

References

- Bregman, J., Leiserowitz, L. & Osaki, K. (1964). *J. Chem. Soc.* pp. 2086–2100.
- Bregman, J., Leiserowitz, L. & Schmidt, G. M. J. (1964). *J. Chem. Soc.* pp. 2068–2085.
- Frenz, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4 SDP – a Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Solution. Computing in Crystallography*, edited by H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld & G. C. Bassi, pp. 64–71. Delft Univ. Press.
- Hadjoudis, E., Vittorakis, M. & Moustakali-Mavridis, I. (1987). *Tetrahedron*, **43**, 1345–1360.
- Inabe, T. (1991). *New J. Chem.* **15**, 129–136.
- Inabe, T., Hoshino, N., Mitani, T. & Maruyama, Y. (1989). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 2245–2251.
- Motherwell, W. D. S. & Clegg, W. (1978). *PLUTO. Program for Plotting Molecular and Crystal Structures*. Univ. of Cambridge, England.

Acta Cryst. (1994). **C50**, 1171–1173

3,4-Diméthoxycarbonyl-5-éthoxycarbonyl-1-(2,2,2-trichloro-1-éthoxycarbonylamino-éthyl)pyrazole, C₁₅H₁₈Cl₃N₃O₈

N. RODIER

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

A. BELLAÏSSAOUI, C. MORPAIN ET B. LAUDE

Laboratoire de Chimie organique, UFR des Sciences et des Techniques, Université de Franche-Comté, La Bouloie, 25030 Besançon CEDEX, France

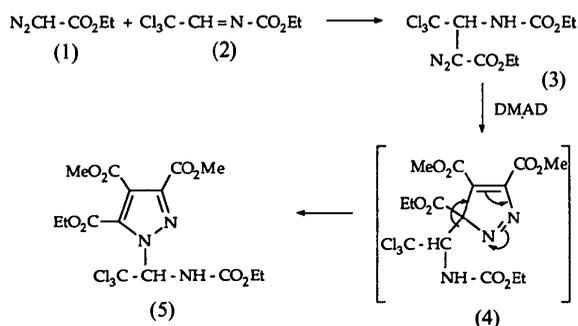
(Reçu le 15 juillet 1993, accepté le 1 novembre 1993)

Abstract

The part of the molecule of 5-ethyl 3,4-dimethyl 1-[2,2,2-trichloro-1-(ethoxycarbonylamino)ethyl]-pyrazole-3,4,5-tricarboxylate containing the pyrazole ring, the 5-ethoxycarbonyl and the 3-methoxycarbonyl substituents is approximately planar. The least-squares plane of the pyrazole ring makes angles of 90.5 (2)° with the 4-methoxycarbonyl group and 111.0 (2)° with the plane of the carbonylamino group. An intramolecular N—H...Cl hydrogen bond [3.003 (4) Å, 103 (3)°] forms a pseudo-cycle. The crystal structure is composed of dimers, the molecules of a dimer being linked together by two N—H...O hydrogen bonds [3.034 (5) Å, 163 (4)°].

Commentaire

Le produit attendu, au terme de la préparation représentée par le schéma ci-dessous [composé (4)], résulte de l'action de l'acétylène dicarboxylate de diméthyle (DMAD) sur le 4,4,4-trichloro-3-éthoxycarbonylamino-2-diazobutyrate d'éthyle (3) lui-même obtenu à partir du diazoacétate d'éthyle (1) et de la *N*-éthoxycarbonyl-*N*-(2,2,2-trichloroéthylidène)amine (2). La molécule de (4) contient deux atomes de C asymétriques. Aussi l'objectif assigné à l'étude cristallographique fut-il de déterminer les conformations relatives de ces deux atomes. En fait, ce travail a montré que le produit soumis à l'analyse structurale est le composé (5) dont la molécule contient un seul centre d'asymétrie. Il a aussi permis de proposer un mécanisme pour expliquer sa formation à partir de (4) *via* une transposition sigmatropique [1,5] du groupe 2,2,2-trichloro-1-éthoxycarbonylaminoéthyle.



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 noms des atomes sont indiqués sur la Fig. 1.

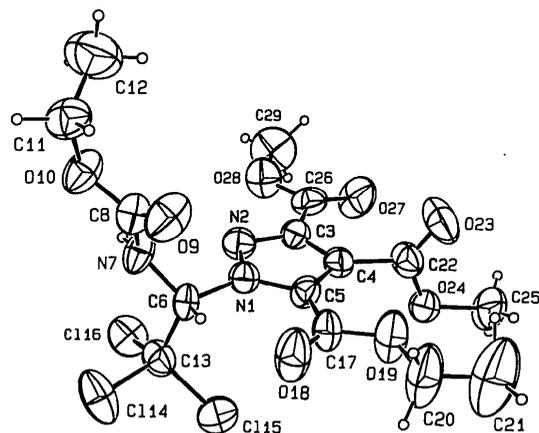


Fig. 1. Dessin de la molécule vue en perspective et numéros attribués à ses atomes.

Les valeurs absolues des angles de torsion endocycliques sont comprises entre 0,0 (7) et 1,4 (5)°. Donc, le cycle pyrazole est plan. Les distances au plan moyen *P*(I) du cycle des atomes constituant les groupements 5-éthoxycarbonyl et 3-méthoxycarbonyl, c'est-à-dire les substituants portés respectivement par C(5) et par C(3), ne dépassent pas 0,089 (4) Å. Donc, la partie de la molécule formée par le cycle et ces deux groupements est approximativement plane. C(4), C(22), O(23), O(24) et C(25) sont aussi coplanaires puisque le paramètre χ^2 relatif au plan moyen *P*(II) calculé avec les mêmes atomes est égal à (4). *P*(I) fait avec *P*(II) un angle de 90,5 (2)°. N(7), C(8), O(9) et O(10) définissent le plan moyen *P*(III) qui les contient tous aux incertitudes près. C(6) est à 0,061 (5) Å de *P*(III) et C(11) à 0,086 (6) Å. Ainsi, l'ensemble formé par les atomes compris entre C(6) et C(11) est proche de la planéité. Cl(14) est à 0,389 (2) Å du plan *P*(IV) formé par N(1), C(6) et C(13). Les angles dièdres *P*(I)*P*(III), *P*(I)*P*(IV) et *P*(III)*P*(IV) valent respectivement 111,0 (2), 100,6 (2) et 71,4 (2)°. Les angles de torsion C(5)—N(1)—C(6)—C(13) [−97,1 (5)°] et N(2)—N(1)—C(6)—N(7) [−46,1 (5)°] indiquent la position par rapport au cycle du groupement lié à N(1).

Dans le cycle pyrazole, toutes les distances entre atomes contigus expriment la présence d'une orbitale délocalisée. La quasi-planéité de l'ensemble formé par le cycle et les substituants portés par C(5) et par C(3) permet la conjugaison des électrons π du cycle avec ceux des liaisons C(17)=O(18) et C(26)=O(27). Ainsi, s'expliquent les raccourcissements de C(5)—C(17) [1,461 (7) Å] et de C(3)—C(26) [1,469 (7) Å]. Par contre, il n'y pas de conjugaison entre les électrons π du cycle et ceux de C(22)=O(23) en raison de l'angle que font entre eux les plans *P*(I) et *P*(II). Les deux liaisons C—O des groupements carboxylate appartiennent, les unes à l'intervalle 1,182 (6)–1,193 (6) Å, les autres à l'intervalle 1,318 (6)–1,350 (6) Å. Elles ne sont pas significativement différentes des longueurs moyennes calculées pour les mêmes liaisons par Allen, Kennard, Watson, Brammer, Orpen & Taylor (1987). Il en est de même pour les distances C—Cl. Les longueurs anormalement courtes trouvées pour les liaisons C(11)—C(12) [1,455 (9) Å] et C(20)—C(21) [1,43 (1) Å] s'expliquent par l'agitation élevée des atomes C(12) et C(21).

Si l'on admet pour rayons de van der Waals de l'atome de Cl et de l'atome d'H porté par une chaîne aliphatique les valeurs proposées par Bondi (1964), soit respectivement 1,76 et 1,20 Å, la distance H(7)⋯Cl(16) [2,66 (5) Å] permet d'envisager l'existence de la liaison hydrogène intramoléculaire N(7)—H(7)⋯Cl(16) [3,003 (4) Å, 103 (3)°]. Celle-ci réalise un pseudo-cycle pentagonal. Les molécules forment des dimères. Elles sont unies par la liaison

hydrogène N(7)—H(7)⋯O(10ⁱ) [(i) 1 − x, y, $\frac{1}{2}$ − z]; 3,034 (5) Å, 163 (4)°]. Les molécules appartenant à un même dimère se déduisent l'une de l'autre par un axe binaire.

Partie expérimentale

Données cristallines

C₁₅H₁₈Cl₃N₃O₈
M_r = 474,69
 Orthorhombique
Pbcn
a = 35,636 (7) Å
b = 8,127 (3) Å
c = 14,597 (4) Å
V = 4227 (4) Å³
Z = 8
D_x = 1,492 Mg m^{−3}

Mo K α radiation
 λ = 0,7107 Å
 Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
 θ = 7,95–12,38°
 μ = 0,478 mm^{−1}
T = 294 K
 Parallélépipédique
 0,35 × 0,30 × 0,17 mm
 Blanche
 Source du cristal:
 évaporation d'une solution éthanolique

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius
 CAD-4
 Balayage $\theta/2\theta$
 Pas de correction d'absorption
 2588 réflexions mesurées
 2588 réflexions indépendantes
 1576 réflexions observées
 [*I* ≥ 1,5 σ (*I*)]

θ_{\max} = 22°
h = 0 → 37
k = 0 → 8
l = 0 → 15
 3 réflexions de référence
 fréquence: 120 min
 variation d'intensité: non significative

Affinement

Affinement basé sur les *F*
R = 0,048
wR = 0,049
S = 1,457
 1576 réflexions
 266 paramètres
 Seules les coordonnées de H(7) ont été affinées
w = 1/ σ^2 (*F*)
 (Δ/σ)_{max} = 0,03

$\Delta\rho_{\max}$ = 0,24 (6) e Å^{−3}
 $\Delta\rho_{\min}$ = −0,25 (6) e Å^{−3}
 Correction d'extinction: Stout & Jensen (1968)
 Coefficient d'extinction: *g* = 5 (2) × 10^{−8}
 Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents (Å²)

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
N(1)	0,3893 (1)	0,5887 (5)	0,1907 (3)	0,045 (1)
N(2)	0,3910 (1)	0,6803 (5)	0,2668 (3)	0,049 (1)
C(3)	0,3587 (1)	0,7651 (6)	0,2671 (3)	0,046 (1)
C(4)	0,3365 (1)	0,7252 (6)	0,1918 (3)	0,047 (1)
C(5)	0,3564 (1)	0,6094 (6)	0,1428 (3)	0,044 (1)
C(6)	0,4196 (1)	0,4698 (6)	0,1712 (3)	0,044 (1)
N(7)	0,45564 (9)	0,5417 (6)	0,1847 (3)	0,053 (1)
C(8)	0,4735 (1)	0,6121 (6)	0,1129 (3)	0,053 (1)
O(9)	0,4615 (1)	0,6229 (5)	0,0368 (2)	0,079 (1)
O(10)	0,50763 (9)	0,6640 (5)	0,1406 (2)	0,069 (1)
C(11)	0,5306 (2)	0,7528 (7)	0,0736 (4)	0,070 (1)
C(12)	0,5294 (2)	0,9268 (9)	0,0971 (6)	0,123 (3)

C(13)	0,4161 (1)	0,3147 (6)	0,2302 (4)	0,056 (1)
Cl(14)	0,44690 (5)	0,1660 (2)	0,1819 (1)	0,0921 (5)
Cl(15)	0,36979 (4)	0,2340 (2)	0,2224 (1)	0,0843 (5)
Cl(16)	0,42749 (4)	0,3449 (2)	0,3447 (1)	0,0727 (5)
C(17)	0,3481 (1)	0,5267 (7)	0,0563 (4)	0,057 (1)
O(18)	0,3676 (1)	0,4325 (5)	0,0167 (3)	0,086 (1)
O(19)	0,3144 (1)	0,5697 (5)	0,0278 (3)	0,082 (1)
C(20)	0,3025 (2)	0,499 (1)	-0,0615 (5)	0,110 (3)
C(21)	0,2654 (2)	0,559 (1)	-0,0760 (6)	0,165 (4)
C(22)	0,2991 (1)	0,7980 (6)	0,1670 (4)	0,054 (1)
O(23)	0,2955 (1)	0,9160 (5)	0,1205 (3)	0,089 (1)
O(24)	0,27148 (8)	0,7121 (4)	0,2037 (3)	0,064 (1)
C(25)	0,2336 (1)	0,7716 (8)	0,1828 (5)	0,091 (3)
C(26)	0,3485 (1)	0,8830 (6)	0,3393 (4)	0,054 (1)
O(27)	0,31877 (9)	0,9488 (5)	0,3412 (3)	0,084 (1)
O(28)	0,3757 (1)	0,9067 (5)	0,3995 (2)	0,071 (1)
C(29)	0,3674 (2)	1,0159 (9)	0,4761 (4)	0,096 (3)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

N(1)—N(2)	1,339 (5)	C(11)—C(12)	1,455 (9)
N(1)—C(5)	1,376 (6)	C(13)—Cl(14)	1,778 (5)
N(1)—C(6)	1,477 (6)	C(13)—Cl(15)	1,779 (5)
N(2)—C(3)	1,342 (6)	C(13)—Cl(16)	1,738 (5)
C(3)—C(4)	1,393 (7)	C(17)—O(18)	1,185 (6)
C(3)—C(26)	1,469 (7)	C(17)—O(19)	1,318 (6)
C(4)—C(5)	1,379 (7)	O(19)—C(20)	1,487 (8)
C(4)—C(22)	1,500 (7)	C(20)—C(21)	1,43 (1)
C(5)—C(17)	1,461 (7)	C(22)—O(23)	1,182 (6)
C(6)—N(7)	1,423 (5)	C(22)—O(24)	1,321 (6)
C(6)—C(13)	1,531 (7)	O(24)—C(25)	1,465 (6)
N(7)—C(8)	1,353 (6)	C(26)—O(27)	1,188 (6)
C(8)—O(9)	1,193 (6)	C(26)—O(28)	1,322 (6)
C(8)—O(10)	1,350 (6)	O(28)—C(29)	1,457 (7)
O(10)—C(11)	1,465 (7)		
N(2)—N(1)—C(5)	113,0 (4)	O(10)—C(11)—C(12)	107,7 (5)
N(2)—N(1)—C(6)	119,5 (4)	C(6)—C(13)—Cl(14)	106,6 (4)
C(5)—N(1)—C(6)	127,3 (4)	C(6)—C(13)—Cl(15)	110,1 (3)
N(1)—N(2)—C(3)	104,5 (4)	C(6)—C(13)—Cl(16)	113,9 (4)
N(2)—C(3)—C(4)	111,4 (4)	Cl(14)—C(13)—Cl(15)	107,2 (2)
N(2)—C(3)—C(26)	123,3 (4)	Cl(14)—C(13)—Cl(16)	109,4 (3)
C(4)—C(3)—C(26)	125,3 (4)	Cl(15)—C(13)—Cl(16)	109,3 (3)
C(3)—C(4)—C(5)	105,9 (4)	C(5)—C(17)—O(18)	126,8 (4)
C(3)—C(4)—C(22)	127,0 (4)	C(5)—C(17)—O(19)	109,7 (4)
C(5)—C(4)—C(22)	127,0 (4)	O(18)—C(17)—O(19)	123,5 (5)
N(1)—C(5)—C(4)	105,1 (4)	C(17)—O(19)—C(20)	115,7 (4)
N(1)—C(5)—C(17)	123,8 (4)	O(19)—C(20)—C(21)	105,1 (6)
C(4)—C(5)—C(17)	131,0 (4)	C(4)—C(22)—O(23)	123,8 (5)
N(1)—C(6)—N(7)	111,3 (4)	C(4)—C(22)—O(24)	110,8 (4)
N(1)—C(6)—C(13)	111,7 (4)	O(23)—C(22)—O(24)	125,4 (5)
N(7)—C(6)—C(13)	109,5 (4)	C(22)—O(24)—C(25)	115,3 (4)
C(6)—N(7)—C(8)	119,3 (4)	C(3)—C(26)—O(27)	122,0 (5)
N(7)—C(8)—O(9)	125,8 (5)	C(3)—C(26)—O(28)	113,1 (4)
N(7)—C(8)—O(10)	108,9 (4)	O(27)—C(26)—O(28)	124,9 (5)
O(9)—C(8)—O(10)	125,3 (5)	C(26)—O(28)—C(29)	116,8 (4)
C(8)—O(10)—C(11)	117,3 (4)		

La structure a été résolue à l'aide du programme MULTAN11/82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982) et la Fig. 1 réalisée avec le programme ORTEPII (Johnson, 1976). Tous les programmes utilisés appartiennent au système SDP (B. A. Frenz & Associates, Inc., 1982). Les atomes de C et de N du cycle ont pu être différenciés grâce aux valeurs obtenues pour leurs facteurs de température isotropes.

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des distances C—H et N—H, des angles de torsion, des distances interatomiques intermoléculaires et des distances des atomes aux plans moyens ont été déposées aux archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 71801: 19 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre. [Référence de CIF: PA 1076]

Références

- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, S1—S19.
- B. A. Frenz & Associates, Inc. (1982). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas, EU.
- Bondi, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441—451.
- 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.
- Stout, G. H. & Jensen, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, pp. 410—412. Londres: MacMillan.

Acta Cryst. (1994). **C50**, 1173—1176

Bis[2-(3-morpholinobenzofuranyl)]phénylméthane, C₃₁H₃₀N₂O₄

N. RODIER

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

M. M'SADDEK ET M. RAMMAH

Département de Chimie, Faculté des Sciences et des Techniques, Université du Centre, Route de Kairouan, 5000 Monastir, Tunisie

K. CIAMALA

Laboratoire de Chimie organique, UFR des Sciences et des Techniques, Université de Franche-Comté, La Bouloie, 25030 Besançon CEDEX, France

(Reçu le 23 juillet 1993, accepté le 1 novembre 1993)

Abstract

The benzofuranyl groups and the phenyl rings are planar while the morpholinyl rings adopt chair conformations. There are very significant differences between the relative positions of the groups which form the two molecules of the asymmetric unit. However, the homologous bond lengths and angles are nearly identical. The cohesion of the crystal structure results from van der Waals interactions.

Commentaire

Le composé étudié (I) a été obtenu par action de la C-phényl-N-phénylnitronne sur le 3-morpholino-