

## Méthyl-6 (*p*-Méthylphénylamino)-4 Dihydro-5,6 Pyrone-2

PAR A. LAÏDOUDI ET K. BOUBEKEUR

Laboratoire de Radiocristallographie, Université des Sciences et de la Technologie d'Alger, BP n° 9,  
Dar El Beida, Alger, Algérie

B. NEDJAR-EL KOLLI

Laboratoire de Chimie des Hétérocycles, Université des Sciences et de la Technologie d'Alger, BP n° 9,  
Dar El Beida, Alger, Algérie

ET M.-C. BRIANSO

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Tour 16,  
4 place Jussieu, 75230 Paris, France

(Reçu le 26 septembre 1979, accepté le 29 juillet 1980)

**Abstract.** C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>, monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 12.331(3)$ ,  $b = 9.052(3)$ ,  $c = 10.569(7)$  Å,  $\beta = 105.5(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $d_m = 1.25$ ,  $d_x = 1.24$  Mg m<sup>-3</sup>. The structure was solved by direct methods. Full-matrix least-squares refinement converged at  $R = 0.07$  for all the 1719 observed reflexions. The structure analysis, revealing a new dihydropyrone, has removed the ambiguity which remained after spectroscopic studies. The present result allows modifications to be made to the mechanism previously suggested.

**Introduction.** Les dihydro-5,6 pyrone-2 et leurs analogues pyridones constituent des systèmes chimiques simples. Ils sont, en outre, une voie d'accès possible à de nombreux composés de la chimie thérapeutique. Pourtant ils restent peu étudiés ou inconnus (Nedjar, Hamdi, Perie & Herault, 1978). La mise au point des synthèses de leurs dérivés, diversement substitués, permet en éclairant le mécanisme de formation, de contrôler les réactions et de les orienter vers l'obtention de dérivés remarquables. C'est le cas de l'hydroxy-4 méthyl-6 dihydro-5,6 pyrone-2 (I), dont l'attaque par la *p*-toluidine conduit à un nouveau produit.

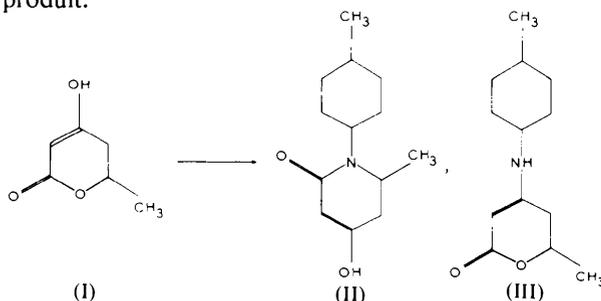


Fig. 1. Schéma réactionnel.

La mise en évidence de la structure en liaison avec la réactivité des centres d'attaque a été tentée, à l'état solide et en solution, par des études de spectres IR et de RMN, notamment (Nedjar, 1977). Cependant celles-ci laissaient envisager plusieurs possibilités. La Fig. 1 montre le mécanisme réactionnel.

Devant l'ambiguïté du produit de la réaction (II ou III), il devenait indispensable d'en résoudre la structure cristalline.

L'étude cristallographique a été effectuée sur des monocristaux obtenus par recristallisation dans l'alcool éthylique. Ceux-ci se présentent sous forme de parallélépipèdes biréfringents. Les paramètres cristallins ont été affinés à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100 qui a servi à la mesure des intensités; celles-ci ont été enregistrées en utilisant la radiation Cu  $K\alpha_1$ , sélectionnée à l'aide d'un monochromateur en graphite; de ces mesures, on a déduit un fond continu théorique résultant d'une série unique de mesures effectuées en fonction de l'angle  $\theta$ . Le balayage a été réalisé sur l'angle  $2\theta$ , jusqu'à un angle  $\theta_{\max} = 60^\circ$ . La densité a été mesurée par flottation dans le tétrachlorure de carbone et le tributyrat de glycérol.

Parmi les 1981 réflexions enregistrées, seules 1719 d'entre elles sont telles que la valeur mesurée du facteur de structure est supérieure ou au moins égale à deux fois la mesure du fond continu. La structure a été résolue à l'aide du programme *MULTAN 77* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). La séquence la plus probable a permis de révéler le squelette complet de la molécule. Une série de Fourier 'différence' a permis de faire apparaître 12 atomes d'hydrogène sur 15 attendus, un groupement méthyle restant incomplet et l'hydrogène du groupement amino n'étant pas apparu.

Tableau 1. Paramètres atomiques ( $\times 10^4$ ,  $\times 10^3$  pour H), écarts types et paramètres thermiques isotropes

	x	y	z	$B_{eq}/B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )
O(2)	8201 (2)	7225 (3)	6551 (2)	4,3
O(1)	6584 (2)	8273 (3)	6539 (3)	4,9
N	9557 (3)	8289 (4)	10433 (3)	4,1
C(2)	8043 (3)	8537 (4)	8439 (3)	4,1
C(3)	7558 (3)	8024 (4)	7145 (3)	4,1
C(8)	9498 (4)	8502 (4)	12622 (3)	4,2
C(7)	9100 (3)	8996 (4)	11358 (3)	3,6
C(1)	9044 (3)	8021 (4)	9165 (3)	3,6
C(5)	9407 (4)	7199 (5)	7136 (4)	4,7
C(4)	9670 (4)	6949 (5)	8555 (4)	4,3
C(10)	8274 (3)	10190 (5)	13332 (4)	4,7
C(11)	7921 (4)	10717 (5)	12086 (4)	4,7
C(13)	7821 (4)	10819 (7)	14415 (5)	7,3
C(12)	8337 (4)	10150 (5)	11109 (4)	4,3
C(6)	9886 (5)	6033 (6)	6434 (5)	6,0
C(9)	9075 (4)	9095 (5)	13582 (4)	4,7
H(C4)	1048 (3)	704 (4)	897 (3)	3,5 (0,7)
H(C2)	754 (3)	917 (4)	876 (3)	2,4 (0,7)
H'(C6)	968 (3)	620 (5)	557 (4)	4,7 (0,9)
H(C11)	738 (3)	1155 (4)	1185 (3)	2,5 (0,7)
H(C12)	812 (3)	1055 (4)	1035 (3)	2,7 (0,7)
H(C8)	1013 (3)	771 (4)	1280 (3)	2,5 (0,8)
H(C6)	956 (4)	505 (6)	655 (4)	5,5 (1,1)
H''(C6)	1074 (4)	613 (5)	671 (4)	3,6 (0,9)
H(C5)	979 (4)	827 (5)	701 (4)	3,9 (0,9)
H'(C4)	941 (3)	595 (5)	867 (4)	3,7 (0,9)
H(C9)	936 (3)	876 (4)	1443 (4)	2,7 (0,8)
H(C13)	725 (3)	1067 (4)	1434 (4)	2,8 (0,9)

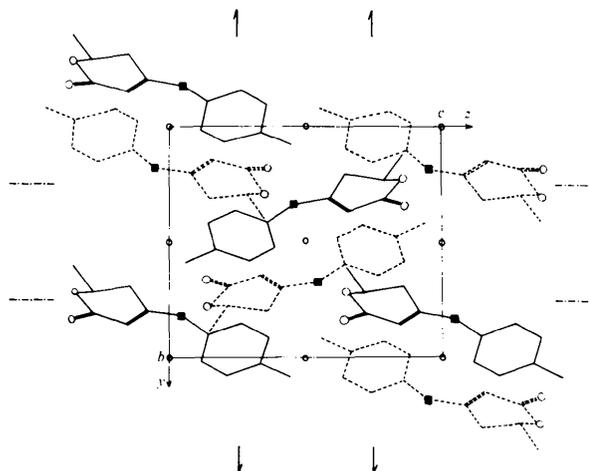
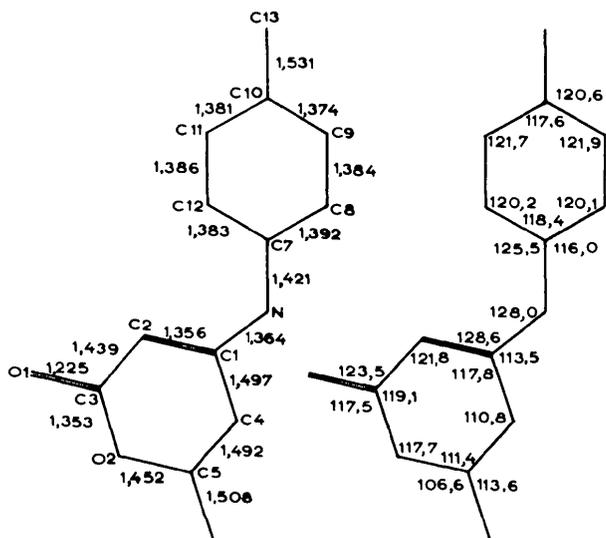


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan (100). Oxygène: O, azote: ■.

atomes, puis anisotrope pour les atomes lourds. Le facteur  $R$  vaut 0,08; le facteur  $R = 0,07$  est calculé avec les 1719 réflexions telles que  $F_{obs}$  soit supérieur à deux fois la mesure du fond continu.\* Le Tableau 1 rassemble les paramètres atomiques et thermiques conformément à la numérotation atomique indiquée sur la Fig. 2.

**Discussion.** La Fig. 3 représente la structure en projection sur le plan (100). Il y apparaît une répartition homogène des molécules qui s'assemblent par groupes de deux autour des centres de symétrie. Elle met en évidence des directions parallèlement auxquelles se déploient les molécules. Ainsi se dessinent des enchaînements alternés selon les directions approximatives  $[021]$  et  $[02\bar{1}]$ . La Fig. 2 présente les distances interatomiques et les angles valentiels. En ce qui concerne les cycles, les distances et les angles du noyau benzénique, dont les moyennes valent respectivement 1,383 (9)  $\text{\AA}$  et 120,0 (2,4) $^\circ$ , sont conformes aux valeurs admises. Au niveau de l'hétérocycle pyronique, on note, dans l'échange des liaisons entre carbones, deux types de distances selon qu'elles sont simples (1,495  $\text{\AA}$ ) ou doubles (1,356  $\text{\AA}$ ). En outre la longueur de liaison intermédiaire C(2)–C(3) (1,439  $\text{\AA}$ ), ainsi que la différence entre les distances C(3)–O(2) et C(5)–O(2), sont en faveur d'une certaine conjugaison sur la chaîne N–C(1)–C(2)–C(3)–O(2). Les angles valentiels, qui s'écartent relativement de la valeur théorique de 120 $^\circ$ , montrent une déformation au niveau de l'hétérocycle,

Fig. 2. Longueurs des liaisons ( $\text{\AA}$ ) ( $\sigma = 0,004 \text{\AA}$ ) et angles de valence ( $^\circ$ ) ( $\sigma = 0,6^\circ$ ).

Les calculs d'affinement par moindres carrés avec matrice complète, ont été effectués à l'aide du programme *AFFINE* (Bally, Delettré & Moron, 1973), sur les 1981 réflexions en introduisant un facteur individuel d'agitation thermique isotrope pour tous les

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35526: 10 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. *Calculs de plans moyens* ( $\bar{\sigma} = 0,003 \text{ \AA}$ )

Equations de plans moyens ( $aX + bY + cZ + d = 0$ ) ou  $X, Y, Z$  sont les coordonnées (en  $\text{\AA}$ ) dans un repère orthogonal  $XYZ$

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
Plan 1	-0,707755	-0,679512	-0,193248	13,464908
Plan 2	0,452253	0,860341	-0,235116	-7,850950
Plan 3	0,548596	0,789390	-0,275740	-7,757125

Distances en  $\text{\AA}$  des atomes au plan moyen (les atomes marqués\* ne font pas partie du calcul du plan moyen)

	Plan 1	Plan 2	Plan 3
C(7)	0,025	C(1) 0,011	C(1) 0,023
C(8)	-0,015	C(2) 0,126	C(2) 0,037
C(9)	-0,008	C(3) -0,060	C(3) -0,083
C(10)	0,017	O(2) -0,101	O(2) 0,045
C(11)	-0,003	C(5) 0,333	C(4) -0,049
C(12)	-0,030	C(4) -0,247	C(5)* 0,582
C(13)*	0,029	O(1)* -0,182	O(1)* -0,295
N*	0,057	N* 0,032	N* -0,001
C(1)*	0,666	C(6)* -0,046	C(6)* 0,385
		C(7)* -0,019	

que confirment les calculs de planéité (Tableau 2). Bien que l'azote soit contenu dans le même plan que le cycle benzénique, la molécule n'est pas plane. L'angle entre les plans moyens des deux cycles est  $31(1)^\circ$ , conséquence d'une gêne stérique entre cycles par l'intermédiaire des hydrogènes H(C2) et H(C12) et d'un effet de conjugaison le long de la chaîne N-C(1)-C(2)-C(3)-O(2), deux phénomènes antagonistes rendus possibles par la libre rotation autour de l'atome d'azote.

La résolution de cette structure a permis, en identifiant une nouvelle dihydropyrone, de montrer que contrairement aux résultats classiques concernant les réactivités spécifiques du sommet 1 [O(2)], l'action d'une amine primaire sur l'hydroxy-4 méthyl-6 dihydro-5,6 pyrone-2, ne conduit pas à une pyridone N arylée comme le permettaient d'avancer toutes les indications spectrales précédentes.

En effet, l'action des amines sur les dihydropyrones conduit, si on envisage une désmotropie du type  $\beta$  dicétone (Nedjar, 1977), à deux résultats différents suivants les sites d'attaque: conservation du cycle dihydropyrone par attaque en position 4 de l'hétérocycle ou obtention d'une dihydropyridone par attaque en position 2 de l'hétérocycle.

Cette dernière possibilité, avancée dans un article récent (Nedjar, 1977), à l'issue de l'étude de l'action de quatre amines sur l'hydroxy-4 méthyl-6 dihydro-5,6 pyrone-2, est réfutée par les résultats de cette détermination structurale.

#### Références

- BALLY, R., DELETTRE, J. & MORNON, J. P. (1973). *AFFINE*. Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Univ. Paris VI.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN 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.
- NEDJAR, B. (1977). Thèse de Doctorat de 3e Cycle, Alger.
- NEDJAR, B., HAMD, M., PERIE, J. & HERAULT, V. (1978). *J. Heterocycl. Chem.* **15**, 1153-1158.

## SHORT COMMUNICATIONS

*Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 1000 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible.*

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 2854-2855

### Comments on $(4H)_2-4C$ type superstructure of $TiS_{1.46}$ as determined by high-resolution electron microscopy by Y. Bando, M. Saeki, Y. Sekikawa, Y. Matsui, S. Horiuchi and M. Nakahira. By

R. MORET and E. TRONC, *Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide, ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris CEDEX 05, France*

(Received 24 August 1979; accepted 27 June 1980)

#### Abstract

The reported  $(4H)_2-4C$  superstructure [*Acta Cryst.* (1979), **A35**, 564-569] is not original. Its relationship to titanium partial ordering at lower concentration is given. New results, showing that the titanium sublattice is actually distorted, are mentioned.

According to Bando, Saeki, Sekikawa, Matsui, Horiuchi & Nakahira (1979), the  $(4H)_2-4C$  superstructure of  $TiS_{1.46}$  is original and represents the first example of interlayer titanium ordering in the Ti-S system. Actually, this superstructure had already been observed and studied by X-ray single-crystal structure analysis (Bartram, 1958). Although not published it has been mentioned several times in recent years (Wiegiers & Jelinek, 1970; Tilley, 1976),