

Structure du Bis[*n*-butoxy-5 (oxazole-1,3 yl)-2]-4,5 Tétraméthyl-2,4,5,7 Octanedicarbonitrile-2,7

PAR J. LAMOTTE, L. DUPONT ET O. DIDEBERG

Université de Liège au Sart Tilman, Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique B5, B-4000 Liège, Belgique

ET J. DRAPIER

Université de Liège au Sart Tilman, Laboratoire de Chimie Macromoléculaire et de Catalyse Organique, Institut de Chimie B6, B-4000 Liège, Belgique

(Reçu le 25 juin 1980, accepté le 7 novembre 1980)

Abstract. $C_{28}H_{42}N_4O_4$, monoclinic, $P2_1/a$, $a = 10.245(3)$, $b = 23.645(6)$, $c = 6.132(2)$ Å, $\beta = 105.13(1)^\circ$, $Z = 2$, $D_x = 1.15$ Mg m $^{-3}$, $\mu(Cu K\alpha) = 5.47$ mm $^{-1}$. The structure was solved by direct methods and refined by least-squares calculations to a final R value of 0.078 for 2244 unique diffractometer data. The asymmetric part of the molecule is $C_{14}H_{21}N_2O_2$ with a center of symmetry between the two C(1) atoms. The structure was solved in order to clarify the mechanism of the reaction leading to the title compound.

Introduction. Un produit de la réaction (Fig. 1) entre l'azodiisobutyronitrile- α, α' (I) et le butoxy-5 (méthyl-1 vinyl)-2 oxazole (II) fait l'objet de la présente étude. La détermination de la structure cristalline permettra de voir si le produit (IV) résulte de la dimérisation formelle de deux radicaux tertiaires de type (IIIa), ou si l'on observe une influence des radicaux primaires (IIIb) (Parla, Drapier, Moniotte, Hubert & Teyssie, 1981).

Les cristaux ont été obtenus à partir d'une solution dans un mélange benzène-heptane.

Les intensités de 2244 réflexions uniques telles que [$I > 2.5\sigma(I)$] ont été mesurées dans l'intervalle $0^\circ < \theta < 70^\circ$ au moyen d'un diffractomètre à quatre cercles Hilger & Watts, avec la radiation Cu $K\alpha$. La structure a été déterminée avec le programme *MULTAN 77* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). L'affinement, réalisé avec le programme *SHELX 76* (Sheldrick, 1976), a conduit à une valeur finale du facteur R égale à 0,078 pour 2244 réflexions,*

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs de température anisotropes et les positions calculées des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35798: 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.

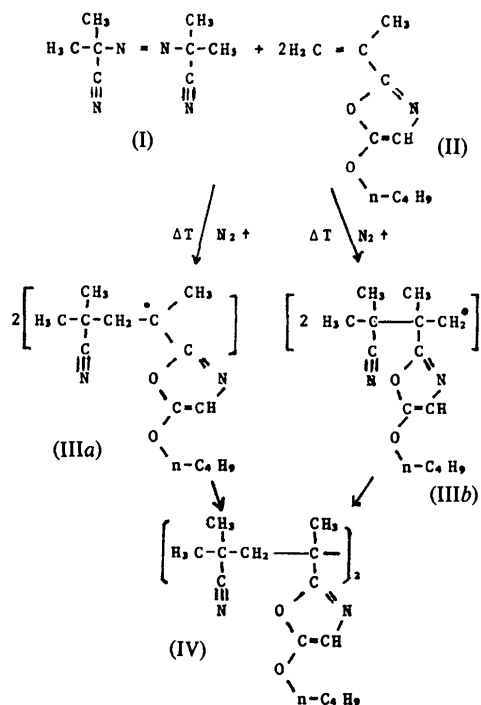


Fig. 1. Schéma de la réaction.

en gardant fixes les valeurs standard des distances et des angles incluant les atomes d'hydrogène. Le schéma de pondération final est de la forme $W = 1/[\sigma^2(F) + 0,001533|F|^2]$.

La molécule est située sur un centre de symétrie, de sorte que seules les coordonnées finales et les B équivalents d'une demi-molécule sont reprises dans le Tableau 1, suivant la numérotation des atomes donnée à la Fig. 2.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs de température équivalents
$$B_{\text{eq}} = \frac{8}{3} \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
C(1)	740 (2)	-104 (1)	9929 (3)	2,70
C(2)	624 (2)	-527 (1)	7980 (4)	3,44
C(3)	1525 (2)	398 (1)	9457 (4)	3,02
C(4)	1481 (2)	-379 (1)	12214 (3)	2,89
C(5)	2880 (2)	-671 (1)	12516 (4)	3,12
C(6)	3403 (3)	-829 (1)	15035 (4)	4,30
C(7)	2782 (3)	-1209 (1)	11259 (5)	4,38
C(8)	3949 (2)	-299 (1)	11834 (5)	4,34
C(9)	2598 (3)	1029 (1)	8136 (5)	4,42
C(10)	2757 (2)	1148 (1)	10312 (5)	4,09
C(11)	3952 (4)	1995 (1)	10869 (7)	6,07
C(12)	4794 (4)	2343 (2)	12790 (9)	7,11
C(13)	4058 (5)	2564 (2)	14433 (9)	7,45
C(14)	4941 (7)	2937 (3)	16242 (11)	9,62
N(1)	1804 (2)	546 (1)	7605 (4)	4,04
N(2)	2799 (4)	-1628 (1)	10394 (7)	7,07
O(1)	2076 (2)	752 (1)	11231 (3)	3,62
O(2)	3399 (2)	1529 (1)	11839 (4)	5,35

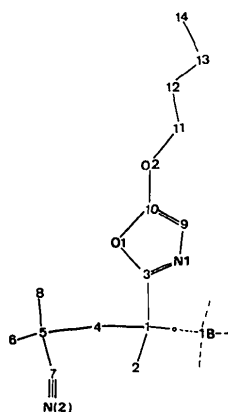


Fig. 2. Numérotation des atomes.

Discussion. La conformation de la molécule est décrite d'une part par la vue stéréoscopique de la Fig. 3, obtenue grâce au programme *PLUTO* (Motherwell, 1976) et d'autre part, par les longueurs et les angles des liaisons covalentes figurant dans les Tableaux 2 et 3 respectivement.

La substance étudiée est donc le résultat d'une dimérisation à partir de deux radicaux de type (IIIa), ce qui permet le rejet catégorique de l'hypothèse (IIIb).

Le plan du cycle oxazolyl contient aussi les atomes adjacents C(1) et O(2); les distances et les angles de liaisons sont voisins des valeurs trouvées précédemment dans le bis[(phényl-5 oxazole-1,3 yl)-2]-1,4 benzène (Ambats & Marsh, 1965). Il n'existe aucun contact court et la cohésion du cristal est assurée par de simples contacts de van der Waals.

Les auteurs remercient les Professeurs Ph. Teyssié et J. Toussaint pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et M. M. Vermeire pour la sélection et la préparation de l'échantillon.

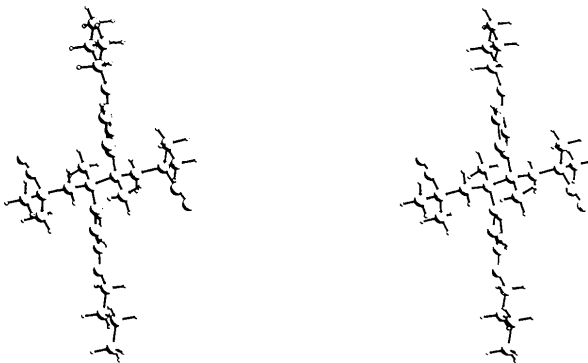


Fig. 3. Vue stéréoscopique de la molécule.

Tableau 2. Longueurs des liaisons (Å) avec les déviations standards

C(1)—C(2)	1,540 (3)	C(3)—O(1)	1,372 (3)
C(1)—C(3)	1,503 (3)	C(10)—O(1)	1,372 (3)
C(1)—C(4)	1,553 (3)	C(10)—O(2)	1,342 (3)
C(1)—C(1B)	1,616 (4)	C(10)—C(9)	1,331 (4)
C(4)—C(5)	1,558 (3)	C(9)—N(1)	1,391 (4)
C(5)—C(6)	1,543 (3)	O(2)—C(11)	1,436 (4)
C(5)—C(8)	1,546 (3)	C(11)—C(12)	1,510 (5)
C(5)—C(7)	1,478 (3)	C(12)—C(13)	1,501 (7)
C(7)—N(2)	1,125 (4)	C(13)—C(14)	1,519 (7)
C(3)—N(1)	1,289 (3)		

Tableau 3. Angles de valence (°) avec les déviations standards

C(2)—C(1)—C(4)	110,4 (2)	N(2)—C(7)—C(5)	175,0 (3)
C(2)—C(1)—C(3)	107,5 (2)	C(1)—C(3)—N(1)	129,5 (2)
C(2)—C(1)—C(1B)	110,8 (2)	C(1)—C(3)—O(1)	117,3 (2)
C(3)—C(1)—C(4)	110,2 (2)	N(1)—C(3)—O(1)	113,1 (2)
C(3)—C(1)—C(1B)	109,1 (2)	C(3)—O(1)—C(9)	105,5 (2)
C(4)—C(1)—C(1B)	108,9 (2)	N(1)—C(9)—C(10)	108,6 (2)
C(1)—C(4)—C(5)	120,8 (2)	C(9)—C(10)—N(1)	109,0 (2)
C(4)—C(5)—C(6)	107,1 (2)	C(9)—C(10)—O(2)	138,6 (2)
C(4)—C(5)—C(7)	112,6 (2)	O(1)—C(10)—O(2)	112,4 (2)
C(6)—C(5)—C(7)	105,8 (2)	C(3)—O(1)—C(10)	103,8 (2)
C(4)—C(5)—C(8)	114,2 (2)	O(2)—C(11)—C(12)	107,6 (3)
C(8)—C(5)—C(6)	108,9 (2)	C(11)—C(12)—C(13)	115,3 (3)
C(8)—C(5)—C(7)	107,8 (2)	C(12)—C(13)—C(14)	112,6 (4)

Références

- AMBATS, I. & MARSH, R. E. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 942-948.
 MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
 MOTHERWELL, W. D. S. (1976). *PLUTO*. Programme pour le dessin de structures cristallines et moléculaires. Univ. de Cambridge, Angleterre.
 PARLA, D., DRAPIER, J., MONIOTTE, PH., HUBERT, A. J. & TEYSSIE, PH. (1981). En préparation.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.