

Michèle Philoche-Levisalles

Laboratoire de Chimie Systématique, Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu,
75230 Paris Cedex 05 France

Christian Bellec

Laboratoire de Chimie des Hétérocycles, Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu,
75230 Paris Cedex 05 France

Reçu le 1 Avril 1980

La détermination de la structure de la *cis* dihydroxy-4,5 diphényl-3,4 méthyl-5 isoxazoline-2 a été effectuée par diffraction des R X sur monocristaux. Elle a mis en évidence la non-planéité du cycle isoxazolinique et l'existence de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires.

J. Heterocyclic Chem., 17, 1537 (1980).

Introduction.

Lors de l'étude de la réduction électrochimique en solution hydroorganique tamponnée de β -nitrostyrylcétones $C_6H_5-C(NO_2) = C(C_6H_5) - C(=O) - R$, les électrolyses préparatives de la nitro-1 diphényl-1,2 butène-1 one-3 ($R = CH_3$) effectuées entre les pH 1 et 7 permettent d'isoler un solide cristallisé blanc dont l'analyse pondérale correspond à la formule brute $C_{16}H_{15}NO_3(1)$. Mais l'ensemble des caractéristiques physicochimiques (uv, ir, spectre de masse, résonances magnétiques nucléaires du proton et ^{13}C) ne permet pas de lui attribuer avec certitude une formule développée. Il a donc été nécessaire de faire une étude radiocristallographique du produit de réduction, dont les résultats sont ici reportés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les cristaux sont obtenus par évaporation lente à température ambiante d'une solution méthanolique du produit. Ce composé, $F = 145^\circ C$ cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe spatial $Pbca$ et huit groupements formulaires par maille. La masse volumique expérimentale 1,36(1) est en bon accord avec la masse volumique théorique $\rho = 1,37 \text{ Mg.m}^{-3}$; les paramètres de la maille exprimés en angstroms sont $a = 11,560(1)$; $b = 27,818(3)$; $c = 8,649(1)$. Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre quatre cercles Philips, jusqu'à un angle θ de 25° (radiation $MoK\alpha$, monochromateur de graphite, balayage $\omega-2\theta$). Seules 1739 réflexions dont l'intensité satisfait à la relation $I > 4\sigma(I)$ sur 2453 réflexions mesurées ont été retenues pour la détermination structurale.

Au cours des enregistrements, trois réflexions standard ont été testées et ont permis de vérifier que le cristal ne se décomposait pas; les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation mais aucune correction d'absorption n'a été nécessaire, l'échantillon utilisé étant un prisme parallélépipédique dont la plus grande dimension n'atteignait pas 0,5 mm ($\mu = 0,10 \text{ mm}^{-1}$).

Résolution de la structure.

L'application du programme Multan (2) a permis de localiser les atomes de carbone, d'oxygène et d'azote.

L'affinement a été effectué par un programme de moindres carrés en utilisant une matrice complète. Il a conduit pour tous les paramètres atomiques à un facteur de fiabilité de 0,061 en supposant anisotrope l'agitation thermique.

Une série de Fourier différence a permis de localiser les atomes d'hydrogène; leurs coordonnées ont été affinées en leur attribuant le facteur d'agitation thermique de l'atome porteur en fin d'affinement isotrope.

La pondération adoptée est la suivante:

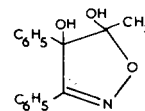
Si $F > 17$, $\omega = (\frac{F}{17})^2$ et si $F < 17$, $\omega = (\frac{17}{F})^2$. Les valeurs

finales des coefficients R et $R\omega$ sont respectivement 0,052 et 0,053.

Le tableau I rassemble les différents paramètres atomiques ainsi que leurs écarts types. Les principaux angles et distances sont donnés dans le tableau II (10).

L'équation des plans moyens des cycles a été calculée: pour le cycle isoxazolinique, les distances des différents atomes au plan moyen sont reportées dans le tableau III.

Les résultats obtenus montrent que le composé étudié est la *cis*-dihydroxy-4,5 diphényl-3,4 méthyl-5 isoxazoline-2, composé non décrit antérieurement.



Nous n'avons trouvé dans la littérature qu'un seul exemple de dihydroxy-4,5 isoxazoline-2. Le composé décrit (3) n'est pas substitué en -4 et -5.

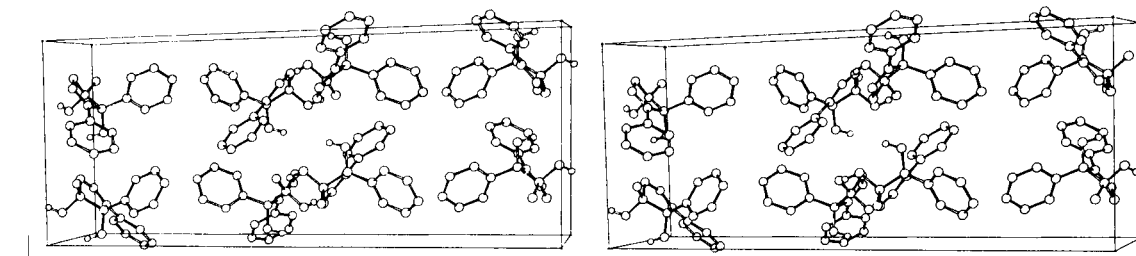
Discussion.

La figure 1 représente une vue stéréoscopique de la maille. Seuls les hydrogènes des groupes hydroxyles ont été représentés.

La faible valeur des longueurs $O(18) - O(19)$ (2,573 Å) et $O(19) - N(2')$ (2,898 Å) met en évidence l'existence de deux liaisons hydrogène, l'une intramoléculaire entre les deux groupements hydroxyles en position *cis*, l'autre intermoléculaire entre le groupe hydroxyle porté par le carbone-5 et l'atome d'azote d'une autre molécule, cette dernière interaction assurant la cohésion cristalline.

© HeteroCorporation

Figure 1



Vue stéréoscopique de la maille; les directions des axes sont a ↑, b →.

Tableau I

Coordonnées atomiques

	x	y	z
C(3)	0,8204(2)	0,58461(7)	0,0796(3)
C(4)	0,8381(2)	0,59667(7)	0,2503(3)
C(5)	0,7681(2)	0,55385(8)	0,3228(4)
C(6)	0,7003(2)	0,5630(2)	0,4685(3)
C(7)	0,8946(2)	0,60214(8)	-0,0471(3)
C(8)	0,9521(2)	0,64597(9)	-0,0343(3)
C(9)	1,0277(3)	0,6609(1)	-0,1497(3)
C(10)	1,0464(3)	0,6324(1)	-0,2777(3)
C(11)	0,9903(3)	0,5888(1)	-0,2921(3)
C(12)	0,9147(2)	0,5737(1)	-0,1781(3)
C(13)	0,7905(2)	0,64626(8)	0,2915(3)
C(14)	0,8467(3)	0,6747(1)	0,4006(3)
C(15)	0,8027(3)	0,7199(1)	0,4368(4)
C(16)	0,7040(3)	0,7368(1)	0,3674(4)
C(17)	0,6472(3)	0,70861(9)	0,2614(4)
C(18)	0,6899(2)	0,66344(9)	0,2228(3)
O(1)	0,6863(1)	0,54225(5)	0,2006(2)
O(18)	0,9562(1)	0,59540(6)	0,2939(2)
O(19)	0,8474(2)	0,51582(6)	0,3371(2)
N(2)	0,7367(3)	0,5552(1)	0,0550(4)
H(1)	0,646(3)	0,586(1)	0,454(4)
H(2)	0,913(3)	0,662(1)	0,447(4)
H(3)	0,840(3)	0,738(1)	0,517(4)
H(4)	0,669(3)	0,766(1)	0,394(4)
H(5)	0,579(3)	0,721(1)	0,212(4)
H(6)	0,649(3)	0,644(1)	0,151(4)
H(7)	0,658(3)	0,534(1)	0,503(4)
H(8)	0,943(3)	0,665(1)	0,059(4)
H(9)	1,064(3)	0,695(1)	-0,138(4)
H(10)	1,098(3)	0,642(1)	-0,358(4)
H(11)	1,003(3)	0,569(1)	-0,383(4)
H(12)	0,876(3)	0,542(1)	-0,182(4)
H(13)	0,749(3)	0,574(1)	0,550(4)
H(14)	0,978(3)	0,565(1)	0,300(3)
H(15)	0,820(3)	0,492(1)	0,390(4)

Tableau II

Distances (Å) et Angles (°)

C(13) - C(14)	1,392(6)	C(13) - C(14) - C(15)	120(1)
C(14) - C(15)	1,392(7)	C(14) - C(15) - C(16)	121(1)
C(15) - C(16)	1,372(8)	C(15) - C(16) - C(17)	120(1)
C(16) - C(17)	1,374(7)	C(16) - C(17) - C(18)	120(1)
C(17) - C(18)	1,391(6)	C(17) - C(18) - C(13)	120,3(9)
C(18) - C(19)	1,391(5)	C(18) - C(13) - C(14)	118,9(8)
C(7) - C(8)	1,393(6)	C(7) - C(8) - C(9)	120,3(9)
C(8) - C(9)	1,390(7)	C(8) - C(9) - C(10)	120(1)
C(9) - C(10)	1,379(7)	C(9) - C(10) - C(11)	120(1)
C(10) - C(11)	1,381(7)	C(10) - C(11) - C(12)	120(1)
C(11) - C(12)	1,383(6)	C(11) - C(12) - C(7)	120,6(9)
C(12) - C(7)	1,401(6)	C(12) - C(7) - C(8)	118,7(8)
C(13) - C(4)	1,527(5)	C(8) - C(7) - C(3)	120,5(8)
C(3) - C(7)	1,474(5)	C(12) - C(7) - C(3)	120,7(8)
C(3) - C(4)	1,528(5)	C(7) - C(3) - N(2)	121,7(7)
C(3) - N(2)	1,284(5)	C(7) - C(3) - C(4)	124,6(7)
N(2) - O(1)	1,434(4)	C(3) - C(4) - C(5)	98,6(5)
O(1) - C(5)	1,454(4)	C(4) - C(4) - O(1)	102,3(5)
C(5) - C(4)	1,571(5)	C(5) - O(1) - N(2)	108,5(5)
C(4) - O(18)	1,416(4)	O(1) - N(2) - C(3)	108,8(6)
C(5) - C(6)	1,506(6)	N(2) - C(3) - C(4)	113,6(7)
C(5) - O(19)	1,405(4)	C(13) - C(4) - C(3)	112,0(6)
O(18) - O(19)	2,573(4)	C(3) - C(4) - O(18)	112,4(6)
O(19) - N(2)	2,898(5)	O(18) - C(4) - C(5)	111,8(6)
C(14) - H(2)	0,94(6)	C(4) - C(5) - C(6)	118,3(7)
C(15) - H(3)	0,95(6)	C(6) - C(5) - O(1)	107,9(6)
C(16) - H(4)	0,93(6)	C(6) - C(5) - O(19)	113,1(7)
C(17) - H(5)	0,96(6)	O(19) - C(5) - O(1)	108,7(6)
C(18) - H(6)	0,96(5)	O(19) - C(5) - C(4)	105,6(6)
C(8) - H(8)	0,97(5)	O(19) - C(5) - C(6)	113,1(7)
C(9) - H(9)	1,03(6)		
C(10) - H(10)	0,95(6)		
C(11) - H(11)	0,97(6)	H(1) - C(6) - H(7)	107(8)
C(12) - H(12)	0,99(5)	H(1) - C(6) - H(13)	107(9)
C(6) - H(1)	0,91(5)	H(7) - C(6) - H(13)	109(9)
C(6) - H(7)	1,00(5)	H(1) - C(6) - C(5)	112(7)
C(6) - H(13)	0,95(5)	H(7) - C(6) - C(5)	112(6)
O(19) - H(15)	0,86(5)	H(3) - C(6) - C(5)	111(6)
O(18) - H(14)	0,89(5)	O(18) - H(14) - O(19)	116(9)
		O(19) - H(15) - N(2)	168(13)

Opération de symétrie: $i \ 3/2 - x, -y, 1/2 + z$.

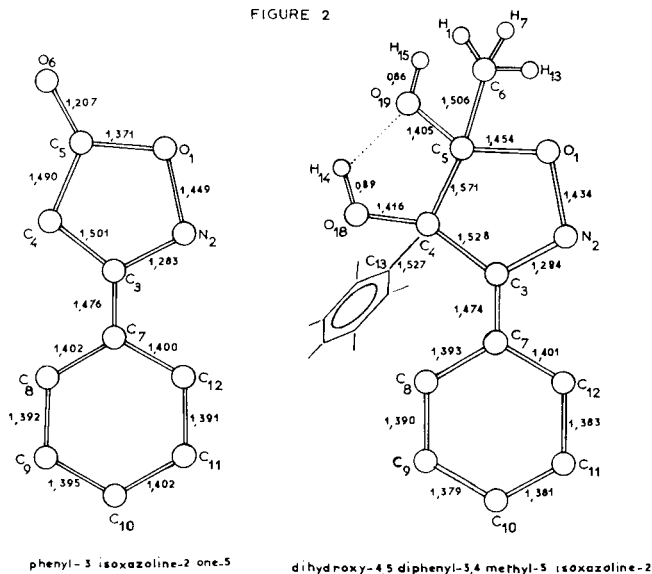
Nous avons comparé les données cristallographiques obtenus à celles de molécules de squelette voisin. Les structures de quelques isoxazoles et isoxazolines (4 à 8) ont été déterminées par diffraction des RX sur monocristaux. Les longueurs de liaison O(1)-N(2); C(3)-N(2) et C(3)-C(7) dans le cycle isoxazolinique du composé étudié sont très

Tableau III

Distances des atomes au plan moyen du cycle isoxazolinique (en Å)

C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
0,059	-0,140	0,195	-0,576
O(1)	O(18)	O(19)	N(2)
-0,122	0,758	1,587	-0,576

FIGURE 2



Principales longueurs de liaison de la *cis* dihydroxy-4,5 diphényl-3,4 méthyl-5 isoxazoline-2 (les hydrogènes aromatiques sont affectés du même indice que le carbone qui les porte).

proches de celles mesurées dans la phényl-3 isoxazoline-2 one-5 (4). Pour ce dernier composé, les auteurs excluent toute possibilité de conjugaison dans l'hétérocycle: dans ces conditions, la faible longueur de la liaison C(5)-O(1) et la planéité du cycle isoxazolinique s'expliquent par la seule présence de la double liaison C = O et d'un C(5) hybridé sp_2 .

On retrouve d'ailleurs pour notre composé, où le C(5) est hybridé sp_3 , une distance pour la liaison C(5)-O(1) comparable à celle observée pour des 3-3' bisisoxazoline-2 (1,46 Å) (9).

La longueur de la liaison C(3)-C(7) égale à 1,475 Å met en évidence l'absence de conjugaison significative entre le cycle isoxazoline et le noyau aromatique en position-3, ce que constatent aussi S. Biagini et coll. (3) pour l'isoxazoline-2 one-5.

Cependant, si dans ce dernier cas, le noyau aromatique en C(3) est pratiquement dans le plan de l'hétérocycle ($\alpha = 2^\circ 45'$) la présence de deux groupements phényle sur deux carbones voisins pour la dihydroxy-4,5 diphényl-3,4 méthyl-5 isoxazoline-2 introduit une contrainte stérique importante et exclut cette coplanéité. Les plans des deux noyaux aromatiques font respectivement des angles de 85° pour le noyau porté par le carbone C(4) et 36° pour celui porté par C(3) avec le noyau isoxazolinique, l'angle dièdre $\angle C(4)-C(3)-\angle$ valant 83° .

Conclusion.

La résolution de cette structure met donc en évidence l'absence de perturbation créée dans le cycle isoxazolinique tant par la présence des deux noyaux aromatiques en C(3) et C(4), puisque toute conjugaison entre ces noyaux et l'hétérocycle peut être exclue, que par celle des deux groupes hydroxyles chélatés en -4 et -5 par création d'un pseudo-cycle pentagonal.

On peut donc attendre pour cette molécule nouvelle dont le comportement chimique est actuellement à l'étude, des caractéristiques chimiques et physico-chimiques proches de celles des diverses isoxazolines-2 déjà décrites.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) Ch. Bellec, P. Maitte, J. Armand et C. Viel, *Can. J. Chem.* sous presse.
- (2) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Act. Cryst. A*, **27**, 268 (1971).
- (3) G. Desmoni, P. Grumander et S. Servi, *Ann. Chim. (Rome)*, **58**, 1363 (1968).
- (4) S. Biagini, M. Cannas et G. Marongiu, *Acta Cryst. B*, **25**, 1050 (1969).
- (5) S. Biagini, M. Cannas et G. Marongiu, *ibid.*, **25**, 2108 (1969).
- (6) S. Biagini, M. Cannas et G. Marongiu, *J. Heterocyclic Chem.*, **6**, 901 (1969).
- (7) M. Cannas et G. Marongiu, *Rend. Sem. Fac. Sc. Univ. Cagliari*, **41**, 175 (1971).
- (8) M. Cannas, A. Cristini et G. Marongiu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 237 (1979).
- (9) A. L. Bednowitz, I. Fankuchen, Y. Okaya et M. D. Soffer, *Acta Cryst.*, **20**, 100 (1966).
- (10) La liste des Fo et Fc ainsi que les paramètres d'agitation thermique peuvent être obtenus auprès des auteurs.

English Summary.

The structure of *cis* 4,5-dihydroxy-3,4-diphenyl-5-methyl-2-isoxazoline has been determined from the X ray crystallographic analysis. The results show the non-planarity of the isoxazoline ring and the presence of intra- and intermolecular hydrogen bonding.