

Table 3. Deviations (in Å) of atoms from the least-squares planes for various parts of the molecule

Atoms marked with an asterisk have been included in the calculation of the plane.

C(1)	-1.269	-1.269	-1.277
C(2)	0.070	0.059	0.065
N(3)	0.015*	-0.006	0.005
C(4)	0.007*	-0.055	0.032
C(5)	-0.026*	-0.102	-0.002*
C(6)	0.022*	-0.023	0.003*
C(7)	-0.001*	-0.002*	-0.058
C(8)	-0.025	0.010*	-0.125
C(9)	-0.088	-0.011*	-0.223
C(10)	-0.081	0.004*	-0.208
N(11)	-0.048	0.005*	-0.134
C(12)	-0.017*	-0.006*	-0.070
C(13)	-0.106	0.025	-0.271
O(14)	0.069	0.014	0.046
C(15)	-0.070	-0.193	-0.005*
O(16)	-0.060	-0.194	0.000*
O(17)	-0.097	-0.248	0.004*

Nalidixic acid itself is unlikely to function physiologically by interacting directly with a nucleic acid because of strong electrostatic repulsions between the drug and negatively charged nucleic acid phosphate groups. However, an uncharged (putative) metabolite, such as an ethoxycarbonyl derivative, would still have essentially planar geometry, and could well intercalate between base pairs (Shuman & Schwartz, 1975).

We are grateful to the Cancer Research Campaign, and the Lawson Tait Trust for support of these and other studies.

References

CLEARFIELD, A., SIMS, M. J. & SINGH, P. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 350-355.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 602

(β -Cyanoéthyl)-2 Triméthyl-2,5,5 Cyclohexanedione-1,3

PAR R. ROQUES ET E. GUY

Département de Physique, Université d'Abidjan, Abidjan, Côte d'Ivoire

ET R. FOURME

Laboratoire de Physicochimie Structurale, Université Paris-Val de Marne, 94000 Créteil, France

(Reçu le 8 septembre 1975, accepté le 22 septembre 1975)

Abstract. $C_{12}H_{17}NO_2$, orthorhombic, *Pcam*, $a = 14.326$ (3), $b = 9.460$ (2), $c = 9.047$ (2) Å (at 295 K), $Z = 4$, $D_c = 1.122$ g cm $^{-3}$, $V = 1226.1$ Å 3 , $F(000) = 448$, $M = 207.1$, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.54178$, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 6.29$ cm $^{-1}$. The structure was solved by a modified symbolic addition procedure. Full-matrix least-squares refinement gave final R_1 and weighted R_2 values of 0.056 and 0.045 for 1128 observed diffractometer reflexions. The molecule is in a special position of symmetry m ; the cyanoethyl group is equatorial.

Introduction. La (β -cyanoéthyl)-2 triméthyl-2,5,5 cyclohexanedione-1,3 peut exister sous la forme d'un équilibre entre les conformations I et II correspondant aux positions respectivement équatoriale et axiale de la chaîne cyanoéthyle.

Dans une étude précédente (Guy & Winternitz, 1969), des mesures de moment dipolaire ont montré que la (β -cyanoéthyl)-2 méthyl-2 cyclohexanedione-1,3 existe sous la forme I (chaîne cyanoéthyle équatoriale), pour laquelle le moment dipolaire de la molécule est le

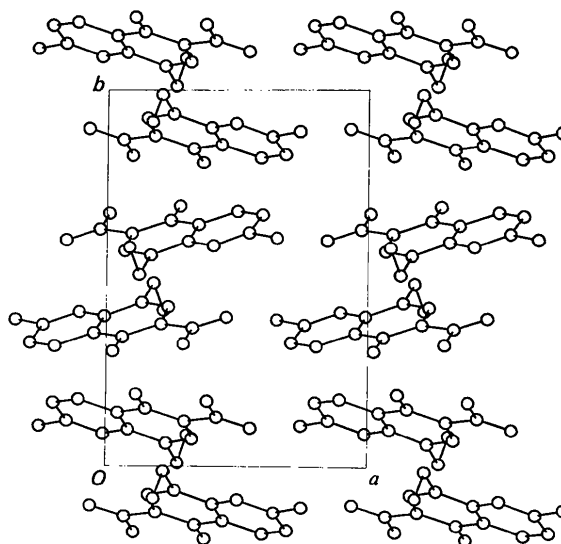


Fig. 4. The c -axis projection of the crystal structure.

GALE, E. F., CUNDLIFFE, E., REYNOLDS, P. E., RICHMOND, M. H. & WARING, M. J. (1972). *The Molecular Basis of Antibiotic Action*. London: John Wiley.

JONES, A. & NEIDLE, S. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1324-1333.
NEIDLE, S. & JONES, T. A. (1975). *Nature, Lond.* **253**, 284-285.

SASVÁRI, K., HORVAI, J. C. & SIMON, K. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2405-2416.

SHUMAN, H. & SCHWARTZ, M. (1975). *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **64**, 204-209.

STEWART, J. M., KRUGER, G., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). *The X-RAY System - version of June 1972*. Technical Report TR-192, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

plus élevé et que la proportion en ce conformère augmente avec la polarité du solvant (44, 51 et 61 pour cent lorsque l'on passe respectivement du tétrachlorure de carbone au benzène et au dioxanne).

La détermination de la conformation de ce produit à l'état cristallin est l'objet du présent travail.

A une solution de 1 g de soude dans 80 ml d'eau, on ajoute 20 g de triméthyl-2,5,5 cyclohexanedione-1,3 (Halsall & Thomas, 1956) et 40 g d'acrylonitrile (redistillé sur quinquhydrone) dans 50 ml de dioxanne. Le mélange est porté à reflux pendant 3 h, dilué avec 100 ml d'eau glacée et extrait au chloroforme: la phase organique est lavée avec une solution d'acide chlorhydrique à 10%, à l'eau jusqu'à neutralité, séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le résidu, repris par un mélange d'éther-hexane laisse cristalliser un produit incolore (P.F. 365 K). Un cristal, de dimensions approximatives 0,2 x 0,2 x 0,1 mm a été utilisé pour les mesures effectuées à l'aide d'un diffractomètre Syntex P2₁. Les paramètres de la maille ont été obtenus en traitant par une méthode de moindres carrés les

paramètres angulaires de 15 réflexions d'angle de Bragg > 50°. Les intensités ont été collectées avec la radiation Cu K α [$\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.54178 \text{ \AA}$, monochromateur à lame de graphite], en balayage θ - 2θ avec vitesse variable ($2\theta \leq 156^\circ$). Deux réflexions de référence, mesurées toutes les 25 réflexions, ne montrèrent pas de variation significative.

1377 réflexions ont été mesurées, la déviation-standard de chaque mesure étant calculée à partir de la statistique du comptage; 1128 réflexions ($I \leq 2\sigma$) ont été considérées comme observées. Les corrections de Lorentz-polarisation ont été appliquées, mais non celle d'absorption ($\mu R = 0,13$) ou d'extinction. Les facteurs de diffusion des atomes neutres sont extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

La structure a été résolue dans le groupe non centré $Pca2_1$ par méthode directe; le jeu de réflexions initiales était constitué de trois réflexions fixant l'origine et de cinq réflexions aux phases choisies de manière telle qu'elles maximisent la fonction des phases (Riche, 1970, 1972). Une série de Fourier construite avec 235 facteurs de structure normalisés de module $\geq 1,2$ a fait apparaître le squelette moléculaire. Compte tenu de la disposition des atomes, la suite des calculs a été effectuée dans le groupe centré $Pcam$, la molécule étant en position spéciale de symétrie m . Les atomes d'hydrogène ont été obtenus par une série-différence de Fourier.

L'affinement isotropique, puis anisotropique a été effectué avec matrice complète, la fonction $\sum w(F_o - F_c)^2$ étant minimisée ($w = 1/\sigma^2$). Les derniers cycles d'affinement, où tous les paramètres atomiques sont ajustés (excepté les facteurs d'agitation thermique des atomes d'hydrogène fixés à 6 Å²), conduisent à un facteur résiduel pondéré $R_2 = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w(F_o)^2]^{1/2} = 0,045$ pour les réflexions observées. Les rapports variation des paramètres/déviations-standard étaient tous inférieurs à 0,1 au cours du dernier cycle d'affinement.

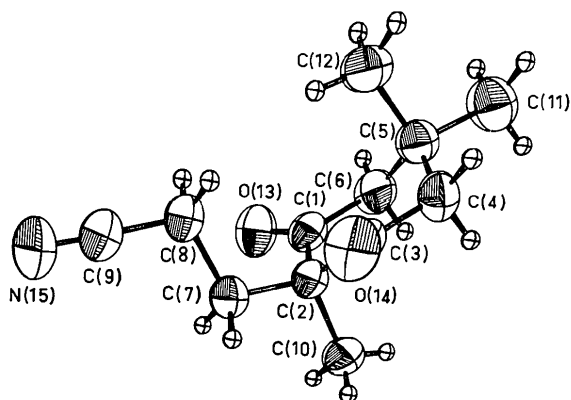


Fig. 1. Représentation de la molécule (ellipsoïdes d'agitation thermique: probabilité de 50%).

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique ($\times 10^4$)
 $B = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$. Pour les atomes d'hydrogène, B isotrope = 6 Å².

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
N(15)	3492 (3)	-3592 (3)	2500	94 (3)	102 (4)	538 (13)	-1 (2)	-	-
C(9)	3739 (3)	-2461 (4)	2500	69 (2)	106 (4)	298 (10)	10 (3)	-	-
C(8)	4079 (3)	-998 (3)	2500	61 (2)	89 (4)	245 (8)	2 (2)	-	-
C(7)	3260 (2)	66 (3)	2500	51 (2)	96 (4)	215 (6)	-2 (2)	-	-
C(2)	3609 (2)	1608 (3)	2500	44 (2)	87 (3)	166 (5)	2 (2)	-	-
C(10)	2727 (2)	2590 (4)	2500	49 (2)	114 (4)	258 (8)	14 (2)	-	-
C(1)	4148 (2)	1956 (2)	3906 (3)	53 (1)	102 (3)	167 (4)	14 (2)	3 (2)	-11 (3)
O(13)	4051 (1)	1257 (2)	5014 (2)	94 (1)	160 (2)	158 (2)	-1 (2)	3 (2)	21 (2)
C(6)	4779 (2)	3237 (3)	3866 (3)	66 (2)	112 (3)	210 (5)	-4 (2)	-15 (2)	-20 (3)
C(5)	5400 (2)	3269 (4)	2500	49 (2)	102 (4)	261 (8)	-6 (2)	-	-
C(11)	5985 (3)	4641 (5)	2500	71 (3)	132 (5)	391 (13)	-28 (3)	-	-
C(12)	6063 (3)	1985 (5)	2500	52 (2)	143 (6)	372 (12)	8 (3)	-	-
	x	y	z		x	y	z		
H(8)	4522 (19)	-889 (29)	1611 (30)		H'(6)	5199 (21)	3235 (29)	4778 (36)	
H(7)	2831 (18)	-69 (28)	1544 (29)		H(11)	5600 (31)	5497 (46)	2500	
H(10)	2849 (30)	3504 (45)	2500		H'(11)	6424 (20)	4630 (30)	3402 (32)	
H'(10)	2328 (20)	2432 (28)	1591 (31)		H(12)	5718 (30)	1079 (47)	2500	
H(6)	4360 (20)	4065 (29)	3865 (33)		H'(12)	6501 (19)	2037 (30)	1675 (33)	

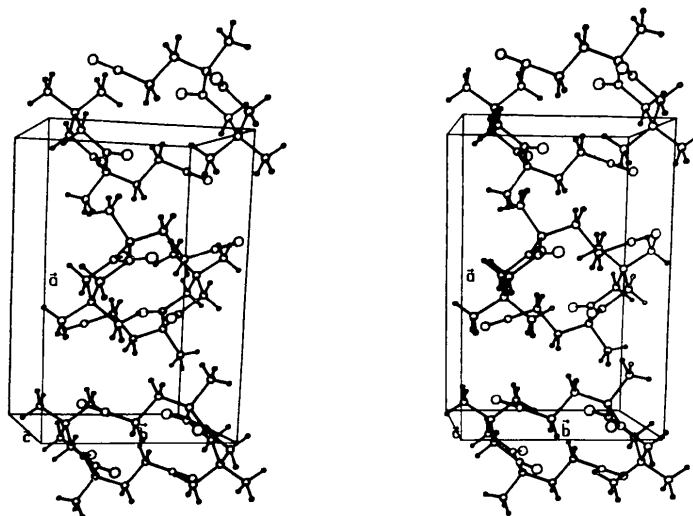


Fig. 2. Vue stéréoscopique de l'empilement moléculaire.

Un traitement analogue, effectué dans le groupe spatial non centré, conduit à des facteurs résiduels $R_1 = 0,055$ et $R_2 = 0,044$; compte tenu du nombre très supérieur de paramètres affinés, ce groupe peut être rejeté avec une probabilité de 99,5% (Hamilton, 1965).

La série-différence de Fourier finale ne présente aucun résidu supérieur à 0,25 e \AA^{-3} . Les paramètres trouvés sont rassemblés dans le Tableau 1.*

Discussion. Les caractéristiques de la molécule sont reprises dans le Tableau 2 et dans la Fig. 1, qui indique la numérotation des atomes. La conformation moléculaire, avec la chaîne cyanoéthyle en position équatoriale, est en accord avec les mesures de moment dipolaire.

Tableau 2. Distances intramoléculaires (\AA) et angles de valence ($^\circ$)

N(15)—C(9)	1,126 (5)	C(8)—H(8)	1,03 (3)
C(8)—C(9)	1,467 (5)	C(7)—H(7)	1,07 (3)
C(7)—C(8)	1,546 (5)	C(10)—H(10)	0,88 (4)
C(2)—C(7)	1,542 (4)	C(10)—H'(10)	1,01 (3)
C(2)—C(10)	1,568 (5)	C(6)—H(6)	0,99 (3)
C(1)—C(2)	1,524 (3)	C(6)—H'(6)	1,02 (3)
C(1)—O(13)	1,209 (3)	C(11)—H(11)	0,98 (4)
C(1)—C(6)	1,513 (3)	C(11)—H'(11)	1,03 (3)
C(5)—C(6)	1,523 (4)	C(12)—H(12)	0,99 (4)
C(5)—C(11)	1,544 (6)	C(12)—H'(12)	0,98 (3)
C(5)—C(12)	1,543 (6)		
N(15)—C(9)—C(8)	178,9 (4)	O(13)—C(1)—C(6)	121,8 (2)
C(9)—C(8)—C(7)	111,3 (3)	C(2)—C(1)—C(6)	117,2 (2)
C(8)—C(7)—C(2)	111,7 (3)	C(1)—C(6)—C(5)	112,6 (2)
C(7)—C(2)—C(10)	107,4 (3)	C(6)—C(5)—C(11)	109,5 (2)
C(1)—C(2)—C(3)	113,1 (2)	C(6)—C(5)—C(12)	110,1 (2)
C(1)—C(2)—C(10)	106,3 (2)	C(6)—C(5)—C(4)	108,5 (3)
C(2)—C(1)—O(13)	121,0 (2)	C(11)—C(5)—C(12)	109,1 (3)

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31401; 4 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Dans le Tableau 3, on trouve les distances intermoléculaires les plus courtes; l'empilement moléculaire est représenté par la Fig. 2.

Tableau 3. Distances intermoléculaires les plus courtes (\AA)

Pour chaque paire d'atomes, les coordonnées du second atome sont transformées par l'opération indiquée entre parenthèses.

N(15)···H(10)	(x	$-1+y$	z)	2,90
N(15)···H(6)	(x	$-1+y$	z)	2,82
C(9)···H'(6)	($1-x$	$-y$	$-0,5+z$)	2,99
C(7)···C(12)	($-0,5+x$	$-y$	$0,5-z$)	3,70
C(10)···C(11)	($-0,5+x$	$1-y$	z)	3,62
O(13)···H'(10)	($0,5-x$	y	$0,5+z$)	2,68

Les calculs ont été effectués à l'aide de l'ordinateur UNIVAC 1110 du Centre de Calcul de l'Université Paris-Sud par l'intermédiaire du terminal de Créteil. Une version locale du X-RAY System (Stewart, Kundell & Baldwin, 1970) a été utilisée ainsi que le programme DEVIN écrit par Riche; les illustrations ont été tracées avec ORTEP (Johnson, 1965).

Références

- GUY, E. & WINTERNITZ, F. (1969). *Ann. Chim.* **4**, 5–13.
 HALSALL, T. G. & THOMAS, D. B. (1956). *J. Chem. Soc.* pp. 2431–2443.
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL 3794.
 RICHE, C. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **271**, 396–398.
 RICHE, C. (1972). *Acta Cryst.* **A 59**, 133–137.
 STEWART, J. M., KUNDELL, F. A. & BALDWIN, J. C. (1970). *The X-RAY System*, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.