

Fig. 2. Projection along the c axis showing the respective organization of the P_4O_{12} ring anions and water molecules along the twofold axes parallel to c .

features of the P_4O_{12} ring anion and of the organic groups. A three-dimensional network of hydrogen bonds connecting the NH_3 radicals and water molecules to the external oxygen atoms of the phosphoric ring anion is reported in Table 2. It should be noticed that the hydrogen bond connecting the hydrogen atom of the water molecule to the phosphoric group is bifurcated (Table 2). Fig. 2 reports the respective arrangement of the arrays of water molecules and P_4O_{12} groups along the twofold axes parallel to c .

References

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A. & GUILTEL, J. C. (1988). *Acta Cryst.* C44, 1189–1191.
 AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A. & GUILTEL, J. C. (1989). *Acta Cryst.* To be published.
 BAGIEU-BEUCHER, M., DURIF, A. & GUILTEL, J. C. (1988). *Acta Cryst.* C44, 2063–2065.
 Enraf-Nonius (1977). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1977). *MULTAN77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.

Acta Cryst. (1989), C45, 430–433

Z Méthylamino- α Nitro- β Stilbène

PAR P. DUBOIS ET R. CEOLIN

Laboratoires de Chimie analytique et de Chimie physique, Faculté de Pharmacie,
 2 bis Boulevard Tonnellé, 37042 Tours CEDEX, France

ET N. RODIER

Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
 5 Rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

(Reçu le 25 mai 1988, accepté le 18 août 1988)

Abstract. $C_{15}H_{14}N_2O_2$, $M_r = 254.3$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 6.983(2)$, $b = 10.702(1)$, $c = 17.297(4)$ Å, $V = 1292.6(8)$ Å 3 , $Z = 4$, $D_x = 1.307$ Mg m $^{-3}$, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 0.083$ mm $^{-1}$, $F(000) = 536$, $T = 294(1)$ K, $R = 0.032$ for 786 independent reflections. The molecule exhibits a *cis* configuration. To avoid steric hindrance, the two phenyl groups are twisted out of the plane of the ethylene group. A strong intramolecular N—H···O hydrogen bond [2.579(3) Å] forms a pseudo-six-membered ring which is approximately planar. A delocalized

orbital spreads out from the N atom of the amino group to the nitro group. This orbital does not interact with the π -electron systems of the phenyl rings.

Introduction. Les études réalisées sur les amino-1 nitro-2 stilbènes par les méthodes spectrographiques classiques (UV, IR, RMN du proton) ont été l'objet d'interprétations divergentes. Ainsi, selon Freeman & Emmons (1956), lorsque l'amine est primaire ou secondaire, ces composés possèdent une liaison hydrogène intramoléculaire. Par contre, selon Belon & Perrot

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température isotropes équivalents et écarts-type

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
C(1)	0,6191 (5)	-0,1038 (3)	0,6419 (2)	2,86 (7)
C(2)	0,5144 (5)	-0,0668 (3)	0,5776 (2)	2,86 (7)
C(3)	0,3621 (5)	0,0294 (3)	0,5809 (2)	2,99 (7)
C(4)	0,1719 (5)	-0,0024 (3)	0,5719 (2)	3,96 (9)
C(5)	0,0307 (5)	0,0876 (4)	0,5721 (2)	4,68 (9)
C(6)	0,0771 (6)	0,2098 (4)	0,5811 (2)	4,66 (9)
C(7)	0,2655 (6)	0,2446 (3)	0,5913 (2)	4,7 (1)
C(8)	0,4070 (6)	0,1546 (3)	0,5911 (2)	3,93 (9)
C(9)	0,5689 (5)	-0,0503 (3)	0,7183 (2)	2,87 (7)
C(10)	0,4013 (5)	-0,0845 (4)	0,7544 (2)	3,98 (8)
C(11)	0,3562 (6)	-0,0378 (4)	0,8266 (2)	4,76 (9)
C(12)	0,4759 (6)	0,0443 (4)	0,8620 (2)	4,8 (1)
C(13)	0,6430 (6)	0,0808 (4)	0,8269 (2)	4,24 (9)
C(14)	0,6889 (5)	0,0322 (3)	0,7547 (2)	4,01 (9)
N(15)	0,7630 (4)	-0,1854 (3)	0,6406 (2)	3,58 (6)
C(16)	0,8638 (6)	-0,2340 (4)	0,7073 (2)	4,9 (1)
N(17)	0,5515 (4)	-0,1177 (3)	0,5050 (2)	3,64 (7)
O(18)	0,4533 (4)	-0,0832 (3)	0,4485 (1)	4,82 (6)
O(19)	0,6804 (4)	-0,1986 (2)	0,4955 (1)	4,50 (6)

(1977), ils sont sous la forme imine et ne peuvent, dans le cas d'une amine secondaire, réaliser de liaison hydrogène. Dubois (1982), puis Allade, Dubois, Levillain & Viel (1983) confirment l'existence de la liaison hydrogène et pensent que le chélate intramoléculaire est plan et que les deux noyaux phényles sont pratiquement déconjugués du reste de la molécule. En outre, Dubois, dans le mémoire déjà cité, émet l'hypothèse de l'existence, en solution, d'un équilibre entre une forme énamine et une forme ion immonium. Paris & Deswartre (1971) pensent, au contraire, que l'oxydo-réduction des aminonitrooléfines par voie électrolytique ne peut s'expliquer que par l'existence de la seule forme énamine. L'étude cristallographique du méthylamino-1-nitro-2 stilbène a donc pour objectif de préciser la structure de ce composé à l'état solide et, par suite, de résoudre une partie des problèmes évoqués ci-dessus. Le produit utilisé a été préparé selon la méthode indiquée par Allade, Dubois, Levillain & Viel (1983). Des cristaux jaunes, fondant à 418 K, ont été obtenus par évaporation d'une solution dans l'éthanol absolu.

Partie expérimentale. Cristal parallélépipédique: 0,12 × 0,12 × 0,27 mm. Dimensions de la maille déterminées avec 25 réflexions telles que $5,84 \leq \theta \leq 16,67^\circ$. DiffRACTOMÈTRE Enraf–Nonius CAD-4. $0,039 \leq (\sin\theta)/\lambda \leq 0,595 \text{ \AA}^{-1}$. $0 \leq h \leq 8$; $0 \leq k \leq 12$; $0 \leq l \leq 20$. Réflexions de contrôle de l'intensité: 131, $\bar{1}31$ et 006. Variation non significative de l'intensité des réflexions de contrôle. $\sigma(I)/I$ moyen (contrôle): $3,2 \times 10^{-3}$. 1342 réflexions indépendantes mesurées, 556 réflexions inobservées [$I < 2\sigma(I)$]. Méthodes directes, programme MULTAN11/82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982). Affinement sur F , programme à matrice complète. Facteurs de diffusion des International Tables for X-ray Crystallography

Tableau 2. Principales distances interatomiques (\AA), angles valenciels ($^\circ$) et écarts-type

C(1)–C(2)	1,390 (4)	C(7)–C(8)	1,380 (5)
C(1)–C(9)	1,482 (4)	C(9)–C(10)	1,376 (5)
C(1)–N(15)	1,332 (4)	C(9)–C(14)	1,370 (5)
C(2)–C(3)	1,481 (5)	C(10)–C(11)	1,382 (5)
C(2)–N(17)	1,393 (4)	C(11)–C(12)	1,359 (6)
C(3)–C(4)	1,380 (5)	C(12)–C(13)	1,372 (6)
C(3)–C(8)	1,387 (5)	C(13)–C(14)	1,391 (5)
C(4)–C(5)	1,378 (5)	N(15)–C(16)	1,449 (5)
C(5)–C(6)	1,356 (6)	N(17)–O(18)	1,250 (4)
C(6)–C(7)	1,379 (6)	N(17)–O(19)	1,259 (4)
C(2)–C(1)–C(9)	118,7 (3)	C(3)–C(8)–C(7)	120,8 (4)
C(2)–C(1)–N(15)	124,7 (3)	C(1)–C(9)–C(10)	120,3 (3)
C(9)–C(1)–N(15)	116,6 (3)	C(1)–C(9)–C(14)	120,9 (3)
C(1)–C(2)–C(3)	123,0 (3)	C(10)–C(9)–C(14)	118,8 (3)
C(1)–C(2)–N(17)	120,8 (3)	C(9)–C(10)–C(11)	120,6 (3)
C(3)–C(2)–N(17)	116,2 (3)	C(10)–C(11)–C(12)	120,1 (4)
C(2)–C(3)–C(4)	121,0 (3)	C(11)–C(12)–C(13)	120,5 (3)
C(2)–C(3)–C(8)	121,0 (3)	C(12)–C(13)–C(14)	119,1 (4)
C(4)–C(3)–C(8)	118,0 (3)	C(9)–C(14)–C(13)	120,9 (3)
C(3)–C(4)–C(5)	121,0 (3)	C(1)–N(15)–C(16)	126,0 (3)
C(4)–C(5)–C(6)	120,2 (4)	C(2)–N(17)–O(18)	119,1 (3)
C(5)–C(6)–C(7)	120,2 (4)	C(2)–N(17)–O(19)	121,3 (3)
C(6)–C(7)–C(8)	119,6 (3)	O(18)–N(17)–O(19)	119,6 (3)

(1974) corrigées de f' et de f'' . Positions des H calculées. Paramètres affinés: x , y , z de C, N, O et de H(15) et β_{ij} de C, N et O. Coordonnées des autres H non affinées (nombre insuffisant de réflexions observées). $B(H) = B_{\text{eq}}$ de l'atome porteur + 1 \AA^2 . $R = 0,032$, $wR = 0,033$, $w = 1/\sigma^2(F)$, $S = 1,00$. $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,01$, $|\Delta\rho|_{\text{max}} = 0,12 (3) \text{ e \AA}^{-3}$. Coefficient d'extinction secondaire: $g = 1,3 (2) \times 10^{-6}$. Programmes de calcul du système SDP (Frenz, 1982). Angles des plans moyens: BP7C (Ito & Sugawara, 1983). Angles de torsion: ORFFE (Busing, Martin & Levy, 1964). Fig. 1 et 2: ORTEPII (Johnson, 1976).

Discussion. Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs de température isotropes équivalents sont rapportés dans le Tableau 1, les longueurs et les angles des liaisons dans le Tableau 2.* Les numéros attribués aux atomes et les lettres utilisées pour désigner les cycles sont indiqués sur la Fig. 1.

Les cycles benzéniques A et B occupent des positions cis par rapport à la liaison éthylénique C(1)–C(2). Ces cycles sont plans. Les distances des atomes qui constituent chacun d'eux au plan moyen correspondant P(A) ou P(B) sont inférieures aux incertitudes. C(1) est à 0,032 (3) \AA de P(B) et C(2) à

* Les listes des facteurs de structure, des coefficients d'agitation thermique anisotrope, des paramètres des atomes d'hydrogène, des distances C–H et N–H, des distances des atomes aux plans moyens, des distances interatomiques intermoléculaires et des angles de torsion ont été déposées aux archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51354: 11 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.

0,061 (3) Å de $P(A)$. La liaison hydrogène intramoléculaire N(15)–H(15)...O(19) [2,579 (3), 1,85 (3) Å, 130 (3)°], très courte pour une liaison de ce type, forme le pseudo-cycle C. Celui-ci peut être considéré comme plan. En effet, la distance au plan moyen $P(C)$, défini par N(15), C(1), C(2), N(17) et O(19), est de 0,01 (3) Å pour H(15) et ne dépasse pas 0,012 (3) Å pour les autres atomes. Les angles dièdres $P(A)P(B)$, $P(A)P(C)$ et $P(B)P(C)$ mesurent respectivement 62,5 (1), 71,3 (1) et 71,0 (1)°. Les angles de torsion N(17)–C(2)–C(3)–C(4) [71,4 (4)°] et N(15)–C(1)–C(9)–C(10) [-108,9 (4)°] montrent, comme le suggère la Fig. 1, que $P(C)$ occupe une position ‘bissectrice’ par rapport à $P(A)$ et $P(B)$. Ainsi, en raison de l’encombrement stérique, les cycles A et B sont fortement inclinés par rapport à $P(C)$, lequel est pratiquement confondu avec le plan du groupement éthylénique. C(3), C(9), C(16) et O(18) sont contenus dans $P(C)$ ou situés dans son voisinage immédiat puisque C(16), le plus éloigné d’entre eux, en est distant de 0,123 (4) Å.

Dans les cycles benzéniques, les distances C–C entre deux atomes voisins appartiennent à l’intervalle 1,356 (5)–1,391 (5) Å. Elles admettent comme longueur moyenne 1,377 (4) Å dans le cycle A et 1,375 (4) Å dans le cycle B. Dans le fragment méthylamino-1 nitro-2 éthylène, on remarque que C(1)–N(15) [1,332 (4) Å] et C(2)–N(17) [1,393 (4) Å] sont nettement plus courtes que les liaisons ‘simples’ C–N et, en particulier, que N(15)–C(16) [1,449 (5) Å]. Par contre, les deux distances N–O [1,250 (4) et 1,259 (4) Å] dépassent sensiblement la longueur moyenne [1,218 (13) Å] calculée pour leurs homologues par Allen, Kennard, Watson, Brammer, Orpen & Taylor (1987), tandis que C(1)–C(2) [1,390 (4) Å] est comparable aux distances C–C rencontrées dans les cycles benzéniques. Tous ces faits, ainsi que l’hybridation sp^2 de N(15), s’expliquent par l’existence d’une orbitale délocalisée sur l’ensemble N(15)–C(1)–C(2)–N(17)–[O(18)]–O(19). Participant à cette orbitale le doublet

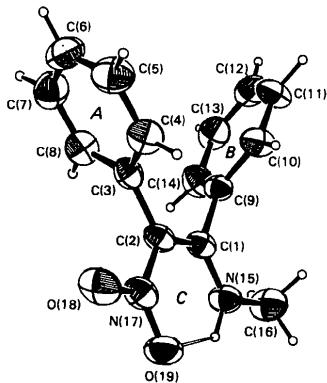


Fig. 1. Vue de la molécule en perspective, numéros attribués à ses atomes et lettres utilisées pour désigner les cycles.

de N(15), les électrons π de C(1)–C(2) et ceux du groupement nitro. La longueur trouvée pour C(1)–C(2) paraît constituer une exception dans les stilbènes. En effet, quelle que soit la configuration *cis* ou *trans* de ces derniers, la longueur de la liaison éthylénique ne s’écarte guère des valeurs habituelles. Ainsi, elle mesure 1,328 (12) Å dans le *cis* tétrachlorostilbène [ou bis-(chloro-4 phényl)-1,2 dichloro-1,2 éthylène] (Norrestam, Hovmöller, Palm, Göthe & Wachtmeister, 1977), 1,343 (3) Å dans le *trans* diméthoxy-4,4' diéthylstilbène (Ruban & Luger, 1975), de 1,336 à 1,345 Å dans différentes formes solvatées du *trans* diéthylstilboestrol (Busetta, Courseille & Hospital, 1973), de 1,321 (5) à 1,350 (25) Å dans neuf azastilbènes (Vansant, Smets, Declercq, Germain & Van Meerssche, 1980). Toutefois, on connaît quelques cas où la liaison éthylénique est significativement plus longue ou plus courte que dans la plupart des composés précédents. Par exemple, sa longueur est de 1,356 (6) Å dans le *cis* bis(*N*-méthylanilino)-1,2 stilbène (Dalgaard & Hazell, 1978), de 1,369 (4) Å dans le *cis* nitro-4 cyano- α méthyl- β stilbène (Tinant, Touillaux, Declercq, Van Meerssche, Leroy & Weiler, 1983) et de 1,280 (4) Å dans le *trans* diméthyl-2,2' stilbène (Ogawa, Suzuki, Sakurai, Kobayashi, Kiri & Toriumi, 1988). Les longueurs des deux liaisons ‘simples’ Csp^2 – Csp^2 C(2)–C(3) [1,481 (5) Å] et C(1)–C(9) [1,482 (4) Å] indiquent l’absence de conjugaison entre l’orbitale délocalisée du pseudo-cycle et les électrons π des noyaux phényles. Les angles dièdres $P(A)P(C)$ et $P(B)P(C)$ sont beaucoup trop grands pour que ces interactions puissent s’établir.

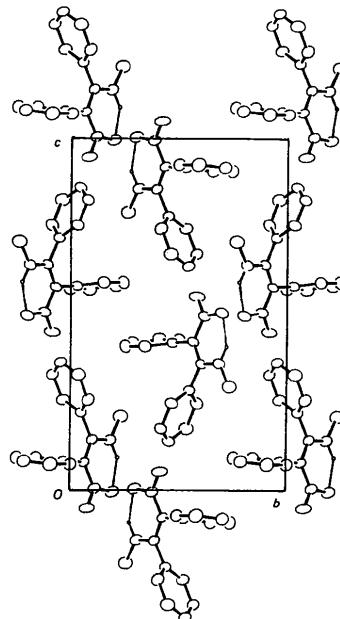


Fig. 2. Dessin de la structure vue selon [100]. H(15), seul atome d’hydrogène représenté, participe à la liaison hydrogène intramoléculaire.

La Fig. 2 montre que les molécules sont situées au voisinage des plans $y = 0$ et $y = \frac{1}{2}$. Il n'y a pas de liaisons hydrogène intermoléculaires. La cohésion de la structure est due uniquement aux forces de van der Waals.

Références

- ALLADE, I., DUBOIS, P., LEVILLAIN, P. & VIEL, C. (1983). *Bull. Soc. Chim. Fr.* II, pp. 339–344.
- ALLEN, F. H., KENNARD, O., WATSON, D. G., BRAMMER, L., ORPEN, A. G. & TAYLOR, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, pp. S1–S19.
- BELON, J. P. & PERROT, R. (1977). *Bull. Soc. Chim. Fr.* II, pp. 329–330.
- BUSSETTA, B., COURSEILLE, C. & HOSPITAL, M. (1973). *Acta Cryst. B29*, 2456–2462.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). ORFFE. Rapport ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- DALGAARD, G. A. P. & HAZELL, R. G. (1978). *Acta Cryst. B34*, 3099–3101.
- DUBOIS, P. (1982). Thèse de Doctorat ès Sciences pharmaceutiques. Univ. François Rabelais, Tours, France.
- FREEMAN, J. P. & EMMONS, W. D. (1956). *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3405–3408.
- FRENZ, B. A. (1982). SDP Structure Determination Package. B. A. Frenz & Associates Inc., College Station, Texas, EU, et Enraf-Nonius, Delft, Pays-Bas.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 99 et 149. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- ITO, T. & SUGAWARA, Y. (1983). Best-Plane Program, 3^e version (BP7C). Institut de Recherches en Physique et en Chimie, Wako-Shi, Saitama 351, Japon.
- JOHNSON, C. K. (1976). ORTEPII. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). MULTAN11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
- NORRESTAM, R., HOVMÖLLER, S., PALM, T.-B., GÖTHE, R. & WACHTMEISTER, C. A. (1977). *Acta Cryst. B33*, 370–376.
- OGAWA, K., SUZUKI, H., SAKURAI, T., KOBAYASHI, K., KIRA, A. & TORIUMI, K. (1988). *Acta Cryst. C44*, 505–508.
- PARIS, M. C. & DESWARTE, S. (1971). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **273**, 638–640.
- RUBAN, G. & LUGER, P. (1975). *Acta Cryst. B31*, 2658–2662.
- TINANT, B., TOUILLAUX, R., DECLERCQ, J.-P., VAN MEERSSCHE, M., LEROY, G. & WEILER, J. (1983). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **92**, 101–110.
- VANSANT, J., SMETS, G., DECLERCQ, J.-P., GERMAIN, G. & VAN MEERSSCHE, M. (1980). *J. Org. Chem.* **45**, 1557–1565.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 433–438

The Structures of Three N^1,N^1 -Dimethyl- N^2 -*p*-nitrophenylamidines: Form-, Acet- and 2,2-Dimethylpropanamidine

By E. CISZAK, M. GDANIEC, M. JASKÓLSKI, Z. KOSTURKIEWICZ*, J. OWSIAŃSKI AND E. TYKARSKA

Department of Crystallography, A. Mickiewicz University, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland

(Received 29 February 1988; accepted 28 September 1988)

Abstract. N^1,N^1 -Dimethyl- N^2 -*p*-nitrophenylformamide, (I), $C_9H_{11}N_3O_2$, $M_r = 193.2$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 10.115$ (2), $b = 10.862$ (1), $c = 9.004$ (1) Å, $\alpha = 99.56$ (1), $\beta = 99.25$ (1), $\gamma = 88.83$ (1)°, $V = 962.8$ (2) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.31$, $D_x = 1.33$ Mg m⁻³, $\lambda(Cu K\alpha) = 1.54178$ Å, $\mu(Cu K\alpha) = 7.17$ cm⁻¹, $F(000) = 408$, room temperature, $R = 0.049$ for 1980 observed reflexions. N^1,N^1 -Dimethyl- N^2 -*p*-nitrophenylacetamide, (II), $C_{10}H_{13}N_3O_2$, $M_r = 207.2$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 10.523$ (3), $b = 12.410$ (3), $c = 9.594$ (3) Å, $\alpha = 96.59$ (2), $\beta = 110.21$ (2), $\gamma = 68.38$ (2)°, $V = 1092.9$ (5) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.27$, $D_x = 1.26$ Mg m⁻³, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu(Mo K\alpha) = 0.55$ cm⁻¹, $F(000) = 440$, room temperature, $R = 0.054$ for 1872 observed reflexions. N^1,N^1 -Dimethyl- N^2 -*p*-nitrophenyl-2,2-dimethylpropanamide, (III), $C_{13}H_{19}N_3O_2$, $M_r =$

249.3, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 10.084$ (4), $b = 7.551$ (3), $c = 19.234$ (5) Å, $\beta = 111.89$ (3)°, $V = 1359.0$ (9) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.21$, $D_x = 1.22$ Mg m⁻³, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu(Mo K\alpha) = 0.49$ cm⁻¹, $F(000) = 536$, room temperature, $R = 0.041$ for 1391 observed reflexions. The amidine N^1 –C and C– N^2 bonds are different in all presented structures. N^1 and the *p*-nitrophenyl substituent at the C=N² double bond are in *trans* configuration in (I) and (II) and in *cis* configuration in (III). The bond angle N^1 –C– N^2 in (II) (*A* and *B*) is 118.7 (3) and 118.2 (3)° (typical of *trans* amidines), in (I) (*A* and *B*) it is 123.6 (3) and 123.2 (3)° (owing to the small substituent at C_{amidino}), and it is 124.2 (2)° in (III) as a result of the *cis* configuration.

Introduction. This work is part of a series of structural studies on amidine systems carried out in this

© 1989 International Union of Crystallography

* To whom correspondence should be addressed.