

Méthyl-11 Triaza-3,4,11 Benzo-8,9 Tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undécène-3 One-10

PAR R. TOUILLAUX, J. P. DECLERCQ, G. GERMAIN ET M. VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, 1 place Louis Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 6 juillet 1976, accepté le 15 septembre 1976)

Abstract. C₁₃H₁₃N₃O, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 7.526$ (2), $b = 24.150$ (6), $c = 6.319$ (2) Å, $Z = 4$. The structure was solved by direct methods. $R = 0.042$ for 852 observed reflexions.

Introduction. La présente étude fait partie d'un ensemble de recherches, par résonance magnétique nucléaire et diffraction des rayons X, sur des pyrazolines-1 obtenues par cyclo-addition de diazoalcanes. Ces pyrazolines sont synthétisées par le Dr J. Weiler au laboratoire de Chimie Quantique de l'Université de Louvain, sous la direction du Professeur G. Leroy.

Dans le cas de la substance qui nous occupe, le spectre RMN du système des protons pyrazoliniques et voisins a été mesuré (Tinant, 1976) et interprété sans qu'il soit possible, sur la base de ces seuls résultats, de

préciser le sens de l'addition et la configuration, *exo* ou *endo*, du cycle pyrazolinique. C'est dans le but de recueillir ces informations que la détermination de structure décrite ici, a été entreprise.

Les conditions expérimentales du relevé du spectre de diffraction sont résumées au Tableau 1.

La structure a été résolue par application des programmes du système *MULTAN* 74 (Main, Woolfson,

Tableau 3. Coordonnées des atomes d'hydrogène ($\times 10^3$)

$B_{\text{iso}} = 3,0 \text{ \AA}^2$.

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> |
|--------|----------|----------|----------|
| H(2) | 564 (3) | 949 (1) | -3 (3) |
| H(3) | 631 (2) | 1024 (1) | 242 (3) |
| H(4) | 525 (3) | 1029 (1) | 581 (3) |
| H(5) | 325 (3) | 960 (1) | 706 (3) |
| H(7) | 141 (2) | 871 (1) | 598 (3) |
| H(8) | 388 (2) | 811 (1) | 547 (3) |
| H(11A) | 386 (3) | 730 (1) | 58 (3) |
| H(11B) | 234 (3) | 763 (1) | -29 (3) |
| H(12) | 509 (3) | 807 (1) | 224 (3) |
| H(13) | 375 (2) | 859 (1) | -62 (3) |
| H(16A) | -197 (2) | 870 (1) | 207 (3) |
| H(16B) | -154 (2) | 837 (1) | 438 (3) |
| H(16C) | -170 (3) | 903 (1) | 346 (3) |

Tableau 1. Conditions expérimentales

Diffractionmètre Picker à quatre cercles, commandé par cartes perforées
 Source: Mo $K\alpha$, $\lambda = 0,7107$ Å
 Balayage $\omega-2\theta$; $\theta_{\text{max}} = 24^\circ$
 Nombre de réflexions indépendantes mesurées: 1020
 Nombre de réflexions observées: 852
 Conditions d'observation: $1/\sigma(I) \geq 2,5$

Tableau 2. Coordonnées des atomes ($\times 10^4$) avec écarts-type et constantes d'agitation thermique ($\times 10^4$) intervenant dans l'expression $B = \exp[-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{12}hk + B_{13}hl + B_{23}kl)]$

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | B_{11} | B_{22} | B_{33} | B_{23} | B_{13} | B_{12} |
|-------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| C(1) | 3939 (2) | 9118 (1) | 2096 (3) | 124 | 13 | 191 | 8 | -52 | 5 |
| C(2) | 5129 (2) | 9517 (1) | 1407 (3) | 141 | 15 | 315 | 22 | -59 | -6 |
| C(3) | 5623 (2) | 9938 (1) | 2766 (4) | 167 | 14 | 457 | 11 | -148 | -8 |
| C(4) | 4921 (3) | 9966 (1) | 4786 (3) | 192 | 15 | 445 | -44 | -245 | 7 |
| C(5) | 3714 (3) | 9565 (1) | 5495 (3) | 207 | 18 | 299 | -34 | -186 | 33 |
| C(6) | 3247 (2) | 9143 (1) | 4123 (3) | 140 | 14 | 220 | -9 | -62 | 11 |
| C(7) | 1957 (2) | 8681 (1) | 4567 (3) | 164 | 15 | 178 | 22 | 33 | 15 |
| C(8) | 2995 (2) | 8133 (1) | 4341 (3) | 165 | 17 | 252 | 42 | 9 | 5 |
| N(9) | 1719 (2) | 7664 (1) | 4529 (3) | 233 | 16 | 394 | 61 | 96 | 8 |
| N(10) | 1683 (2) | 7377 (1) | 2880 (3) | 206 | 13 | 565 | 30 | 103 | 10 |
| C(11) | 2964 (2) | 7564 (1) | 1274 (3) | 193 | 12 | 406 | -22 | 116 | 7 |
| C(12) | 3786 (2) | 8097 (1) | 2100 (3) | 123 | 12 | 329 | 5 | 24 | 9 |
| C(13) | 3257 (2) | 6823 (1) | 863 (3) | 129 | 15 | 200 | -8 | 43 | 0 |
| N(14) | 621 (2) | 8683 (0) | 2868 (2) | 120 | 14 | 191 | 12 | 19 | 8 |
| C(15) | 1230 (2) | 8651 (1) | 868 (2) | 150 | 10 | 182 | 0 | -31 | -6 |
| C(16) | -1266 (2) | 8673 (1) | 3381 (3) | 130 | 22 | 363 | 49 | 54 | 10 |
| O(17) | 299 (2) | 8628 (0) | -701 (2) | 202 | 19 | 213 | 0 | -78 | -18 |

Lessinger, Germain & Declercq, 1974) et affinée par les programmes de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966) jusqu'à une valeur de $R = 0,042$.

Les positions des atomes d'hydrogène ont été trouvées sur une synthèse de Fourier des différences.

Les paramètres atomiques finaux sont ceux de Tableaux 2 et 3, où les atomes sont numérotés comme il est indiqué à la Fig. 1.* Les atomes d'hydrogène por-

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32133: 13 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.

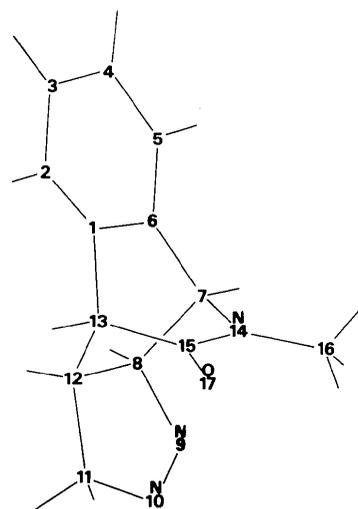


Fig. 1. Numérotation des atomes et configuration de la molécule.

Tableau 4. Distances interatomiques (Å)

| | | | |
|------------|-----------|-------------|-----------|
| C(1)—C(2) | 1,385 (2) | C(8)—N(9) | 1,490 (2) |
| C(1)—C(6) | 1,385 (2) | C(8)—C(12) | 1,539 (3) |
| C(1)—C(13) | 1,515 (2) | N(9)—N(10) | 1,251 (3) |
| C(2)—C(3) | 1,383 (3) | N(10)—C(11) | 1,471 (3) |
| C(3)—C(4) | 1,383 (3) | C(11)—C(12) | 1,520 (2) |
| C(4)—C(5) | 1,400 (3) | C(12)—C(13) | 1,545 (2) |
| C(5)—C(6) | 1,383 (3) | C(13)—C(15) | 1,527 (2) |
| C(6)—C(7) | 1,507 (2) | N(14)—C(15) | 1,346 (2) |
| C(7)—C(8) | 1,543 (2) | N(14)—C(16) | 1,457 (2) |
| C(7)—N(14) | 1,471 (2) | C(15)—O(17) | 1,216 (2) |

tent les mêmes numéros que les carbones auxquels ils sont liés.

Discussion. Les Tableaux 4 et 5 donnent les longueurs des liaisons et les angles de valence. La moyenne des distances C—H est de 1,000 Å.

Toutes les distances interatomiques sont normales. Mentionons les valeurs moyennes: C(ar)—C(ar) = 1,387; C(sp³)—C(sp³) = 1,535; C(sp³)—C(sp²) = 1,516; C(sp³)—N = 1,474 Å. N(14)—C(15) (1,346 Å) a la longueur d'un lien peptidique classique.

Les hydrogènes et C(1) exceptés, tous les atomes se situent dans quatre plans (Tableau 6). Les plans voisins forment entre eux des dièdres qui ne s'écartent jamais de plus de 2° de la valeur de 120°.

Le cycle diazoté présente une déviation significative par rapport à la planéité. Il prend une conformation 'enveloppe' avec une pliure suivant la ligne C(12), N(10). Toutefois, le repli est peu important comme l'indiquent les angles de torsion suivants:

| | |
|------------------------|-----|
| N(10)—C(11)—C(12)—C(8) | 6° |
| C(11)—C(12)—C(8)—N(9) | -4 |
| C(12)—C(8)—N(9)—N(10) | 1 |
| C(8)—C(9)—N(10)—C(11) | 3 |
| N(9)—N(10)—C(11)—C(12) | -6. |

L'un de nous (JPD) remercie le Fonds National de la Recherche Scientifique pour le mandat dont il a bénéficié.

Tableau 5. Angles de valence (°)

| | | | |
|-----------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(2)—C(1)—C(6) | 120,2 (1) | C(8)—N(9)—N(10) | 111,6 (2) |
| C(2)—C(1)—C(13) | 127,3 (1) | N(9)—N(10)—C(11) | 113,0 (2) |
| C(6)—C(1)—C(13) | 112,5 (1) | N(10)—C(11)—C(12) | 106,8 (2) |
| C(1)—C(2)—C(3) | 119,4 (2) | C(8)—C(12)—C(11) | 101,9 (1) |
| C(2)—C(3)—C(4) | 120,4 (2) | C(8)—C(12)—C(13) | 108,6 (1) |
| C(3)—C(4)—C(5) | 120,7 (2) | C(11)—C(12)—C(13) | 114,7 (1) |
| C(4)—C(5)—C(6) | 118,2 (2) | C(1)—C(13)—C(12) | 107,5 (1) |
| C(1)—C(6)—C(5) | 121,2 (2) | C(1)—C(13)—C(15) | 107,6 (1) |
| C(1)—C(6)—C(7) | 112,4 (1) | C(12)—C(13)—C(15) | 107,0 (1) |
| C(5)—C(6)—C(7) | 126,4 (2) | C(7)—N(14)—C(15) | 116,9 (1) |
| C(6)—C(7)—C(8) | 107,0 (1) | C(7)—N(14)—C(16) | 120,2 (1) |
| C(6)—C(7)—N(14) | 107,5 (1) | C(15)—N(14)—C(16) | 122,7 (1) |
| C(8)—C(7)—N(14) | 106,4 (1) | C(13)—C(15)—N(14) | 110,2 (1) |
| C(7)—C(8)—N(9) | 108,6 (1) | C(13)—C(15)—O(17) | 124,9 (1) |
| C(7)—C(8)—C(12) | 109,3 (1) | N(14)—C(15)—O(17) | 124,9 (1) |
| N(9)—C(8)—C(12) | 106,2 (1) | | |

Tableau 6. Angles dièdres entre plans d'équation $AX + BY + CZ = D$

| Plan | Atomes | A | B | C | D |
|------|---------------------------|---------|---------|---------|----------|
| I | 12, 8, 9, 10 | -0,7373 | 0,5765 | -0,3522 | 8,6997 |
| II | 7, 8, 12, 13 | -0,8303 | -0,4563 | -0,3201 | -11,7123 |
| III | 7, 14, 15, 13 (+16 et 17) | 0,0461 | 0,9981 | -0,0408 | 20,8756 |
| IV | 1 à 7, 13 | -0,7581 | 0,5564 | 0,3440 | 9,5544 |

Angles dièdres: I—II = 118; II—III = 119; III—IV = 122; II—IV = 119; I—IV = 2°.

Références

AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/1620 System. National Research Council, Ottawa, Canada.

MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN 74, a System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. York, Angleterre et Louvain-la-Neuve, Belgique.

TINANT, B. (1976). Thèse de doctorat en cours.

Acta Cryst. (1977). B33, 290–292

Lactame de l'Acide (Diméthyl-2,2 oxo-5 phényl-4 imidazolidinyl-1)-7 Désacétylcéphalosporanique

PAR J. M. DEREPPE, J. P. DECLERCQ, G. GERMAIN ET M. VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier,
1 place Louis Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 15 juillet 1976, accepté le 21 septembre 1976)

Abstract. C₁₉H₁₉N₃O₄S, orthorhombic, *P*2₁2₁2₁, *a* = 21·521, *b* = 13·475, *c* = 6·318 Å; *Z* = 4. The structure was solved by direct methods. *R* = 0·069 for 1016 observed reflexions.

Introduction. Quelques analyses structurales semblent indiquer une corrélation entre l'activité potentielle des pénicillines et céphalosporines et la conformation de la

molécule, principalement au niveau du cycle β-lactame (Sweet & Dahl, 1970). Nous avons entrepris la détermination de la structure du composé suivant:

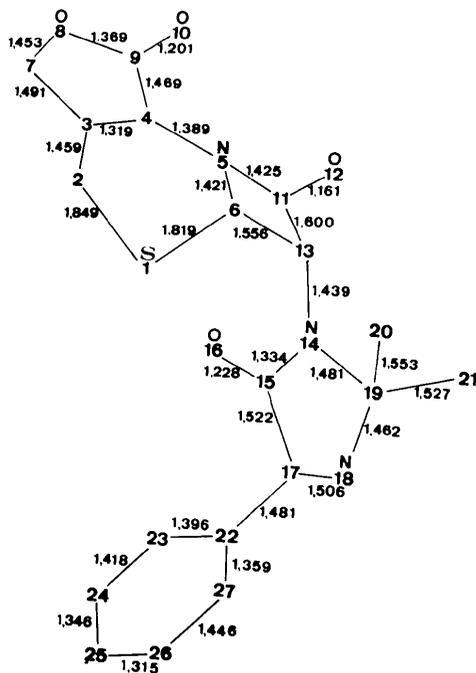
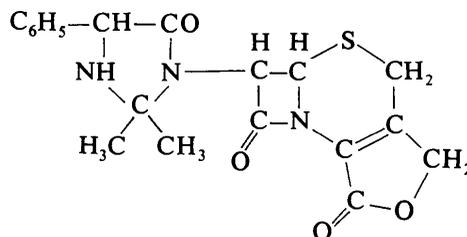


Fig. 1. Numérotation des atomes et distances interatomiques (Å).

qui n'a qu'une légère activité biologique, en vue de comparer sa conformation à celles d'autres composés de type β-lactamique actifs ou inactifs. Le spectre de diffraction a été relevé sur un diffractomètre Picker (rayonnement Cu Kα, 2θ max. = 100°). 1127 réflexions ont été mesurées et de ces réflexions 1016 sont considérées comme observées [*I* > 2,5σ (*I*)]. La structure a été résolue par application des programmes du système *MULTAN 74* (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974) et affinée par les programmes de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966) jusqu'à une valeur de *R* = 0,069. Aucune recherche des positions des atomes d'hydrogène n'a été tentée.*

Les paramètres atomiques à l'issue de l'affinement, figurent au Tableau 1 sur base de la numérotation donnée à la Fig. 1.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32135: 13 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.