

Structures de deux β -énaminoesters cycliques:
l' α -(tétrahydropyrrolidinylidène-2) acétate d'éthyle
et l' α -(hexahydroazepinylidène-2) acétate d'éthyle

Michèle Philoche-Levisalles et Claudette Bois

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

Jean-Pierre Célérier et Gérard Lhomme

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

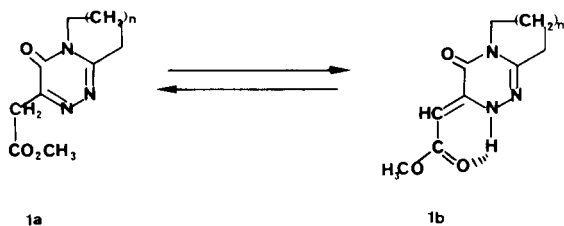
Reçu le 23 mars 1981

La détermination des structures des α -(tétrahydropyrrolidinylidène-2) et α -(hexahydroazepinylidène-2) acétates d'éthyle a été effectuée par diffraction des RX sur monocristaux. Il est ainsi montré qu'à l'état solide ces composés sont sous forme β -énaminoesters de configuration Z et qu'il existe des liaisons intra et intermoléculaires.

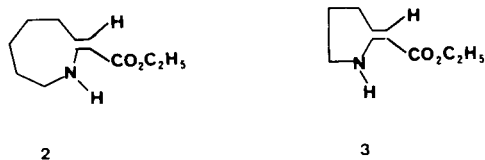
J. Heterocyclic Chem., **19**, 481 (1982).

Introduction.

La tautomérie est un phénomène important en chimie et biochimie (1). Elle permet généralement d'expliquer la réactivité de composés ambidents ou de comprendre certaines associations moléculaires telles que celles des bases puriques et pyrimidiques. Par exemple, les triazinones (2) se présentent sous la forme β -iminoester (**1a**) à l'état solide et sous la forme β -énaminoester (**1b**) en solution dans le chloroforme.



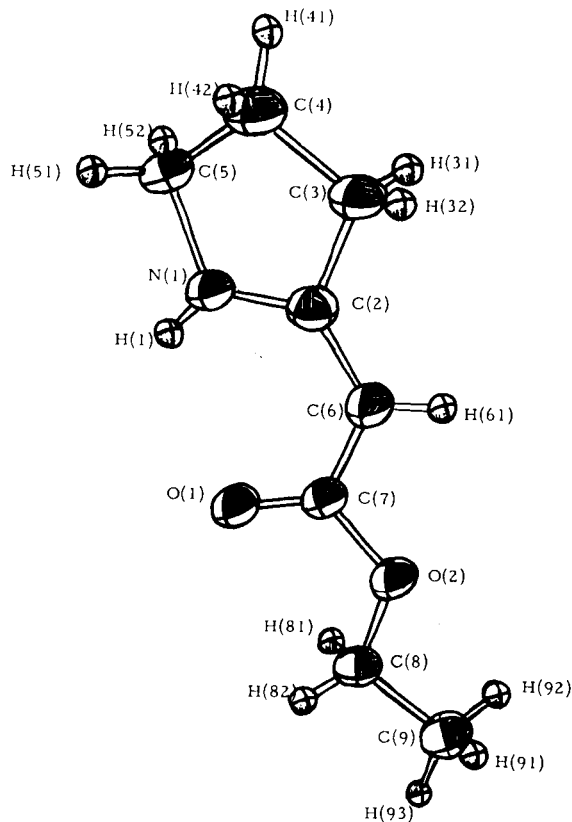
L' α -(hexahydroazepinylidène-2) acétate d'éthyle **2** et l' α -(tétrahydropyrrolidinylidène-2) acétate d'éthyle **3** existant en solution sous forme d'énamine (3) il nous a paru intéressant de voir si la forme imine pouvait être mise en évidence à l'état solide. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude radiocristallographique de ces composés.



PARTIE EXPERIMENTALE

Les monocristaux de α -(hexahydroazepinylidène-2) acétate d'éthyle **2** ont été obtenus par évaporation du produit dans le méthanol. Pour l' α -(tétrahydropyrrolidinylidène-2) acétate d'éthyle **3**, c'est l'isooctane qui a donné les meilleurs résultats mais les monocristaux étaient d'assez mauvaise qualité.

Le composé **2** cristallise dans le système monoclinique, $a = 19,03$ (1) Å; $b = 5,041$ (6) Å; $c = 21,39$ (1) Å; $\beta = 93^{\circ}4$ (1) avec le groupe spatial $C 2/c$; $Z = 8$; $d_{\text{cal}} = 1,17 \text{ Mgm}^{-3}$; $d_{\text{exp}} = 1,16 \pm 0,2 \text{ Mgm}^{-3}$. Le composé **3** cristallise dans le système triclinique, $a = 11,20$ (1) Å; $b = 6,833$ (7) Å; $c = 6,201$ (6) Å; $\alpha = 108^{\circ}78$ (8); $\beta = 95^{\circ}97$ (8); $\gamma = 107^{\circ}15$ (8); avec le groupe spatial PI ; $Z = 2$; $d_{\text{cal}} = 1,20 \text{ Mgm}^{-3}$; $d_{\text{exp}} = 1,19 \pm 0,02 \text{ Mgm}^{-3}$. Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre quatre cercles Philips, jusqu'à un angle θ de 25° (radiation $\text{MoK}\alpha$, monochromateur de graphite, balayage $\omega - 2\theta$). On a vérifié au cours des mesures, la constance de trois réflexions standard. Les



enregistrements ont eu lieu à -30°C grâce à un dispositif de refroidissement par jet d'azote gazeux (la température de fusion du composé 2 étant de 49°C). Les échantillons utilisés avaient les dimensions suivantes: $0,5 \times 0,3 \times 0,2$ mm (composé 2) et $0,4 \times 0,3 \times 0,3$ mm (composé 3).

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation mais l'absorption a été négligée ($\mu = 0,84$ mm $^{-1}$ et $0,90$ mm $^{-1}$). Seules ont été retenues pour la détermination de la structure 1274 réflexions indépendantes satisfaisant à la condition $I \geq 4 \sigma(I)$ pour le composé 2 et 1264 pour le composé 3.

Résolution de la structure.

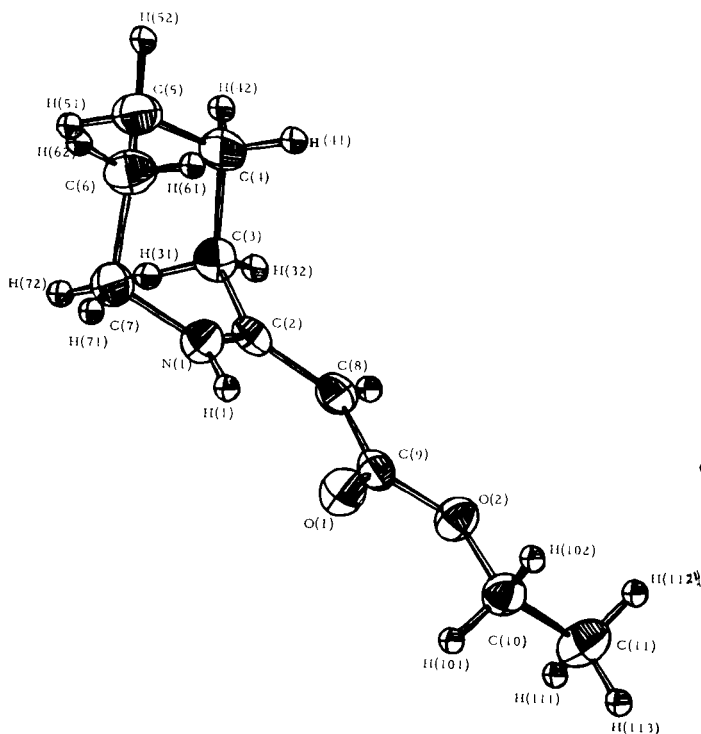
La structure a été établie par application du programme Multan (4) qui a permis de localiser tous les atomes (sauf les atomes d'hydrogène). Les tests statistiques sur les facteurs de structure conduisent à choisir le groupe P 1 pour le composé 3. L'affinement a été effectué par la méthode des moindres carrés en utilisant une matrice complète; le facteur de pondération adopté était $\omega = 1/\sigma^2(F)$. Après affinement anisotrope sur les atomes d'oxygène, d'azote et de carbone, une série de Fourier différence a permis de placer tous les atomes d'hydrogène; leurs coordonnées ont été affinées mais on leur a attribué le facteur d'agitation thermique de l'atome porteur en fin d'affinement isotrope.

Les valeurs finales des coefficients R et R_w sont respectivement de 0,039 et 0,055 pour le composé 2 et de 0,057 et 0,063 pour le composé 3. La liste des facteurs de structure observés et calculés peut être obtenue sur demande aux auteurs.

Les tableaux I et II regroupent les paramètres atomiques pour les deux composés, ainsi que les paramètres d'agitation thermique.

Discussion.

Le tableau III donne les principales distances et les angles interatomiques. Les distances C-H sont toutes comprises entre 0,83 et 1,04 Å.



α -HEXAHYDRO AZEPINYLLIDENE-2 ACETATE DIETHYLE 2

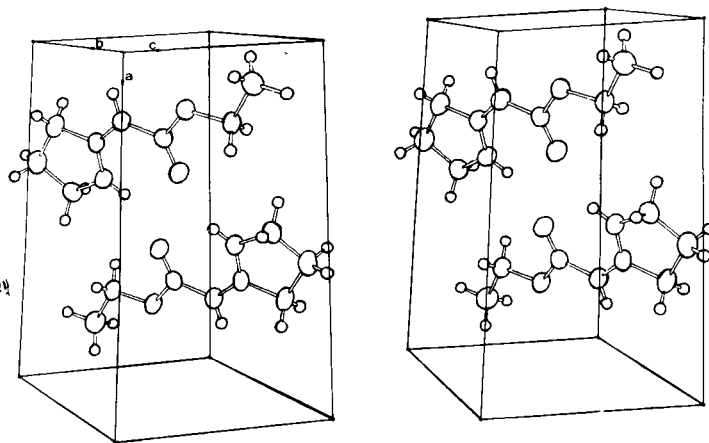
Figure 1

La figure 1 présente une vue perspective des deux molécules avec la numérotation des atomes et les figures 2 et 3 représentent des vues stéréoscopiques des mailles (5).

Tableau 1
 α -Hexahydroazepinylidène-2 acétate d'éthyle 2

	x^a	y^b	z^c	$B_{\text{éq.}}$
N(1)	1967(1)	10566(4)	5687(1)	2,6
O(1)	2994(1)	6699(4)	5757(1)	3,0
O(2)	3226(1)	5004(4)	6724(1)	2,8
C(2)	1958(1)	10151(5)	6307(1)	2,1
C(3)	1458(1)	11777(5)	6667(1)	2,5
C(4)	673(1)	11359(6)	6470(1)	3,0
C(5)	409(1)	12859(6)	5885(1)	3,2
C(6)	774(1)	12115(6)	5293(1)	3,3
C(7)	1566(1)	12598(6)	5336(1)	2,8
C(8)	2371(1)	8277(5)	6617(1)	2,3
C(9)	2872(1)	6674(5)	6316(1)	2,3
C(10)	3727(1)	3228(6)	6464(1)	2,8
C(11)	4090(2)	1753(7)	7005(1)	3,7
H(1)	2280(14)	9532(63)	5486(13)	
H(31)	1586(16)	13601(67)	6617(13)	
H(32)	1537(14)	11397(61)	7135(13)	
H(41)	585(15)	9330(67)	6430(13)	
H(42)	410(15)	11974(65)	6845(13)	
H(51)	514(16)	14873(73)	5953(14)	
H(52)	-109(16)	12587(68)	5180(14)	
H(61)	704(16)	10208(71)	5188(14)	
H(62)	558(16)	13025(65)	4928(15)	
H(71)	1663(15)	14396(64)	5538(14)	
H(72)	1734(15)	12530(60)	4907(14)	
H(81)	2355(14)	8083(62)	7061(14)	
H(101)	4048(16)	4314(61)	6233(13)	
H(102)	3445(16)	1983(64)	6159(17)	
H(111)	4338(17)	2979(70)	7293(15)	
H(112)	3736(17)	737(70)	7238(15)	
H(113)	4487(17)	481(67)	6838(15)	

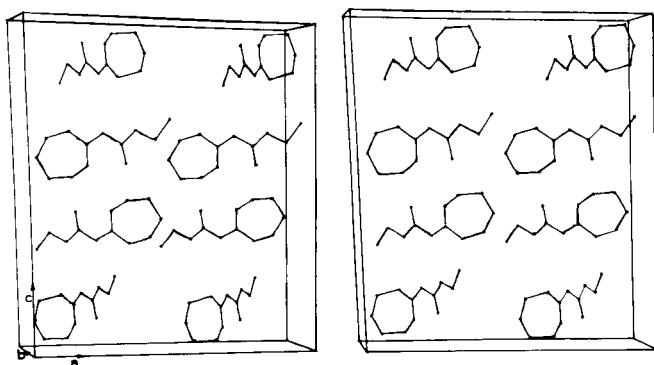
Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) avec leurs écarts-types entre parenthèses suivies des facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å^2).



α -TETRAHYDROPYRROLIDINYLLIDENE-2 ACETATE D'ETHYLE 3

Figure 2

Vue stéréoscopique de la maille



α -HEXAHYDRO AZEPINYLLIDENE-2 ACETATE D'ETHYLE 3

Figure 3
Vue stéréoscopique de la maille

Tableau II

α -Tétrahydropyrrolidinylidène-2 acétate d'éthyle 3

	x \bar{a}	y \bar{b}	z \bar{c}	B $\bar{e}q.$
N(1)	4028(2)	5894(3)	2101(3)	3,3
O(1)	3669(1)	2833(2)	4313(3)	3,7
O(2)	1717(1)	284(2)	3252(2)	3,5
C(2)	2841(2)	4620(3)	1048(3)	3,0
C(3)	2374(2)	5537(4)	-650(4)	3,8
C(4)	3549(2)	7279(4)	-736(4)	4,5
C(5)	4543(2)	7756(3)	1368(4)	3,7
C(6)	2128(2)	2807(3)	1418(4)	3,2
C(7)	2606(2)	2049(3)	3103(3)	2,9
C(8)	2084(2)	-527(3)	5022(4)	3,7
C(9)	932(2)	-2309(4)	5023(5)	5,1
H(1)	4509(24)	5809(41)	3140(42)	
H(31)	1767(25)	6265(44)	21(46)	
H(32)	1945(26)	4414(45)	-2115(46)	
H(41)	3440(27)	8637(43)	-787(47)	
H(42)	3845(26)	6641(45)	-2164(46)	
H(51)	5365(24)	7757(42)	1018(45)	
H(52)	4620(25)	9134(43)	2687(44)	
H(6)	1292(25)	2046(44)	574(45)	
H(81)	2393(24)	711(41)	6494(44)	
H(82)	2775(24)	-1083(42)	4635(46)	
H(91)	658(27)	-3377(47)	3518(52)	
H(92)	244(28)	-1680(49)	5305(54)	
H(93)	1207(29)	-2910(50)	6253(53)	

Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) avec leurs écarts-types entre parenthèses suivies des facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (\AA^2).

Les deux composés cristallisent donc sous la forme énamine. Les distances C-N sont nettement plus courtes que celles qui ont été relevées dans toute une série d'énamines cristallisées (6) pour lesquelles la longueur moyenne C-N était de 1,400 \AA et corrélativement la distance C-C est plus longue (valeur moyenne de 1,345 \AA dans les énamines relevées ci-dessus). Ceci peut s'expliquer par la forte conjugaison du système mise en évidence par la quasi coplanéité des liaisons issues de C(2) et C(9) pour le composé 2 et de C(2) et C(7) pour le composé 3. Les plans N(1) C(2) C(3) C(8) et C(8) C(9) O(1) O(2) font entre eux un angle de $1^\circ 5'$ (composé 2) les plans N(1) C(2) C(3) C(6) et C(6) C(7) O(1) O(2) font un angle de $2^\circ 6'$ (composé 3).

On observe par contre des longueurs de liaisons tout à fait comparables dans le benzoyl-2 aminocrotonate d'éthyle de configuration Z(6) dans lequel on a le même enchaînement avec cependant une double liaison C-C plus courte.

Dans les deux composés on observe une liaison hydrogène intramoléculaire N(1)-H(N)... O(1) de longueurs 2,758 (2) et 2,808 (3). En outre, pour le composé 3, une liaison N'(1)-H'(N)... O(1) de 2,931 \AA (i représente l'opération de symétrie 1-x, 1-y, 1-z) s'établit entre deux molécules centrosymétriques. On remarque que le plan moyen N(1) C(2) C(6) C(7) O(1) n'est distant que de 0,15 \AA de son centrosymétrique, ce qui favorise l'établissement du double système de liaisons hydrogène. Dans le composé 2 (dont le point de fusion est plus bas) la cohésion intermoléculaire n'est assurée que par des liaisons de Van der Waals.

Conclusion.

La résolution des structures des composés 2 et 3 met en évidence le fait que, contrairement aux triazinones du type 1, ces composés existent à l'état solide comme en solution sous la seule forme β -énaminoester.

La réactivité chimique de ces molécules, structurellement très voisines, est actuellement à l'étude. Les résultats que nous avons reportés ici laissent espérer une analogie de comportement.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) "The tautomerism of heterocycles", "Advances in Heterocyclic Chemistry", Supplement 1, J. Elguero, C. Marzin, A. R. Katritzky et P. Linda, Academic Press, New York, 1976.
- (2) M. Brugger, H. Wamhoff et F. Korte, *Ann. Chem.*, **757**, 100 (1972).
- (3) J. P. Célérier, E. Deloisy, G. Lhomme et P. Maitte, *J. Org. Chem.*, **44**, 3089 (1979).
- (4) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Act. Cryst. A*, **27**, 268 (1971).
- (5) C. K. Johnson, Programme ORTEP, Oak-Ridge National Laboratory Report, ORNL, 3794 (1965).
- (6) K. L. Brown, L. Damm, J. D. Dunitz, A. Eschenmoser, R. Hobi et C. Kratky, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 3108 (1978).
- (7) G. D. Fallon, B. M. Gatehouse, A. Pring, I. D. Rae et J. A. Weigold, *Can. J. Chem.*, **58**, 1821 (1980).

English Summary.

The structure of ethyl α -(tetrahydro-2-pyrrolidinylidene) and α -(hexahydro-2-azepinylidene) acetates has been determined from the X-ray crystallographic analysis. The results show that, in a solid state, these compounds exist as β -enaminesters which have a Z configuration. They also show the presence of intra and intermolecular hydrogen bonding.

Tableau III

Distances et angles interatomiques (Å) et (°) avec leurs écarts-types entre parenthèses

Composé 2				Composé 3			
N(1)	C(2)		1.342(5)	N(1)	C(2)		1.313(4)
C(2)	C(3)		1.504(5)	C(2)	C(3)		1.510(5)
C(3)	C(4)		1.541(6)	C(3)	C(4)		1.512(6)
C(4)	C(5)		1.522(6)	C(4)	C(5)		1.502(6)
C(5)	C(6)		1.527(6)				
C(6)	C(7)		1.526(6)				
C(7)	N(1)		1.459(5)	C(5)	N(1)		1.466(5)
C(2)	C(8)		1.373(5)	C(2)	C(6)		1.365(5)
C(8)	C(9)		1.432(5)	C(6)	C(7)		1.429(5)
C(9)	O(1)		1.232(4)	C(7)	O(1)		1.202(4)
C(9)	O(2)		1.362(4)	C(7)	O(2)		1.356(4)
O(2)	C(10)		1.445(5)	O(2)	C(8)		1.454(4)
C(10)	C(11)		1.508(6)	C(8)	C(9)		1.491(6)
N(1)	C(2)	C(3)	117.8(7)	N(1)	C(2)	C(3)	107.7(6)
N(1)	C(2)	C(8)	122.9(8)	N(1)	C(2)	C(6)	127.1(8)
C(3)	C(2)	C(8)	119.3(7)	C(3)	C(2)	C(6)	125.1(8)
C(2)	C(3)	C(4)	114.7(7)	C(2)	C(3)	C(4)	105.5(6)
C(3)	C(4)	C(5)	115.1(8)	C(3)	C(4)	C(5)	105.3(6)
C(4)	C(5)	C(6)	114.6(8)	C(4)	C(5)	N(1)	103.7(6)
C(5)	C(6)	C(7)	114.0(8)				
C(6)	C(7)	N(1)	113.8(7)				
C(7)	N(1)	C(2)	125.5(8)	C(5)	N(1)	C(2)	115.0(6)
C(2)	C(8)	C(9)	123.2(8)	C(2)	C(6)	C(7)	112.8(8)
C(8)	C(9)	O(1)	126.8(8)	C(6)	C(7)	O(1)	126.2(8)
O(1)	C(9)	O(2)	121.0(7)	O(1)	C(7)	O(2)	121.1(7)
C(8)	C(9)	O(2)	112.2(6)	C(6)	C(7)	O(2)	112.8(6)
C(9)	O(2)	C(10)	116.6(6)	C(7)	O(2)	C(8)	117.0(6)
O(2)	C(10)	C(11)	107.0(7)	O(2)	C(8)	C(9)	107.7(6)