7)	98,5 (2)	C(6)–C(16)–C(17)	115,2 (3)
C(5)–C(4)–C(7)	98,8 (2)		

Références

- BALASUBRAHMANYAM, S. N., USHA, R. & VENKATESAN, K. (1981). *Acta Cryst.* B37, 629–634.
- BOURHIS, M., GOLSE, R. & BOSC, J.-J. (1979). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, 289, 379–382.
- BOURHIS, M., GOLSE, R., GOURSOLLE, M. & PICARD, P. (1985). *Tetrahedron Lett.* 26, 3445–3448.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*. Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- 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, Belgique.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.