

Structures de la Dihydro-4,5 Diphényl-1,8 3*H*-pyrrolo[1,2-*d*][diazépine-1,4] et du Perchlorate de Dihydro-4,5 Diphényl-1,8 7*H*-pyrrolo[1,2-*d*][diazépinium-1,4]

PAR J. P. DECLERCQ, G. GERMAIN ET M. VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, 1 place L. Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 6 juillet 1978, accepté le 6 février 1979)

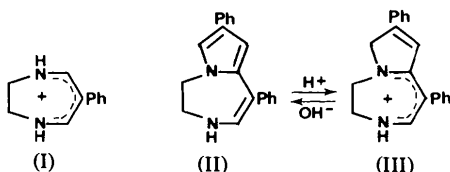
Abstract

The structures of 4,5-dihydro-1,8-diphenyl-3*H*-pyrrolo[1,2-*d*][1,4]diazepine (DDPD), $C_{20}H_{18}N_2$, and the perchlorate of its protonated form (DDPDH⁺.ClO₄⁻), $C_{20}H_{19}N_2^+.ClO_4^-$, have been solved by direct methods (*MULTAN*) from diffractometer data. DDPD is monoclinic, *P*2₁, with $a = 11.894$ (2), $b = 7.544$ (1), $c = 9.926$ (2) Å, $\beta = 120.41$ (1)° and $Z = 2$ for $D_x = 1.24$ Mg m⁻³, $V = 768.11$ Å³. DDPDH⁺.ClO₄⁻ is monoclinic, *C*2/*c*, with $a = 16.662$ (7), $b = 8.158$ (2), $c = 28.124$ (14) Å, $\beta = 104.41$ (4)° and $Z = 8$ for $D_x = 1.39$ Mg m⁻³, $V = 3702.59$ Å³. X-ray analysis proves that the acid–base interconversion products form two distinct delocalized systems.

Introduction

La réduction électrolytique de l'ion dihydro-2,3 phényl-6 diazépinium (I) engendre un produit inattendu: la dihydro-4,5 diphényl-1,8 3*H*-pyrrolo[1,2-*d*][diazépine-1,4], en bref DDPD (II). En solution acide, la base (II) peut être transformée réversiblement en un cation (III) dont on peut supposer qu'il présente une structure électronique différente de (II) (Lloyd, Vincent, Walton, Declercq, Germain & Van Meerssche, 1978) et que nous noterons DDPDH⁺. Le perchlorate de ce cation, qui s'est avéré être le dihydro-4,5 diphényl-1,8 7*H*-pyrrolo[1,2-*d*][diazépinium-1,4], a pu être isolé et cristallisé.

C'est dans le but d'identifier exactement le produit de réduction, DDPD, et sa forme protonée, DDPDH⁺, ainsi que de préciser leurs différences structurales que les analyses rapportées ici ont été entreprises.



0567-7408/79/051175-04\$01.00

Détermination des structures

Le Tableau 1 donne l'essentiel des informations relatives aux deux déterminations de structure. Précisons que les paramètres réticulaires ont été extraits des valeurs angulaires lues au diffractomètre lors du centrage d'une douzaine de réflexions. Les structures ont été résolues par la mise en œuvre de la chaîne de programmes *MULTAN* dans les versions 76 ou 77 (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1976/1977). L'affinement a été pratiqué par moindres carrés avec facteurs d'agitation thermique anisotropes, dans l'approximation des blocs diagonaux, conformément au programme XRAY 72 (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972). Des synthèses de Fourier-différence ont permis de localiser tous les atomes d'hydrogène dans la seconde structure (DDPDH⁺) mais non dans la première où deux atomes d'hydrogène liés à C(4) et C(5) n'apparaissent pas. Les paramètres de tous les hydrogènes observés ont été introduits dans le processus d'affinement, en bloquant les valeurs uniformes de leurs constantes isotropes d'agitation thermique à 4 et 5 Å² pour DDPD et DDPDH⁺ respectivement.

Tableau 1. *Enregistrement du spectre et détermination de la structure*

Composé	DDPD	DDPDH ⁺ .ClO ₄ ⁻
Instrument	Diffractomètre quatre cercles Syntex P2 ₁	
Radiation	Mo Kα (λ = 0,7107 Å)	
Monochromateur	Graphite	
Mode	Balayage θ-2θ	
2θ _{max}	45°	47°
Nombre de réflexions indépendantes mesurées	1093	2752
Nombre de réflexions observées	821	2191
Critère de rejet	$I < 2,5 \sigma(I)$	
Résolution de la structure	<i>MULTAN</i> 76	<i>MULTAN</i> 77
Affinement	<i>XRAY</i> 72	
Observation des hydrogènes	16/18	19/19
R final	0,053	0,058

© 1979 International Union of Crystallography

Les Tableaux 2 et 3 reproduisent les coordonnées finales obtenues à l'issue des affinements.* Les atomes sont numérotés comme indiqué à la Fig. 1.

Discussion

Les résultats des analyses prouvent bien que les deux produits examinés correspondent aux structures (II) et (III) proposées pour eux.

Malgré des structures électroniques différentes, les deux systèmes bicycliques présentent beaucoup d'analogies tant en ce qui concerne les longueurs de

liaison (Tableau 4) et les angles de valence (Tableau 5) que les angles de torsion (Tableau 6). Ces derniers, en particulier, indiquent que, dans les deux molécules, le fragment bicyclique est relativement plan, mis à part les deux carbones C(4)—C(5) du pont éthano joignant les azotes. Les positions de ces deux derniers atomes confèrent en fait au cycle diazépine une conformation 'demi-chaîse' dont l'axe binaire passe par C(1) et le milieu de la liaison C(4)—C(5). Néanmoins, des différences significatives apparaissent entre distances interatomiques et angles de valence homologues. Ainsi, le cycle heptagonal de l'ion $DDPDH^+$ montre, par ses longueurs de liaison, une délocalisation électronique

* 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 34207: 21 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.

Tableau 2. $DDPD$: coordonnées atomiques ($\times 10^4$; sauf pour les atomes d'hydrogène: $\times 10^3$)

	x	y	z
C(1)	6700 (6)	5383 (9)	2935 (7)
C(2)	6079 (7)	4873 (11)	1432 (8)
N(3)	6305 (6)	3536 (10)	685 (7)
C(4)	7298 (9)	2160 (13)	1478 (10)
C(5)	8571 (8)	2946 (13)	2578 (9)
N(6)	8659 (5)	3419 (9)	4055 (6)
C(7)	9640 (6)	2924 (10)	5503 (8)
C(8)	9506 (6)	3783 (0)	6620 (7)
C(9)	8367 (6)	4841 (9)	5823 (7)
C(10)	7860 (5)	4595 (9)	4231 (7)
C(11)	10428 (6)	3646 (10)	8334 (7)
C(12)	10123 (7)	4438 (13)	9397 (8)
C(13)	10994 (7)	4388 (12)	10996 (8)
C(14)	12156 (6)	3539 (11)	11547 (8)
C(15)	12462 (7)	2733 (11)	10511 (9)
C(16)	11608 (6)	2788 (10)	8932 (7)
C(17)	6128 (6)	6965 (10)	3309 (7)
C(18)	4821 (7)	6911 (12)	2895 (8)
C(19)	4248 (8)	8370 (15)	3144 (8)
C(20)	4971 (9)	9913 (14)	3818 (9)
C(21)	6286 (9)	9962 (13)	4265 (10)
C(22)	6839 (7)	8474 (11)	3996 (8)
H(C2)	521 (5)	544 (9)	56 (6)
H(N3)	576 (5)	340 (9)	-51 (6)
H(C4)	717 (5)	159 (9)	73 (6)
H(C5)	924 (5)	225 (9)	268 (6)
H(C7)	1027 (5)	214 (9)	565 (6)
H(C9)	803 (5)	584 (9)	637 (6)
H(C12)	937 (5)	520 (9)	913 (6)
H(C13)	1086 (5)	514 (9)	1177 (6)
H(C14)	1288 (5)	351 (9)	1268 (6)
H(C15)	1316 (5)	218 (9)	1086 (6)
H(C16)	1188 (5)	221 (9)	820 (6)
H(C18)	436 (5)	578 (9)	237 (6)
H(C19)	336 (5)	854 (9)	276 (6)
H(C20)	449 (5)	1097 (9)	402 (6)
H(C21)	711 (5)	1069 (9)	491 (6)
H(C22)	794 (5)	852 (9)	455 (6)

Tableau 3. $DDPDH^+ \cdot ClO_4^-$: coordonnées atomiques ($\times 10^4$; sauf pour les atomes d'hydrogène: $\times 10^3$)

	x	y	z
Cl	5850 (1)	6353 (1)	5537 (0)
O(1)	5798 (4)	7193 (8)	5099 (2)
O(2)	6121 (3)	4798 (5)	5444 (2)
O(3)	6462 (2)	7110 (5)	5912 (1)
O(4)	5143 (3)	6306 (12)	5665 (2)
C(1)	2939 (2)	5353 (5)	6488 (1)
C(2)	3563 (2)	5306 (5)	6234 (2)
N(3)	3491 (2)	5209 (5)	5755 (1)
C(4)	2723 (3)	5057 (6)	5388 (1)
C(5)	2118 (3)	6406 (6)	5433 (1)
N(6)	1712 (2)	6052 (4)	5826 (1)
C(7)	811 (2)	6042 (5)	5736 (1)
C(8)	687 (2)	5550 (4)	6222 (1)
C(9)	1428 (2)	5302 (4)	6535 (1)
C(10)	2087 (2)	5572 (4)	6281 (1)
C(11)	-141 (2)	5311 (4)	6308 (1)
C(12)	-237 (2)	4505 (6)	6718 (1)
C(13)	-1011 (3)	4283 (6)	6798 (2)
C(14)	-1700 (3)	4832 (6)	6469 (2)
C(15)	-1618 (3)	5631 (7)	6058 (2)
C(16)	-839 (2)	5883 (6)	5970 (2)
C(17)	3232 (2)	5136 (5)	7032 (1)
C(18)	3761 (2)	3855 (5)	7225 (1)
C(19)	4056 (3)	3676 (6)	7728 (2)
C(20)	3822 (3)	4758 (6)	8049 (2)
C(21)	3289 (3)	6009 (6)	7861 (2)
C(22)	2990 (2)	6218 (5)	7362 (1)
H(C2)	413 (2)	527 (5)	642 (1)
H(N3)	395 (2)	536 (5)	563 (2)
H(C4)	247 (2)	405 (5)	538 (1)
H'(C4)	283 (2)	522 (5)	508 (1)
H(C5)	167 (2)	642 (5)	513 (1)
H'(C5)	248 (2)	748 (5)	552 (1)
H(C7)	63 (2)	707 (5)	563 (1)
H'(C7)	62 (2)	524 (5)	549 (1)
H(C9)	155 (2)	496 (5)	689 (1)
H(C12)	21 (2)	413 (5)	692 (1)
H(C13)	-104 (2)	361 (5)	703 (1)
H(C14)	-226 (2)	475 (5)	654 (1)
H(C15)	-210 (2)	600 (5)	577 (1)
H(C16)	-76 (3)	659 (5)	570 (1)
H(C18)	392 (2)	310 (5)	700 (1)
H(C19)	440 (2)	275 (5)	784 (1)
H(C20)	402 (2)	471 (5)	839 (1)
H(C21)	310 (2)	675 (5)	804 (1)
H(C22)	264 (2)	719 (5)	724 (1)

tout le long du fragment N(3)—C(2)—C(1)—C(10)—N(6) et une localisation de la double liaison du cycle pentagonal au niveau de C(8)=C(9); cette double liaison n'en est pas moins conjuguée avec le fragment précédent et le phényle implanté en 8, comme l'indiquent les longueurs C(9)—C(10) et C(8)—C(11) = 1,47 Å.

Ces considérations assurent sans ambiguïté la structure de l'ion et nous obligent à rejeter d'autres structures possibles, telle celle qui placerait la double liaison en C(7)=C(8) plutôt qu'en C(8)=C(9) ou

encore celle, *a priori* énergétiquement moins stable, qui localiserait dans le système bicyclique la charge positive sur N(6) et trois doubles liaisons en C(8)=C(9), C(1)=C(10) et N(6)=C(7).

Dans la molécule DDPD, au contraire, une double liaison C(1)=C(2) dans le cycle à sept pièces est conjuguée à un système pyrrolique visible dans le fragment pentagonal. En admettant pour celui-ci une symétrie *2mm*, on calcule des longueurs moyennes N—C, C=C et C—C qui valent respectivement 1,371, 1,375 et 1,419 Å alors qu'elles sont de 1,383, 1,371 et 1,429 Å dans la molécule de pyrrole isolée, d'après des données fournies par micro-ondes (Bak, Christensen, Hansen & Rastrup-Andersen, 1956). Les substituants phényle des deux molécules sont plans et présentent les dimensions classiques: $d(C-C)$ de 1,36 à 1,41 Å, $\langle d \rangle = 1,39$ Å, et $\alpha(C-C-C)$ de 118 à 122°, $\langle |\alpha - 120| \rangle = 1^\circ$. On remarquera au Tableau 6 que les torsions autour des liaisons C(1)—C(17) et C(8)—C(11) qui relie les substituants phényle au noyau bicyclique prennent des valeurs fort semblables dans les deux molécules ce qui tendrait à prouver qu'elles sont bien plus imposées par la structure de celles-ci que par les contacts intermoléculaires.

Tableau 4. Valeurs comparées des longueurs de liaison (Å)

	DDPD	DDPDH ⁺
C(1)—C(2)	1,343 (9)	1,400 (6)
C(1)—C(10)	1,454 (9)	1,406 (5)
C(1)—C(17)	1,510 (10)	1,497 (5)
C(2)—N(3)	1,357 (11)	1,325 (6)
N(3)—C(4)	1,466 (13)	1,436 (6)
C(4)—C(5)	1,470 (14)	1,520 (7)
C(5)—N(6)	1,460 (10)	1,458 (5)
N(6)—C(7)	1,368 (9)	1,460 (5)
N(6)—C(10)	1,374 (10)	1,336 (5)
C(7)—C(8)	1,361 (10)	1,486 (5)
C(8)—C(9)	1,419 (9)	1,343 (5)
C(8)—C(11)	1,490 (9)	1,472 (5)
C(9)—C(10)	1,390 (9)	1,467 (5)
C(11)—C(12)	1,410 (11)	1,372 (6)
C(11)—C(16)	1,378 (11)	1,387 (6)
C(12)—C(13)	1,389 (10)	1,375 (6)
C(13)—C(14)	1,361 (12)	1,360 (7)
C(14)—C(15)	1,393 (12)	1,362 (7)
C(15)—C(16)	1,370 (10)	1,396 (6)
C(17)—C(18)	1,394 (12)	1,388 (6)
C(17)—C(22)	1,376 (11)	1,410 (6)
C(18)—C(19)	1,382 (14)	1,385 (6)
C(19)—C(20)	1,400 (15)	1,385 (7)
C(20)—C(21)	1,393 (16)	1,370 (7)
C(21)—C(22)	1,393 (14)	1,378 (6)

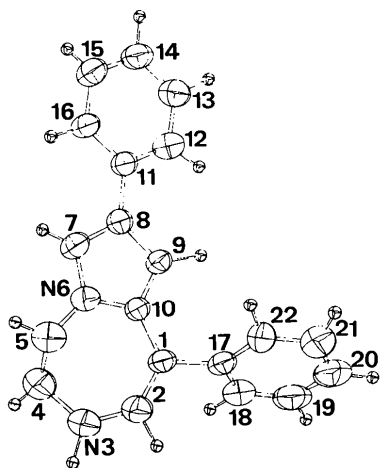


Fig. 1. Conformation et ellipsoïdes d'agitation thermique de la molécule DDPD. La numérotation des atomes vaut pour la molécule et l'ion DDPDH⁺.

Tableau 5. Valeurs comparées des angles de valence (°)

	DDPD	DDPDH ⁺
C(2)—C(1)—C(10)	127,4 (7)	126,4 (4)
C(2)—C(1)—C(17)	115,9 (7)	115,1 (3)
C(10)—C(1)—C(17)	116,7 (6)	118,5 (3)
C(1)—C(2)—N(3)	132,1 (8)	129,0 (4)
C(2)—N(3)—C(4)	124,1 (7)	125,1 (4)
N(3)—C(4)—C(5)	111,1 (8)	111,6 (4)
C(4)—C(5)—N(6)	111,5 (8)	111,3 (4)
C(5)—N(6)—C(7)	125,3 (7)	121,4 (4)
C(5)—N(6)—C(10)	125,7 (6)	126,1 (3)
C(7)—N(6)—C(10)	108,6 (6)	112,2 (3)
N(6)—C(7)—C(8)	109,7 (6)	102,5 (3)
C(7)—C(8)—C(9)	106,6 (6)	109,1 (3)
C(7)—C(8)—C(11)	125,1 (6)	122,5 (3)
C(9)—C(8)—C(11)	128,2 (6)	128,3 (3)
C(8)—C(9)—C(10)	107,5 (6)	109,6 (3)
C(1)—C(10)—N(6)	124,0 (6)	128,1 (3)
C(1)—C(10)—C(9)	128,5 (6)	125,5 (3)
N(6)—C(10)—C(9)	107,5 (6)	106,4 (3)
C(8)—C(11)—C(12)	120,4 (6)	120,8 (3)
C(8)—C(11)—C(16)	121,6 (6)	120,2 (3)
C(12)—C(11)—C(16)	117,9 (7)	119,0 (4)
C(11)—C(12)—C(13)	121,2 (8)	120,8 (4)
C(12)—C(13)—C(14)	119,4 (8)	120,8 (5)
C(13)—C(14)—C(15)	120,0 (8)	119,3 (5)
C(14)—C(15)—C(16)	120,8 (8)	121,1 (5)
C(11)—C(16)—C(15)	120,7 (7)	119,1 (4)
C(1)—C(17)—C(18)	118,6 (7)	120,2 (3)
C(1)—C(17)—C(22)	122,4 (7)	121,6 (3)
C(18)—C(17)—C(22)	119,0 (7)	118,2 (4)
C(17)—C(18)—C(19)	120,1 (8)	120,5 (4)
C(18)—C(19)—C(20)	120,5 (9)	120,8 (4)
C(19)—C(20)—C(21)	119,6 (9)	119,0 (4)
C(20)—C(21)—C(22)	118,7 (9)	121,3 (4)
C(17)—C(22)—C(21)	122,0 (8)	120,2 (4)

Tableau 6. Angles de torsion ($^\circ$), arrondis au degré;
 $\sigma \leq 1^\circ$

	DDPD	DDPDH ⁺
(1) Torsions endocycliques		
(a) Cycle heptagonal		
C(1)–C(2)	+1	+11
C(2)–N(3)	+6	+3
N(3)–C(4)	–50	–54
C(4)–C(5)	+81	+79
C(5)–N(6)	–60	–48
N(6)–C(10)	+8	–2
C(10)–C(1)	+14	+13
(b) Cycle pentagonal		
N(6)–C(7)	–1	–3
C(7)–C(8)	+1	+1
C(8)–C(9)	–1	+1
C(9)–C(10)	0	–3
C(10)–N(6)	0	+3
(2) Implantation des substituants		
C(2)–C(1)–C(17)–C(18)	+55	+49
C(10)–C(1)–C(17)–C(22)	+57	+50
C(7)–C(8)–C(11)–C(16)	+9	+14
C(9)–C(8)–C(11)–C(12)	+9	+11

Tableau 7. Dimensions de l'anion dans
DDPDH⁺ · ClO₄[–]

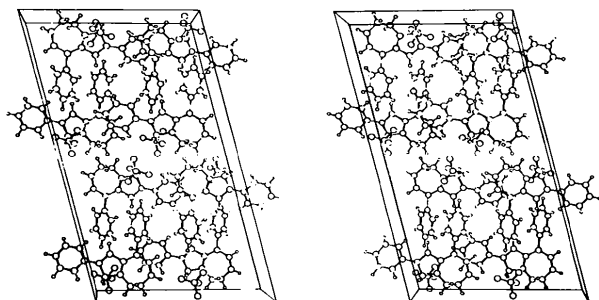
	Distance 1–2 (Å)	Angle 1–2–3 ($^\circ$)
O(1)–Cl–O(2)	1,394 (5)	103,4 (3)
O(1)–Cl–O(3)	–	108,6 (3)
O(4)–Cl–O(1)	1,314 (5)	113,2 (4)
O(2)–Cl–O(3)	1,394 (5)	109,3 (3)
O(2)–Cl–O(4)	–	112,3 (4)
O(3)–Cl–O(4)	1,413 (4)	109,8 (4)

La Fig. 2 montre l'arrangement des ions dans la maille de $DDPDH^+ \cdot ClO_4^-$. Le Tableau 7 mentionne les dimensions de l'ion ClO_4^- .

Les auteurs remercient le Professeur D. Lloyd et le Dr D. Walton de les avoir intéressés à ce problème et de leur avoir fourni les cristaux. JPD marque sa gratitude envers le Fonds National de la Recherche Scientifique pour le mandat dont il bénéficie. Le diffractomètre a été acquis grâce à une subvention du Fonds de la Recherche Fondamentale Collective.

Références

- BAK, B., CHRISTENSEN, D., HANSEN, L. & RASTRUP-ANDERSEN, J. (1956). *J. Chem. Phys.* **24**, 720–725.
- LLOYD, D., VINCENT, C. A., WALTON, D., DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G. & VAN MEERSSCHE, M. (1978). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* p. 499.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1976/1977). *MULTAN 76/77. 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.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Fig. 2. Contenu de la maille élémentaire de $DDPDH^+ \cdot ClO_4^-$.