

Structure Cristallographique d'un Dimère de l'Isopropényl-1 Naphtalène

PAR Y. JEANNIN ET C. STORA

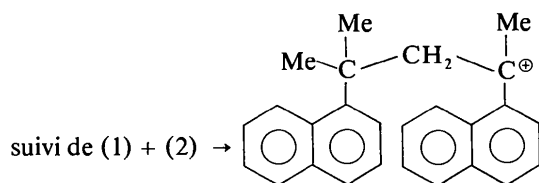
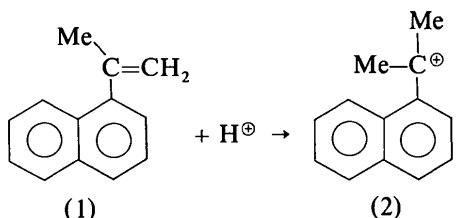
Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 608, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 13 février 1978, accepté le 5 avril 1978)

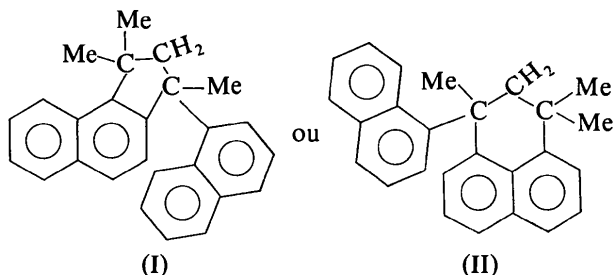
Crystals of the dimeric compound, $C_{26}H_{24}$, are monoclinic, space group $C2/c$, with $a = 23.987(10)$, $b = 8.808(3)$, $c = 18.872(8)$ Å, $\beta = 105.85(6)^\circ$, $Z = 8$. The intensities of 2481 independent reflexions were measured at 22°C on a three-circle automatic diffractometer with $\text{Cu } K\alpha$ radiation. The structure was solved by the multiresolution method and refined by full-matrix least-squares calculations to a final R value of 4.9%. The structure shows that the dimerization corresponds to a new cyclization which has occurred in a *peri* form, *i.e.* between atoms C(1) and C(8) of one naphthyl group and involving both isopropenyl groups.

Introduction

Bunel & Marechal (1977) ont établi que, par amorçage en présence d'un acide de Lewis et d'un coamorceur (eau vraisemblablement), l'isopropényl-1 naphthalène donne lieu à la formation d'un dimère selon le mécanisme ci-dessous:



Il intervient alors une réaction qui peut se faire en (2) ou en *peri* (8) pour donner selon le cas:



L'analyse chimique du carbone et de l'hydrogène et la masse molaire sont en accord avec l'existence d'un tel dimère. Malheureusement la très grande complexité

du spectre RMN ne permet pas de choisir entre (I) et (II). En ce qui concerne l'analyse structurale par voie chimique, elle serait possible mais très laborieuse. Puisque la cristallisation lente de ce dimère dans le chlorure de méthylène conduit à de beaux cristaux, il a paru plus simple de résoudre la structure de ce composé par les rayons X pour pouvoir choisir entre les formules (I) et (II).

Partie expérimentale

Les cristaux se présentent sous forme de losanges incolores, de faible épaisseur, et dont l'angle obtus a la valeur constante de 140° . Quelques uns possèdent deux tronçatures perpendiculaires à la grande diagonale. Au microscope, ils s'éteignent suivant la bissectrice de l'angle obtus de la face $\{001\}$ (axe b).

Le fragment de cristal épais prélevé pour l'étude aux rayons X avait pour dimensions: longueur (b) = 0,6, largeur (a) = 0,45, épaisseur (c) = 0,2 mm. Il a été monté sur un diffractomètre automatique à trois cercles CAD-3 Nonius, avec l'axe b parallèle à l'axe ϕ . Les paramètres de la maille ont d'abord été mesurés sur des clichés de cristal tournant puis affinés au diffractomètre à partir de 13 mesures angulaires effectuées sur des taches réglées manuellement. Les diagrammes de

Tableau 1. Données cristallographiques

Formule brute: $C_{26}H_{24}$	$V = 3835,6 \text{ \AA}^3$
Masse moléculaire: 336	$Z = 8$
Groupe spatial: $C2/c$	$F(000) = 1440$
$a = 23,987(10) \text{ \AA}$	$\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1,54178 \text{ \AA}$
$b = 8,808(3)$	$T = 295 \text{ K}$
$c = 18,872(8)$	
$\beta = 105,85(6)^\circ$	

Weissenberg donnent la loi d'observation des réflexions: hkl avec $h + k = 2n$; $h0l$ avec $k = 2n$ et $l = 2n$; $0k0$ avec $k = 2n$.

Le groupe spatial est donc $C2/c$. Les données cristallographiques sont rassemblées dans le Tableau 1.

Les intensités de 3504 réflexions ont été enregistrées à 22°C par balayage $\theta/2\theta$ [largeur angulaire du balayage: $(1,20 + 0,45 \text{ tg } \theta)^\circ$] jusqu'à un angle θ de $66,7^\circ$, avec la radiation $K\alpha$ du cuivre. Le fond continu a été mesuré en position fixe avant et après la tache pendant un temps égal à la moitié de la durée du balayage. Pour surveiller l'enregistrement, deux réflexions de référence ont été mesurées alternativement après chaque série de 40 réflexions. Leur variation a été de $\pm 5\%$.

Pour chaque intensité de réflexion, un écart type $\sigma(I)$ a été calculé à partir de l'erreur statistique de comptage; $\sigma(I) = \{I + I_1 + I_2 + [0,02(I - I_1 - I_2)]^2\}^{1/2}$, où I_1 et I_2 représentent le nombre de coups du fond continu autour de la réflexion et I le nombre de coups enregistrés lors du balayage.

L'intensité d'une tache a été considérée comme nulle si $I < 2\sigma(I)$. 1023 réflexions répondant à cette condition furent éliminées des calculs. Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation, mais non de l'absorption peu importante.

Détermination de la structure

La structure a été résolue par la méthode de multi-solution à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971); après avoir calculé par courbe de Wilson le facteur d'échelle des intensités et le facteur de température général ($B = 3,8 \text{ \AA}^2$), il utilise 497 facteurs de structure normalisés de valeur supérieure à 1,4 pour fournir la famille de phases la plus probable. La série tridimensionnelle de Fourier en E obtenue à partir de cette famille de phases a montré tous les atomes de carbone de la molécule, dont les coordonnées affinées avec le B isotrope précédent ont conduit au facteur d'accord $R = 0,19$ [$R = \sum w(|F_o| - |F_c|)/\sum w|F_o|$]. R tomba à 0,11 par introduction des paramètres thermiques anisotropes. A ce stade, une série différence révéla tous les atomes d'hydrogène. Les coordonnées des atomes d'hydrogène ont été affinées en maintenant fixes les paramètres des autres atomes. Ce processus, répété en alternant les coordonnées variables et celles gardées constantes, conduisit à un facteur $R = 0,049$ et $R_w = 0,063$, $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum wF_o^2]^{1/2}$; comme facteur de température, on a pris B isotrope constant égal à celui de l'atome auquel chaque atome d'hydrogène est lié.

Durant les derniers cycles, un schéma de pondération a été introduit, qui maintenait constantes les moyennes de wF^2 pour différents domaines de (F_o). La déviation standard d'une observation de poids 1, $s = [\sum w^2(|F_o| - |F_c|)^2/(m - n)]^{1/2}$, prit la valeur 1,0024

Tableau 2. Coordonnées ($\times 10^4$) des atomes de carbone avec les écarts types entre parenthèses suivies des facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq}
C(1)	3988 (1)	3074 (2)	8784 (1)	3,8
C(2)	3930 (1)	4433 (3)	9115 (2)	6,3
C(3)	3400 (2)	4902 (4)	9212 (2)	8,5
C(4)	2926 (1)	4038 (4)	8978 (2)	7,3
C(5)	2456 (1)	1710 (3)	8388 (1)	5,7
C(6)	2481 (1)	364 (3)	8054 (1)	5,7
C(7)	3013 (1)	9858 (3)	7946 (1)	4,5
C(8)	3505 (1)	713 (2)	8173 (1)	3,1
C(9)	3491 (1)	2134 (2)	8527 (1)	3,3
C(10)	2949 (1)	2626 (3)	8630 (1)	4,7
C(11)	4583 (1)	2568 (2)	8741 (1)	3,8
C(12)	4925 (1)	3876 (3)	8522 (2)	6,6
C(13)	4931 (1)	2031 (4)	9510 (1)	5,6
C(1 ¹)	3997 (1)	9304 (2)	7334 (1)	3,7
C(2 ¹)	4194 (1)	7851 (3)	7302 (1)	5,7
C(3 ¹)	4153 (1)	7111 (4)	6624 (2)	7,7
C(4 ¹)	3917 (1)	7808 (4)	5984 (2)	6,8
C(5 ¹)	3443 (1)	33 (4)	5299 (1)	6,8
C(6 ¹)	3230 (1)	1449 (4)	5279 (1)	7,3
C(7 ¹)	3267 (1)	2228 (3)	5934 (1)	6,1
C(8 ¹)	3513 (1)	1561 (3)	6602 (1)	4,3
C(9 ¹)	3741 (1)	66 (2)	6652 (1)	3,8
C(10 ¹)	3705 (1)	9299 (3)	5973 (1)	5,1
C(11 ¹)	4075 (1)	80 (2)	8088 (1)	3,2
C(12 ¹)	4532 (1)	1341 (2)	8148 (1)	3,6
C(13 ¹)	4278 (1)	8938 (3)	8728 (1)	4,8

Tableau 3. Coordonnées fractionnaires ($\times 10^3$)

Les écarts types sont entre parenthèses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H(2)	428 (1)	508 (3)	930 (2)
H(3)	341 (2)	593 (4)	949 (2)
H(4)	258 (1)	429 (4)	906 (2)
H(5)	210 (1)	204 (3)	849 (2)
H(6)	213 (1)	967 (3)	788 (1)
H(7)	303 (1)	887 (3)	771 (1)
H(121)	469 (1)	436 (3)	804 (2)
H(122)	532 (1)	344 (3)	846 (2)
H(123)	500 (1)	474 (4)	889 (2)
H(131)	501 (1)	298 (3)	984 (2)
H(132)	531 (1)	161 (3)	948 (1)
H(133)	470 (1)	122 (3)	975 (2)
H(2 ¹)	437 (1)	734 (3)	775 (2)
H(3 ¹)	428 (1)	604 (4)	666 (2)
H(4 ¹)	387 (1)	729 (4)	550 (2)
H(5 ¹)	344 (1)	936 (3)	489 (2)
H(6 ¹)	305 (1)	181 (3)	481 (2)
H(7 ¹)	312 (1)	333 (4)	595 (2)
H(8 ¹)	355 (1)	214 (3)	706 (1)
H(121 ¹)	445 (1)	187 (3)	767 (1)
H(122 ¹)	493 (1)	86 (3)	822 (1)
H(131 ¹)	467 (1)	859 (3)	877 (1)
H(132 ¹)	401 (1)	799 (3)	862 (1)
H(133 ¹)	425 (1)	943 (3)	921 (2)

Tableau 4. Longueurs de liaisons (Å)

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

C(1)–C(2)	1,374 (3)	H(2)–C(2)	0,98 (3)
C(1)–C(9)	1,422 (3)	H(3)–C(3)	1,03 (4)
C(1)–C(11)	1,520 (3)	H(4)–C(4)	0,92 (4)
C(2)–C(3)	1,396 (5)	H(5)–C(5)	0,98 (3)
C(3)–C(4)	1,339 (5)	H(6)–C(6)	1,01 (3)
C(4)–C(10)	1,415 (4)	H(7)–C(7)	0,99 (3)
C(10)–C(9)	1,433 (3)	H(121)–C(12)	1,03 (3)
C(10)–C(5)	1,403 (3)	H(122)–C(12)	1,05 (3)
C(5)–C(6)	1,351 (4)	H(123)–C(12)	1,02 (3)
C(6)–C(7)	1,416 (3)	H(131)–C(13)	1,03 (3)
C(7)–C(8)	1,368 (3)	H(132)–C(13)	0,99 (3)
C(8)–C(9)	1,423 (3)	H(133)–C(13)	1,08 (3)
C(8)–C(11 ¹)	1,525 (3)	H(2 ¹)–C(2 ¹)	0,95 (3)
C(11)–C(12)	1,534 (4)	H(3 ¹)–C(3 ¹)	0,99 (3)
C(11)–C(13)	1,539 (3)	H(4 ¹)–C(4 ¹)	1,01 (3)
C(11)–C(12 ¹)	1,535 (3)	H(5 ¹)–C(5 ¹)	0,98 (3)
C(1 ¹)–C(2 ¹)	1,371 (3)	H(6 ¹)–C(6 ¹)	0,93 (3)
C(1 ¹)–C(9 ¹)	1,434 (3)	H(7 ¹)–C(7 ¹)	1,04 (3)
C(1 ¹)–C(11 ¹)	1,543 (3)	H(8 ¹)–C(8 ¹)	0,99 (3)
C(2 ¹)–C(3 ¹)	1,415 (3)	H(121 ¹)–C(12 ¹)	0,99 (3)
C(3 ¹)–C(4 ¹)	1,336 (5)	H(122 ¹)–C(12 ¹)	1,01 (3)
C(4 ¹)–C(10 ¹)	1,406 (4)	H(131 ¹)–C(13 ¹)	0,97 (3)
C(10 ¹)–C(9 ¹)	1,430 (3)	H(132 ¹)–C(13 ¹)	1,05 (3)
C(10 ¹)–C(5 ¹)	1,413 (3)	H(133 ¹)–C(13 ¹)	1,02 (3)
C(5 ¹)–C(6 ¹)	1,344 (5)		
C(6 ¹)–C(7 ¹)	1,394 (4)		
C(7 ¹)–C(8 ¹)	1,370 (3)		
C(8 ¹)–C(9 ¹)	1,418 (3)		
C(11 ¹)–C(12 ¹)	1,543 (3)		
C(11 ¹)–C(13 ¹)	1,545 (3)		

Tableau 5. Angles de valence (°)

Les écarts types sont entre parenthèses.

C(2)–C(1)–C(11)	119,5 (2)	C(2 ¹)–C(1 ¹)–C(11 ¹)	119,8 (2)
C(2)–C(1)–C(9)	118,9 (2)	C(2 ¹)–C(1 ¹)–C(9 ¹)	117,8 (2)
C(9)–C(1)–C(11)	121,5 (2)	C(9 ¹)–C(1 ¹)–C(11 ¹)	122,4 (2)
C(1)–C(2)–C(3)	121,7 (3)	C(1 ¹)–C(2 ¹)–C(3 ¹)	122,0 (2)
C(2)–C(3)–C(4)	120,7 (3)	C(2 ¹)–C(3 ¹)–C(4 ¹)	121,0 (3)
C(3)–C(4)–C(10)	121,0 (3)	C(3 ¹)–C(4 ¹)–C(10 ¹)	120,3 (3)
C(4)–C(10)–C(9)	118,7 (2)	C(4 ¹)–C(10 ¹)–C(9 ¹)	119,6 (2)
C(4)–C(10)–C(5)	121,3 (2)	C(4 ¹)–C(10 ¹)–C(5 ¹)	120,8 (2)
C(9)–C(10)–C(5)	120,0 (2)	C(9 ¹)–C(10 ¹)–C(5 ¹)	119,6 (2)
C(10)–C(5)–C(6)	121,0 (2)	C(10 ¹)–C(5 ¹)–C(6 ¹)	121,5 (3)
C(5)–C(6)–C(7)	120,0 (2)	C(5 ¹)–C(6 ¹)–C(7 ¹)	119,9 (3)
C(6)–C(7)–C(8)	121,1 (2)	C(6 ¹)–C(7 ¹)–C(8 ¹)	120,8 (3)
C(7)–C(8)–C(9)	120,2 (2)	C(7 ¹)–C(8 ¹)–C(9 ¹)	121,4 (2)
C(7)–C(8)–C(11 ¹)	119,3 (2)		
C(9)–C(8)–C(11 ¹)	120,4 (2)		
C(8)–C(9)–C(10)	117,8 (2)	C(8 ¹)–C(9 ¹)–C(10 ¹)	116,8 (2)
C(8)–C(9)–C(1)	123,2 (2)	C(8 ¹)–C(9 ¹)–C(1 ¹)	123,9 (2)
C(1)–C(9)–C(10)	119,0 (2)	C(1 ¹)–C(9 ¹)–C(10 ¹)	119,4 (2)
C(1)–C(11)–C(13)	108,5 (2)	C(1 ¹)–C(11 ¹)–C(13 ¹)	111,5 (2)
C(1)–C(11)–C(12)	111,9 (2)	C(1 ¹)–C(11 ¹)–C(12 ¹)	107,0 (2)
C(1)–C(11)–C(12 ¹)	110,9 (2)	C(1 ¹)–C(11 ¹)–C(8)	111,8 (2)
C(12)–C(11)–C(13)	107,0 (2)	C(12 ¹)–C(11 ¹)–C(8)	111,7 (2)
C(12)–C(11)–C(12 ¹)	105,9 (2)	C(13 ¹)–C(11 ¹)–C(8)	104,8 (2)
C(13)–C(11)–C(12 ¹)	112,7 (2)	C(13 ¹)–C(11 ¹)–C(12 ¹)	110,2 (2)
H(131)–C(13)–H(132)	109 (2)	H(131 ¹)–C(13 ¹)–H(132 ¹)	107 (2)
H(131)–C(13)–H(133)	108 (2)	H(131 ¹)–C(13 ¹)–H(133 ¹)	111 (2)
H(132)–C(13)–H(133)	111 (2)	H(132 ¹)–C(13 ¹)–H(133 ¹)	109 (2)
H(121)–C(12)–H(122)	110 (3)	H(121 ¹)–C(12 ¹)–H(122 ¹)	106 (2)
H(121)–C(12)–H(123)	105 (3)		
H(122)–C(12)–H(123)	111 (3)		

pour $m = 2481$ réflexions et $n = 306$ paramètres variables.

Les coordonnées et les coefficients d'agitation thermique des atomes de carbone sont donnés dans le Tableau 2 et les paramètres des atomes d'hydrogène dans le Tableau 3, avec les écarts types entre parenthèses. Les distances interatomiques et les angles de valence se trouvent dans les Tableaux 4 et 5 et la planéité moléculaire ainsi que les angles de torsion dans les Tableaux 6 et 7.*

Tous les calculs ont été effectués sur un ordinateur IBM 370-168, avec des versions locales des programmes suivants: *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) pour les affinements par moindres carrés; *GEST* (de Rango, Tsoucaris, Zelwer & Baudour, 1964) pour les synthèses de Fourier; et les programmes NRC (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966) pour les calculs géométriques. Les facteurs de diffusion atomique utilisés pour les atomes lourds furent ceux de Cromer & Waber (1965) et pour les atomes d'hydrogène ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965).

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33545: 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.

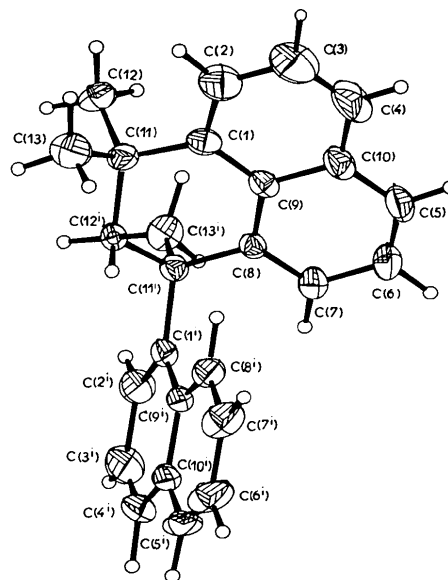


Fig. 1. Vue de la molécule suivant **b**, avec ellipsoïdes d'agitation thermique (Johnson, 1965).

Description de la structure

La Fig. 1, qui représente la projection de la molécule suivant l'axe y , démontre que la cyclisation se fait en *péri*.

Tableau 6. *Plans moyens passant par diverses parties de la molécule et distances à ces plans de certains atomes*

Les plans sont représentés par une équation du type $AX + BY + CZ = D$ par rapport à un système d'axes orthogonaux avec X le long de a , Y dans le plan ab et Z le long de c^* . Les écarts types sont entre parenthèses.

Coefficients de l'équation du plan		Distances des atomes au plan (Å)			
(a) Naphtyle cyclisé					
$A = 0,0246$	C(1)†	-0,007 (2)	C(1 ¹)	0,828 (2)	
$B = 0,4588$	C(2)†	0,001 (3)	C(11 ¹)	-0,079 (2)	
$C = -0,8882$	C(3)†	0,002 (4)	C(12 ¹)	0,359 (2)	
$D = -8,7569$	C(4)†	0,005 (3)	C(13 ¹)	-1,569 (2)	
	C(5)†	-0,004 (3)	C(11)	-0,106 (2)	
	C(6)†	-0,004 (3)	C(12)	0,798 (3)	
	C(7)†	-0,002 (2)	C(13)	-1,553 (2)	
	C(8)†	0,004 (2)	H(2)	-0,03 (3)	
	C(9)†	0,002 (2)	H(3)	-0,03 (4)	
	C(10)†	0,002 (2)	H(4)	-0,04 (3)	
			H(5)	-0,07 (3)	
			H(6)	-0,03 (3)	
			H(7)	-0,01 (3)	
(b) Naphtyle libre					
$A = 0,9312$	C(1 ¹)†	-0,000 (2)	C(11 ¹)	0,053 (2)	
$B = 0,3645$	C(2 ¹)†	-0,012 (2)	C(13 ¹)	-0,177 (3)	
$C = -0,0079$	C(3 ¹)†	-0,007 (3)	H(2 ¹)	0,01 (3)	
$D = 8,3083$	C(4 ¹)†	0,003 (3)	H(3 ¹)	-0,09 (4)	
	C(5 ¹)†	-0,005 (3)	H(4 ¹)	0,03 (3)	
	C(6 ¹)†	-0,016 (4)	H(5 ¹)	-0,02 (3)	
	C(7 ¹)†	-0,005 (3)	H(6 ¹)	-0,07 (3)	
	C(8 ¹)†	0,002 (2)	H(7 ¹)	0,02 (3)	
	C(9 ¹)†	0,006 (2)	H(8 ¹)	0,04 (3)	
	C(10 ¹)†	0,015 (2)			

† Atomes choisis pour le calcul des plans.

Tableau 7. *Angles de torsion (°) dans le cycle aliphatique*

C(11)—C(1)—C(9)—C(8)	4
C(1)—C(9)—C(8)—C(11 ¹)	-3
C(9)—C(8)—C(11 ¹)—C(12 ¹)	21
C(8)—C(11 ¹)—C(12 ¹)—C(11)	-42
C(11 ¹)—C(12 ¹)—C(11)—C(1)	42
C(12 ¹)—C(11)—C(1)—C(9)	-22

Les distances interatomiques varient de la même manière dans les deux groupes naphtyles, se trouvant alternativement dilatées (jusqu'à un maximum de 1,434 Å) puis contractées (minimum de 1,336 Å); l'écart le plus élevé représente 33σ environ; mais la moyenne des longueurs de liaison de chaque groupe naphtyle est 1,393 Å. Les liaisons du cycle aliphatique prennent la valeur usuelle de 1,54 Å, à l'exception des distances interatomiques C(1)—C(11) et C(8)—C(11¹), un peu plus courtes puisque égales à 1,525 Å. Ces liaisons correspondent aux jonctions liant le groupe naphtyle et intervenant dans le nouveau cycle.

Les angles de valence des deux naphtyles, proches de 120°, sont en tous points comparables et le cycle aliphatique n'altère pas les angles du groupe naphtyle qui le porte, dans la limite des erreurs observées. Dans le cycle aliphatique, seuls les angles que font les deux méthyles C(12) et C(13) avec la liaison C(11)—C(12¹) et le méthyle C(13¹) avec la liaison C(11¹)—C(8), s'écartent notablement (20σ) de la valeur 109°.

L'étude de la planéité des deux groupes naphtyles (Tableau 6) confirme que le groupe naphtyle impliqué dans le nouveau cycle est à peine un peu moins plan que le groupe naphtyle libre. D'une part les distances d_i au plan moyen prennent un écart type $\sigma(d_i)$ plus grand, 6σ au lieu de 2σ ; d'autre part la fonction $\chi^2 = \sum_{i=1}^n \{d_i^2 / [\sigma^2(d_i)]\}$ (Ahmed *et al.*, 1966) est égale à 106 au lieu de 29. Les distances des atomes du cycle aliphatique au plan moyen du naphtyle cyclisé indiquent que les atomes C(11) et C(11¹) s'écartent tous deux presque également (-0,08 et -0,106 Å) du plan moyen du côté opposé à C(1¹), c'est à dire sont presque coplanaires des atomes C(1) et C(8), tandis que l'atome C(12¹) saille de 0,36 Å du côté de C(1¹), montrant ainsi que le cycle aliphatique tend à prendre la forme chaise.

Les deux angles entre les plans de cette chaise [plans des atomes C(1), C(9), C(8); C(1), C(8), C(11), C(11¹); et C(11), C(12¹), C(11¹)] sont respectivement 177 et 139°. Les angles de torsion dans le cycle aliphatique sont en accord avec ces résultats (Tableau 7).

L'angle dièdre du plan naphtyle libre avec le plan moyen qui passe par l'ensemble des atomes du groupe naphtyle et du cycle en *péri* auquel il est lié, est égal à 101°. L'angle entre la liaison C(1¹)—C(11¹) et ce plan moyen est égal à 36°; celui que cette liaison fait avec le plan du naphtyle libre est de 2°.

La cohésion cristalline est assurée par les seules forces de van der Waals. Aucun contact particulier n'a été observé entre atomes d'hydrogène à l'intérieur de la même molécule.

Les auteurs remercient le Professeur Maréchal et M Bunel de leur avoir suggéré cette étude et fourni les cristaux.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. *World List of Crystallographic Computer Programs*, p. 52. Utrecht: Oosthoek.
- BUNEL, C. & MARECHAL, E. (1977). Communication personnelle. *Polymer*. Sous presse.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.

GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

RANGO, C. DE, TSOUCHARIS, G., ZELWER, C. & BAUDOUR, J. L. (1964). *Bull. Soc. Sci. Bretagne*, **39**, 155–161.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 2769–2772

The Crystal and Molecular Structure of 3-[1-(Phenylamino)ethylidene]-6-methyl-2,4-dioxo-2,3-dihydro-4H-pyran

BY G. ZANOTTI, F. FILIRA AND A. DEL PRA

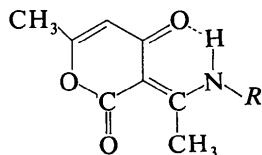
Centro di Studio sui Biopolimeri, CNR, Istituto di Chimica Organica, Via Marzolo 1, 35100 Padova, Italy

(Received 24 November 1977; accepted 31 March 1978)

The crystal and molecular structure of 3-[1-(phenylamino)ethylidene]-6-methyl-2,4-dioxo-2,3-dihydro-4H-pyran has been determined by single-crystal X-ray techniques. Crystals are monoclinic, space group $P2_1/a$, with $a = 12.895$ (8), $b = 7.913$ (5), $c = 11.867$ (6) Å, $\beta = 91.2$ (1)° and $Z = 4$. The structure was solved by direct methods and refined by least-squares calculations to a conventional R of 0.066 for 1209 reflexions with $I > 2\sigma(I)$ measured on a diffractometer. Both the phenyl and pyran rings are planar within experimental error and make an angle of 47.3° with each other. A single intramolecular N—H...O=C(5) hydrogen bond is present.

Introduction

β -Amino-enediones having both carbonyls embodied in a pyrrolidine, pyrrole, furan or pyridine heterocycle exist at room temperature as diastereomeric pairs, in different relative ratios, due to the pertinent intramolecular hydrogen bonds. In contrast, ¹H-NMR spectra of the related 3-[α -(amino)ethylidene]-2,4-dioxo-2,3-dihydro-4H-pyrans clearly indicated the presence of a single species. Structures bearing the NH chelated only to the enone carbonyl were accordingly assigned to the latter products [(1), $R = H$ or CH_3 , Caramella & Querci (1971); $R = CHCH_3COOC_2H_5$, iso- C_3H_7 , or C_6H_5 , Filira, Acampora, Giormani, Rothstein & D'Angeli (1978)].



(1)

Whereas no crystals suitable for X-ray analysis were hitherto obtained from solutions of the compounds existing as diastereomeric pairs, such crystals were easily obtained in the case of the pyran derivative (1a) ($R = C_6H_5$).

A detailed crystallographic study of the title com-

pound (1a) has been carried out. We present here its crystal and molecular structure, while still endeavouring to obtain specimens representative of the series mentioned above.

Experimental

Transparent needle-shaped crystals of 3-[1-(phenylamino)ethylidene]-6-methyl-2,4-dioxo-2,3-dihydro-4H-pyran elongated along a , were obtained by slow evaporation from a solution in ethanol.

Lattice constants were obtained from a least-squares analysis of the setting angles of reflexions measured on a four-circle diffractometer with Mo $K\alpha$ radiation monochromatized by a graphite crystal. The intensities were collected from a crystal of approximate dimensions 0.40 × 0.35 × 0.24 mm, on a Philips PW 1100 four-circle diffractometer operating in the $\theta/2\theta$ scan mode (scan width = 1.5°, scan speed = 0.03° s⁻¹). 2126 independent reflexions up to $\theta = 25^\circ$ were measured, of which 1209 had $I > 2\sigma(I)$, σ being calculated from the counting statistics of the measurements. During the data collection two standard reflexions were measured every 120 min to check the stability of the crystal and electronics. Intensities were corrected for Lorentz and polarization factors and were converted to the absolute scale by Wilson's method. Absorption and extinction corrections were not applied.