

Références

- BAK, B., CHRISTENSEN, D., HANSEN-NYGAARD, L. & RASTRUP-ANDERSEN, J. (1961). *J. Mol. Spectrosc.* **7**, 58–63.
- BARS, O., GUILLEVIC, J. & GRANDJEAN, D. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 48–57.
- BONHAM, R. A. & MOMANY, F. A. (1963). *J. Phys. Chem.* **67**, 2474–2477.
- CHURCHILL, M. R. & KALRA, K. L. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 1650–1656.
- COLEMAN, J. M., WOJCICKI, A., POLLICK, P. J. & DAHL, L. F. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 1236–1242.
- DAHL, L. F. & WEI, C. H. (1963). *Inorg. Chem.* **2**, 328–333.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- LE BORGNE, G. & GRANDJEAN, D. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1040–1046.
- LE BORGNE, G. & GRANDJEAN, D. (1975). *J. Organomet. Chem.* **92**, 381–392.
- LE MAROUILLE, J. Y. (1972). Thèse de 3ème Cycle. Rennes.
- MANUEL, T. A. & MEYER, T. J. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 1049–1051.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- VISSER, G. J., HEERES, G. J., WOLTERS, J. & Vos, A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 467–473.
- WEBER, H. P. & BRYAN, R. F. (1967). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 182–191.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 348–355

**Structures Cristallines de Dérivés des Acides Dipropylacétique et Tripropylacétique.
V. Composés Homologues: Carbamate de Propyl-2 Pentyle à -100°C et
N-Phénylcarbamate de Propyl-4 Heptyle à 20°C**

PAR C. COHEN-ADDAD ET G. D'ASSENZA

*Laboratoire de Spectrométrie Physique (associé au CNRS), Université Scientifique et Médicale de Grenoble,
BP n° 53, 38041 Grenoble Cédex, France*

ET G. TAILLANDIER ET M. BENOIT-GUYOD

*Laboratoire de Chimie et Toxicologie, Groupe d'Etude et de Recherche des Médicaments, Avenue de Verdun,
38240 Meylan, France*

(Reçu le 3 juin 1976, accepté le 30 juin 1976)

2-Propylpentyl carbamate, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{-CH-CH}_2\text{-O-C(=O)-NH}_2$ (DPEC), and 4-propylheptyl *N*-phenylcarbamate, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{-CH-(CH}_2)_3\text{-O-C(=O)-NH-C}_6\text{H}_5$ (DPBC), are derivatives of dipropylacetic acid (DPA), an anticonvulsant drug. They crystallize in the monoclinic system, space group $P2_1/c$, with the following lattice parameters: $a = 4.9770$ (6), $b = 13.713$ (6), $c = 15.723$ (6) Å, $\beta = 92.70$ (5)° at -100°C for DPEC; $a = 5.095$ (1), $b = 19.999$ (5), $c = 16.875$ (5) Å, $\beta = 100.65$ (5)° at 20°C for DPBC. The diffracted intensities were collected with an automatic diffractometer at 20°C (DPBC) and at -100°C (DPEC) (λ Cu). The structures were solved by the direct multiresolution method. Full-matrix least-squares refinements resulted in weighted reliability indices of 0.11 (DPEC) and 0.09 (DPBC). The conformation of the dipropyl part, which is different in the two compounds, is compared with previous studies. As in most DPA derivatives, this group is a planar, fully extended chain in DPBC but not in DPEC. In both compounds, an $\text{N-H}\cdots\text{O}$ hydrogen bond links the molecule along **a**.

La série des acides dipropylacétique, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{-CH-COOH}$ (DPA), et tripropylacétique, $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{-C-COOH}$ (TPA), présente plusieurs activités pharmacologiques pour lesquelles le reste dipropyle paraît jouer un rôle stérique important. En particulier, les amides et les acides ont une activité sur le système nerveux central (Benoit-Guyod, 1967).

La conformation à l'état cristallin de plusieurs dérivés a été déterminée et reliée à l'activité biochimique du DPA et du TPA qui sont des inhibiteurs compétitifs de la GABA-transaminase (GABA-T), vis à vis de son substrat, l'acide 4-aminobutyrique (GABA) (Cohen-Addad & Grand, 1974; Cohen Addad & D'Assenza, 1976; Ferrandes, Cohen-Addad, Benoit-Guyod &

Eymard, 1974; Simler, Ciesielski, Maître, Randerianarisoa & Mandel, 1973).

Dans tous les dérivés du DPA et du TPA, ainsi que dans le TPA lui-même, les molécules présentent à l'état cristallin la même conformation: le reste dipropyle forme une chaîne plane étendue s'orientant symétriquement par rapport au groupe amide ou acide.

Il a été montré par ailleurs que les acides $(C_3H_7)_2-CH-(CH_2)_n-COOH$ sont meilleurs anticonvulsivants que le DPA et présentent également une meilleure activité inhibitrice vis à vis de la GABA-T; cette activité augmente avec l'allongement de la chaîne centrale, n variant de 1 à 3 (Taillandier, Benoit-Guyod, Boucherle, Broll & Eymard, 1975; Maître, Ciesielski, Mandel, Taillandier, Benoit-Guyod & Boucherle, 1976).

Aussi, il a paru intéressant de déterminer les conformations cristallines de dérivés solides de ces acides (liquides à la température ambiante). Une première étude portant sur la diéthylpropionamide (DEPM) et la dipropylpropionamide (DPPM) a montré que pour ces deux composés, de conformation cristalline identique, la chaîne dialcyle n'est pas plane, contrairement aux autres dérivés du DPA et du TPA (Cohen-Addad, D'Assenza, Taillandier & Benoit-Guyod, 1975).

Le présent travail porte sur l'étude de la structure cristalline de deux dérivés homologues de composés à activité anticonvulsivante (Taillandier *et al.*, 1975; Benoit-Guyod, Benoit-Guyod, Broll & Boucherle, 1973): le carbamate de propyl-2 pentyle $(C_3H_7)_2-CH-CH_2-O-C-NH_2$ (DPEC), et le *N*-phénylcarbamate de propyl-4 heptyle $(C_3H_7)_2-CH-CH_2-CH_2-CH_2-O-C-NH-C_6H_5$ (DPBC) dérivant de l'acide dipropylbutyrique fortement inhibiteur de la GABA-T (Maître *et al.*, 1976).

La cristallisation sous forme de monocristaux, difficile pour de nombreux dérivés solides de cette série a pu être réalisée dans le cas de ces deux composés.

1. Synthèse des composés

Carbamate de propyl-2 pentyle (ou carbamate de dipropyléthanol, DPEC)

Le propyl-2 pentanoate de méthyle est réduit en alcool par l'alumino-hydrure de lithium dans l'éther. Le propyl-2 pentanol obtenu, soumis à l'action du phosgène, conduit au chloroformiate correspondant. Celui-ci est traité par l'ammoniaque et donne le carbamate de point de fusion: $F = 67,5^\circ C$ (Benoit-Guyod *et al.*, 1973).

N-Phénylcarbamate de propyl-4 heptyle (ou N-phénylcarbamate de dipropylbutanol, DPBC)

Le propyl-4 heptane diol-1,4 donne le propyl-4 heptanol-1 selon Studt (1966). Par condensation de

l'isocyanate de phényle sur le propyl-4 heptanol-1, on obtient le carbamate de point de fusion: $F = 31^\circ C$ (purifié dans l'hexane) (Taillandier *et al.*, 1975).

2. Détermination de la structure du carbamate de propyl-2 pentyle (DPEC)

Partie expérimentale

Le composé cristallise selon des parallélépipèdes incolores, par évaporation à $4^\circ C$ d'une solution dans l'alcool éthylique, dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$. Les paramètres de maille ont été affinés à partir de mesures effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles* avec la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre: $a = 5,034 (1)$, $b = 13,969 (6)$, $c = 16,007 (6)$ Å, $\beta = 96,70 (5)^\circ$ à $20^\circ C$; $a = 4,9770 (6)$, $b = 13,713 (6)$, $c = 15,723 (6)$ Å, $\beta = 92,70 (5)^\circ$ à $-100^\circ C$.

Les intensités des raies diffractées ont été mesurées par la méthode des cinq points (Troughton, 1969). Les mesures à $-100^\circ C$ ont été réalisées à l'aide d'un système cryogénique constitué d'une canne à jet d'azote dirigée sur le cristal.

Détermination de la structure

Une première étude à $20^\circ C$ a mis en évidence d'importants facteurs d'agitation thermique des atomes et n'a pas permis une résolution complète de la structure. De nouvelles mesures des intensités diffractées, effectuées à $-100^\circ C$, ont conduit à la détermination de la structure.

Une méthode directe de multisolution a été utilisée avec le programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971).† Les signes de 200 facteurs de structure ont été déterminés; la solution ayant la meilleure figure de mérite correspond à un modèle correct de la structure.

Les paramètres cristallographiques ont été affinés par une méthode de moindres carrés utilisant le programme *ORXFLS-3* (Busing & Levy, 1962). La quantité $\sum w(F_o - F_c)^2$ est minimisée. La position des atomes d'hydrogène a été calculée ou localisée sur des sections de Fourier-différence (hydrogènes méthyliques).

Un affinement portant sur 1312 intensités significatives a été réalisé dans les conditions suivantes: (1) Coordonnées et facteurs de température anisotrope de la forme $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$ variables pour les atomes de carbone,

* Les mesures ont été effectuées à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble.

† Tous les calculs de ce travail ont été effectués sur un ordinateur IBM 360-65.

Tableau 1. *Carbamate de propyl-2 pentyle: coordonnées cristallographiques des atomes ($\times 10^4$) et composantes de vibration thermique ($\text{\AA} \times 10^3$) le long des trois axes principaux de l'ellipsoïde*

	x	y	z	Axe 1	Axe 2	Axe 3
C(1)	4324 (12)	7627 (4)	4812 (3)	184 (7)	253 (6)	299 (7)
C(2)	2897 (12)	7073 (4)	4107 (3)	176 (7)	240 (6)	295 (7)
C(3)	2131 (8)	7687 (3)	3345 (2)	164 (6)	212 (6)	219 (6)
C(4)	654 (9)	7177 (3)	2595 (3)	135 (7)	204 (6)	249 (5)
C(5)	2308 (10)	6422 (3)	2159 (3)	192 (6)	222 (6)	251 (6)
C(6)	700 (12)	5714 (4)	1576 (4)	201 (7)	274 (7)	292 (6)
C(7)	2599 (15)	5010 (5)	1159 (5)	226 (7)	291 (7)	326 (8)
C(8)	-649 (8)	7908 (3)	1991 (3)	154 (6)	186 (6)	255 (5)
C(9)	714 (7)	9192 (3)	1094 (2)	137 (7)	157 (6)	187 (5)
O(1)	-1607 (5)	9275 (2)	823 (2)	124 (5)	164 (4)	270 (4)
O(2)	1498 (5)	8533 (2)	1692 (1)	140 (4)	157 (4)	218 (4)
N	2743 (6)	9735 (2)	853 (2)	131 (6)	165 (5)	241 (4)

Tableau 2. *Carbamate de propyl-2 pentyle: coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes ($\times 10^4$)*

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	691 (32)	66 (3)	29 (2)	-11 (8)	-13 (6)	8 (2)
C(2)	598 (30)	59 (3)	34 (2)	-14 (7)	-37 (6)	13 (2)
C(3)	366 (19)	40 (2)	29 (2)	8 (5)	4 (5)	9 (1)
C(4)	386 (20)	33 (2)	33 (2)	1 (5)	-27 (5)	14 (1)
C(5)	393 (22)	52 (3)	40 (2)	2 (6)	1 (5)	12 (2)
C(6)	657 (30)	49 (3)	58 (3)	-14 (7)	-6 (7)	-11 (2)
C(7)	782 (38)	55 (3)	74 (3)	-20 (9)	35 (9)	-6 (3)
C(8)	284 (18)	41 (2)	38 (2)	-23 (5)	-7 (4)	16 (2)
C(9)	170 (15)	31 (2)	22 (1)	10 (4)	0 (4)	6 (1)
O(1)	142 (11)	49 (2)	40 (1)	9 (3)	-7 (3)	22 (1)
O(2)	171 (11)	37 (1)	28 (1)	4 (3)	-3 (3)	12 (1)
N	138 (12)	47 (2)	32 (1)	4 (4)	0 (3)	14 (1)

azote et oxygène. (2) Coordonnées et facteurs de température isotrope de 2 à 6 \AA^2 (selon l'atome lourd correspondant) maintenus fixes pour les atomes d'hydrogène.

L'étude de la courbe $w(F_o - F_c)^2$ en fonction de F_o permet d'ajuster la pondération (Rollett, 1965). Les valeurs de l'indice de reliabilité sont les suivants: $R_{\text{pondéré}} = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2} = 0,11$, et $R_{\text{non-pondéré}} = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o = 0,09$.

Les coordonnées cristallographiques des atomes et les composantes de vibration thermique le long des trois axes principaux de l'ellipsoïde sont reportées dans le Tableau 1. Les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont indiqués dans le Tableau 2. Les écarts standards figurent entre parenthèses. Les coordonnées des atomes d'hydrogène sont indiquées dans le Tableau 3.*

Tableau 3. *Carbamate de propyl-2 pentyle: coordonnées cristallographiques calculées des atomes d'hydrogène*

	x	y	z
H'(C1)	267	800	500
H''(C1)	623	789	461
H'''(C1)	467	717	533
H'(C2)	104	673	435
H''(C2)	419	646	392
H'(C3)	95	830	354
H''(C3)	399	801	311
H(C4)	102	676	284
H'(C5)	347	602	265
H''(C5)	376	681	179
H'(C6)	70	529	197
H''(C6)	45	612	109
H'(C7)	167	450	100
H''(C7)	414	474	164
H'''(C7)	343	533	60
H'(C8)	208	835	232
H''(C8)	159	752	144
H1N	267	0	251
H2N	433	950	92

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32034: 49 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.

Description de la structure

La Fig. 1 représente la conformation de la molécule selon le plan de projection C(4)–C(3)–C(8) (programme *ORTEP*, Johnson, 1965). Les distances, les angles de valence et les angles de torsion sont indiqués sur la Fig. 2.

Contrairement aux dérivés du DPA et du TPA les deux groupements propyles ne sont pas coplanaires. La conformation du groupement alkyle (C₃H₇)₂–CH–CH₂– est analogue à celui de la dipropylpropionamide (DPPM) ainsi que le montrent les valeurs des angles de torsion reportées dans le Tableau 4 (Cohen-Addad *et al.*, 1975). On remarque que pour les deux composés, le groupement C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(8) est pratiquement plan.

La molécule peut être décrite par trois plans principaux dont les caractéristiques sont indiquées dans le Tableau 5: le plan P₁ comprenant les atomes C(1), C(2), C(3), C(4), C(8); le plan P₂ de la chaîne centrale

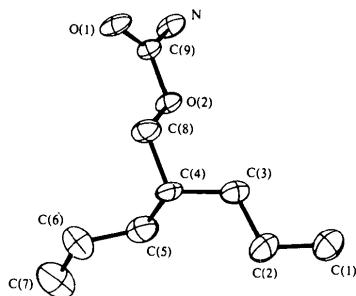


Fig. 1. Conformation du carbamate de propyl-2 pentyle.

C(4), C(8), C(9), O(1), O(2), N; le plan P₃ comprenant les atomes C(4), C(5), C(6), C(7). L'enchaînement intermoléculaire s'effectue par des liaisons hydrogène N–H...O décrites dans le Tableau 6.

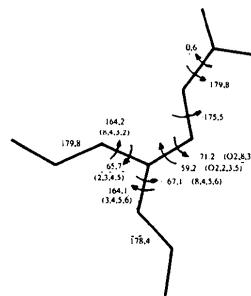
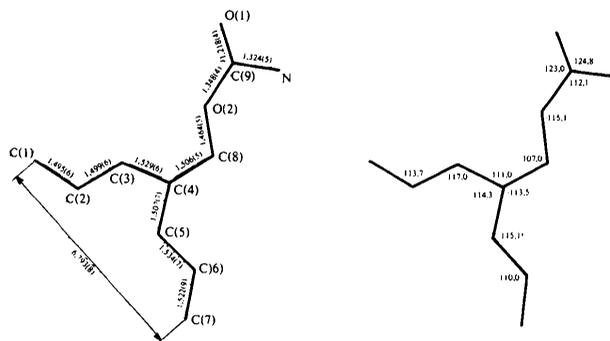
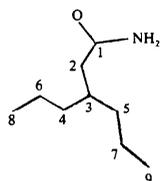
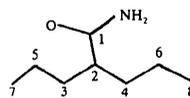


Fig. 2. Carbamate de propyl-2 pentyle: distances interatomiques (Å), et angles de valence et de torsion (°). Ecarts standard sur les angles: 0,3 à 0,5°.

Tableau 4. Principaux angles de torsion dans le carbamate de propyl-2 pentyle (DPEC) et comparaison avec la conformation de la dipropylpropionamide (DPPM) et des dérivés du DPA



DPPM



Dérivés du DPA

	DPEC	Dérivés du DPA*	Dérivés du DPA*
C(8)–C(4)–C(5)–C(6)	–67,1°	–65,6° (2,3,4,6)†	–60,6° (5,3,2,1)†
C(8)–C(4)–C(3)–C(2)	164,2	167,7 (2,3,5,7)	59,5 (6,4,2,1)
C(4)–C(5)–C(6)–C(7)	178,4	174,7 (3,4,6,8)	–178,7 (2,3,5,7)
C(4)–C(3)–C(2)–C(1)	–179,8	–178,0 (3,5,7,9)	178,4 (2,4,6,8)
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	164,1	174,6 (5,3,4,6)	176,6 (4,2,3,5)
C(5)–C(4)–C(3)–C(2)	–65,7	–72,0 (4,3,5,7)	–177,3 (3,2,4,6)

* D'après Cohen-Addad *et al.* (1975).

† Numérotation de Cohen-Addad *et al.* (1975).

Une de ces liaisons est dirigée selon **a**. Le mode d'enchaînement selon un axe cristallographique avec un paramètre de 5 Å est observé dans de nombreux dérivés de la série.

Tableau 5. Carbamate de propyl-2 pentyle: plans moyens de la molécule

P_1 : C(1), C(2), C(3), C(4), C(8)
Equation: $0,893x - 0,032y - 0,449z + 2,080 = 0$
Ecart maximum au plan: C(2) = 0,11 Å

P_2 : C(4), C(8), C(9), O(2), O(1), N
Equation: $0,208x - 0,651y - 0,730z + 9,405 = 0$
Ecart maximum au plan: C(4) = 0,053 Å

P_3 : C(4), C(5), C(6), C(7)
Equation: $0,129x + 0,627y - 0,769z - 3,046 = 0$
Ecart maximum au plan: C(7) = 0,016 Å

Angles dièdres aigus
(P_1, P_2) = 63,8° (P_1, P_3) = 60,4° (P_2, P_3) = 79,6°

Tableau 6. Carbamate de propyl-2 pentyle: liaisons intermoléculaires

Molécule I (x, y, z)	Molécule II	Distance (Å)
O	N ($x - 1, y, z$)	2,884 (4)
O	N ($-x, 2 - y, -z$)	2,995 (4)
N	O ($1 + x, y, z$)	2,884 (4)
N	O ($-x, 2 - y, -z$)	2,995 (4)

Tableau 7. N-Phénylcarbamate de propyl-4 heptyle: coordonnées cristallographiques ($\times 10^4$) et composantes de vibration thermique, le long des trois axes principaux de l'ellipsoïdes (Å $\times 10^3$)

	x	y	z	Axe 1	Axe 2	Axe 3
C(1)	2178 (16)	9378 (3)	4671 (4)	296 (7)	357 (8)	406 (8)
C(2)	3655 (12)	8853 (3)	4246 (4)	268 (7)	292 (7)	403 (8)
C(3)	1863 (10)	8548 (3)	3518 (3)	265 (6)	276 (7)	321 (6)
C(4)	3130 (10)	8059 (3)	3011 (3)	234 (7)	283 (7)	347 (7)
C(5)	1031 (12)	7834 (3)	2288 (3)	279 (7)	290 (7)	346 (7)
C(6)	2056 (17)	7455 (3)	1634 (5)	296 (8)	325 (8)	447 (9)
C(7)	168 (19)	7264 (4)	928 (4)	276 (8)	427 (9)	464 (10)
C(8)	4617 (10)	7478 (3)	3491 (3)	227 (7)	272 (7)	351 (6)
C(9)	2924 (9)	7059 (2)	3966 (3)	239 (6)	258 (6)	306 (6)
C(10)	4540 (10)	6500 (3)	4402 (3)	219 (7)	280 (7)	335 (6)
C(11)	4200 (10)	5803 (2)	5510 (3)	217 (7)	263 (6)	270 (6)
C(12)	3091 (8)	5131 (2)	6617 (3)	207 (6)	249 (6)	266 (6)
C(13)	1320 (10)	4638 (3)	6734 (3)	254 (6)	268 (7)	303 (6)
C(14)	1854 (12)	4239 (3)	7423 (4)	260 (7)	308 (7)	318 (7)
C(15)	4142 (14)	4327 (3)	7987 (3)	259 (7)	287 (7)	348 (8)
C(16)	5878 (12)	4825 (4)	7862 (3)	247 (7)	311 (7)	354 (8)
C(17)	5396 (10)	5226 (3)	7185 (3)	248 (7)	277 (6)	301 (7)
O(1)	2912 (6)	6172 (2)	4901 (2)	213 (4)	248 (4)	323 (4)
O(2)	6583 (6)	5719 (2)	5652 (2)	186 (6)	288 (4)	390 (4)
N	2431 (7)	5535 (2)	5931 (2)	193 (5)	248 (5)	298 (5)

3. Détermination de la structure du N-phénylcarbamate de propyl-4 heptyle (DPBC)

Partie expérimentale

Des monocristaux ont été obtenus par évaporation à 4°C d'une solution dans l'alcool éthylique. Le composé cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$. Les paramètres de maille sont les suivants: $a = 5,095$ (1), $b = 19,999$ (5), $c = 16,875$ (5) Å, $\beta = 100,65$ (5)°. Les intensités diffractées ont été mesurées à 20°C dans les conditions décrites au §2.

Détermination de la structure

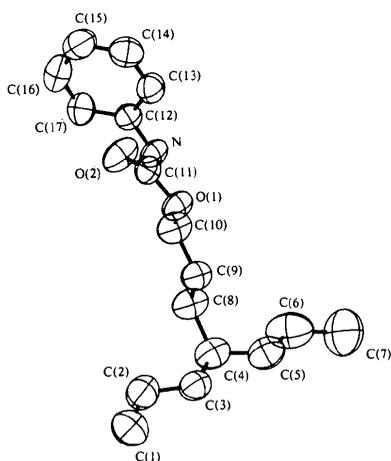
La structure a été résolue à l'aide du programme *MULTAN*, par détermination des signes de 200 facteurs de structure. Les atomes d'hydrogène ont été introduits en des positions calculées, à l'exception des hydrogènes méthyliques; une importante agitation thermique des atomes de carbone correspondants n'en n'a pas permis la localisation sur des sections de Fourier différente.

Un affinement portant sur 1316 intensités significatives, réalisé dans les mêmes conditions qu'au §2, conduit à un indice de reliabilité de 0,09 ($R_{\text{non-pondéré}} = 0,07$).

Les coordonnées cristallographiques des atomes lourds et leurs composantes de vibration thermique sont indiquées dans le Tableau 7, leurs coefficients d'agitation thermique anisotrope dans le Tableau 8. Les

Tableau 8. *N*-Phénylcarbamate de propyl-4 heptyle: coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	1178 (50)	51 (2)	87 (4)	17 (9)	28 (11)	-13 (2)
C(2)	706 (34)	52 (2)	84 (3)	-44 (7)	-1 (9)	19 (2)
C(3)	577 (27)	40 (2)	68 (3)	6 (6)	30 (7)	8 (2)
C(4)	577 (27)	44 (2)	70 (3)	-4 (6)	70 (8)	15 (2)
C(5)	752 (33)	50 (2)	65 (3)	27 (7)	66 (8)	9 (2)
C(6)	1269 (52)	56 (3)	96 (4)	64 (9)	169 (13)	9 (3)
C(7)	1659 (69)	90 (4)	57 (3)	15 (13)	56 (13)	-9 (3)
C(8)	494 (25)	44 (2)	74 (3)	17 (5)	80 (7)	13 (2)
C(9)	466 (24)	35 (2)	63 (2)	-1 (5)	41 (6)	7 (2)
C(10)	447 (24)	44 (2)	71 (3)	1 (5)	68 (7)	10 (2)
C(11)	374 (25)	34 (2)	52 (2)	3 (5)	25 (6)	0 (2)
C(12)	374 (21)	30 (1)	49 (2)	15 (5)	29 (6)	-3 (1)
C(13)	547 (25)	39 (2)	55 (2)	-15 (6)	14 (6)	4 (2)
C(14)	735 (33)	38 (2)	69 (3)	-15 (6)	59 (8)	5 (2)
C(15)	805 (36)	44 (2)	56 (3)	48 (7)	29 (9)	5 (2)
C(16)	625 (31)	61 (3)	52 (3)	10 (8)	-8 (7)	-2 (2)
C(17)	500 (26)	44 (2)	53 (2)	-10 (5)	18 (7)	-1 (2)
O(1)	361 (14)	40 (1)	61 (2)	6 (3)	26 (4)	13 (1)
O(2)	290 (17)	61 (2)	79 (2)	24 (3)	40 (4)	21 (1)
N	297 (16)	37 (1)	52 (2)	9 (4)	18 (5)	9 (1)

Tableau 9. *N*-Phénylcarbamate de propyl-4 heptyle: coordonnées calculées des atomes d'hydrogène ($\times 10^3$)Fig. 3. Conformation du *N*-phénylcarbamate de propyl-4 heptyle.

	x	y	z
H'(C2)	436	842	467
H''(C2)	541	907	404
H'(C3)	17	828	372
H''(C3)	90	896	314
H(C4)	467	834	275
H'(C5)	40	750	253
H''(C5)	17	827	203
H'(C6)	315	701	188
H''(C6)	347	780	139
H'(C8)	633	768	394
H''(C8)	552	714	311
H'(C9)	219	738	440
H''(C9)	127	684	352
H'(C10)	635	673	480
H''(C10)	511	614	396
HN	46	563	573
H(C13)	49	455	628
H(C14)	35	386	751
H(C15)	457	400	853
H(C16)	771	489	831
H(C17)	681	564	711

coordonnées calculées des atomes d'hydrogène sont reportées dans le Tableau 9.*

Description de la structure

La Fig. 3 représente la conformation de la molécule selon le plan de projection C(4)–C(5)–C(8). Sur la Fig. 4 sont reportés les distances et les angles de valence et de torsion.

On remarque que contrairement au DPEC, le reste

* Voir note précédente.

dipropyle forme une chaîne plane, de longueur 7,56 Å étendue, identique à celle observée dans les dérivés du DPA étudiés précédemment. Comme le montrent les angles de torsion reportés dans le Tableau 10, quatre plans moyens peuvent décrire la molécule: P_1 le plan de la chaîne dipropyle, P_2 le plan des atomes C(4), C(8), C(9), C(10), P_3 comprenant les atomes C(10), C(11), O(1), O(2), N, P_4 comprenant le cycle phényle.

Les caractéristiques de ces plans sont indiquées dans le Tableau 11. Comme dans les autres dérivés du DPA, l'angle (P_1, P_2) est proche de 90° et le plan P_2 est un plan

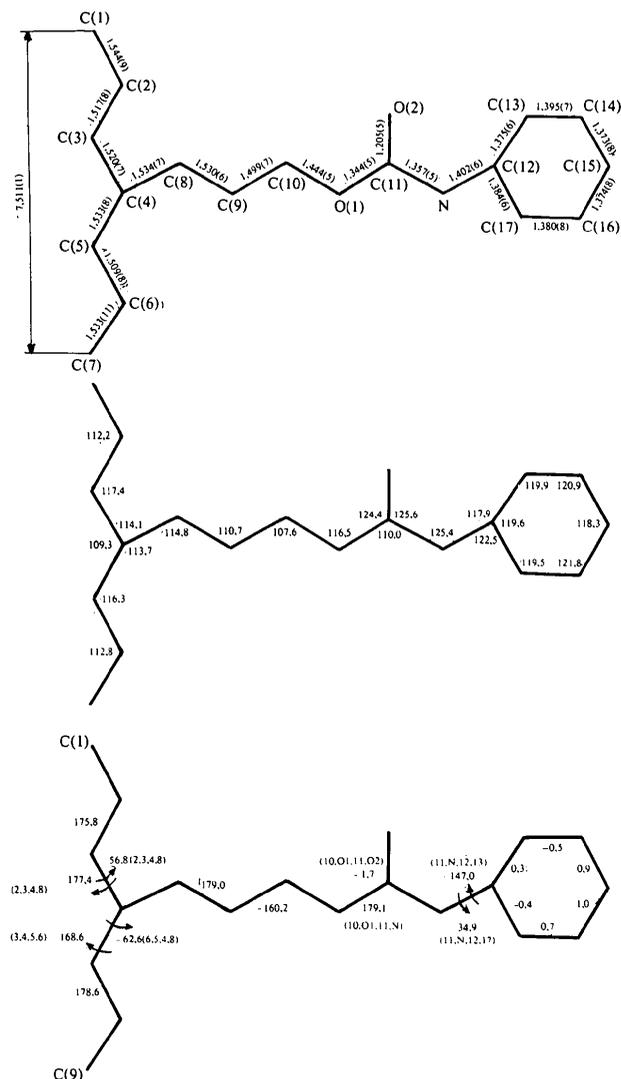


Fig. 4. *N*-phénylcarbamate de propyl-4 heptyle: distances interatomiques (Å), et angles de valence et de torsion (°). Ecart standard sur les angles: 0,3 à 0,5° (angles de valence), 0,4 à 0,8° (angles de torsion).

Tableau 10. Angles de torsion dans la chaîne dipropyle du *N*-phénylcarbamate de propyl-4 heptyle

		Autres dérivés du DPA*
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	175,8	178,4 (2,4,6,8)*
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	–177,4	–177,3 (3,2,4,6)
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	168,6	176,6 (4,2,3,5)
C(4)–C(5)–C(6)–C(7)	–178,8	–178,7 (2,3,5,7)
C(8)–C(4)–C(3)–C(2)	54,0	59,5 (6,4,2,1)
C(8)–C(4)–C(5)–C(6)	–62,6	–60,6 (5,3,2,1)

* Voir notes du Tableau 4.

Tableau 11. *N*-Phénylcarbamate de propyl-4 heptyle: plans moyens de la molécule

- P_1 : C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6), C(7)
Equation: $0,410x + 0,754y - 0,514z - 9,896 = 0$
Ecart maximum au plan: C(6) = 0,17 Å
- P_2 : C(4), C(8), C(9), C(10)
Equation: $-0,122x - 0,598y - 0,792z + 13,674 = 0$
Ecart maximum au plan: C(8) = 0,006 Å
- P_3 : C(10), C(11), O(1), O(2), N
Equation: $0,011x - 0,799y - 0,601z + 14,760 = 0$
Ecart maximum au plan: O(1) = 0,01 Å
- P_4 : N, C(12), C(13), C(14), C(15), C(16), C(17)
Equation: $0,582x - 0,644y - 0,495z + 12,351 = 0$
Ecart maximum au plan: C(12) = 0,017 Å

Angles dièdres aigus

$$(P_1, P_2) = 84,7^\circ \quad (P_2, P_3) = 17,7^\circ \quad (P_3, P_4) = 35,0^\circ$$

de pseudosymétrie pour la chaîne dipropyle. La chaîne centrale n'est pas plane mais est décrite par les deux plans P_2 et P_3 faisant un angle de $17,7^\circ$. Comme dans le DPEC, une liaison hydrogène $\text{NH} \cdots \text{O}$ de 2,952 (4) Å est dirigée selon a de valeur proche de 5 Å.

4. Conclusion

Dans tous les dérivés solides du DPA étudiés jusqu'à présent, deux conformations du reste dipropyle ont été mises en évidence: Une chaîne dipropyle plane, étendue, constitue la conformation la plus fréquemment observée; la structure du DPBC semble indiquer que cette conformation peut être conservée lors de l'allongement de la chaîne centrale. Une deuxième conformation est observée dans deux composés (DPPM et DPBC) dans laquelle les deux groupements propyles ne sont pas coplanaires (propriété observée également dans le cas de la diéthylpropionamide). Ces deux types de conformations pourraient donc être présentes dans des composés en solution, en particulier dans le cas des acides, DPA et ses analogues structuraux et jouer un rôle lors de l'interaction avec leur récepteur biologique.

Tous nos remerciements vont à Mme J. Lajzėrowicz pour son aide et l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et à M A. Boucherle pour sa collaboration. Nous remercions Mme D. Bordeaux et M M. Thomas pour leur assistance technique.

Références

- BENOIT-GUYOD, J. L. (1967). Thèse d'Etat, Grenoble.
BENOIT-GUYOD, M., BENOIT-GUYOD, J. L., BROLL, M. & BOUCHERLE, A. (1973). *J. Chem. Thér.* **4**, 419–426.
BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-271.

- COHEN-ADDAD, C. & D'ASSENZA, G. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 239–247.
- COHEN-ADDAD, C. D'ASSENZA, G., TAILLANDIER, G. & BENOIT-GUYOD, J. L. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 835–841.
- COHEN-ADDAD, C. & GRAND, A. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1342–1346.
- FERRANDES, B., COHEN-ADDAD, C., BENOIT-GUYOD, J. L. & EYMARD, P. (1974). *Biochem. Pharmacol.* **23**, 3363–3376.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- JOHNSON, C. K. (1965). Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- MAÎTRE, M., CIESIELSKI, L., MANDEL, P., TAILLANDIER, G., BENOIT-GUYOD, J. L. & BOUCHERLE, A. (1976). *Proc. Natl. Acad. Sci. US A* paraître.
- ROLLETT, J. S. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, p. 114. Oxford: Pergamon Press.
- SIMLER, S., CIESIELSKI, L., MAÎTRE, M., RANDRIANARISOA, A. & MANDEL, P. (1973). *Biochem. Pharmacol.* **22**, 1701–1708.
- STUDT, P. (1966). *Ann. Chem.* **693**, 90–98.
- TAILLANDIER, G., BENOIT-GUYOD, J. L., BOUCHERLE, A., BROLL, M. & EYMARD, P. (1975). *J. Med. Chem.* **10**, 453–462.
- TROUGHTON, P. G. H. (1969). PhD Thesis, Chemical Crystallography Laboratory, Imperial College, London.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 355–360

The Molecular Structure of Bi(anthracene-9,10-dimethylene), C₃₂H₂₄

BY AKIO WADA AND JIRO TANAKA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464, Japan

(Received 31 March 1976; accepted 28 June 1976)

The structure of bi(anthracene-9,10-dimethylene) (β form) was determined by single-crystal X-ray diffraction techniques. The compound crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$ with two molecules per unit cell. Unit-cell parameters are: $a = 10.277$ (1), $b = 12.794$ (2), $c = 8.466$ (1) Å, $\beta = 112.89$ (1)°. The symmetry of the molecule was examined by applying a least-squares method and a statistical test. It was found that the molecule in the crystal shows significant deformation from the ideal models, which have symmetries D_{2h} or C_{2h} .

Introduction

Golden (1961) reported two crystalline modifications of bi(anthracene-9,10-dimethylene), α and β forms, and gave the X-ray single-crystal data of these and of the photoisomer. Milledge (1962) reported a preliminary X-ray analysis of the α and β forms, and Ehrenberg (1966*a,b*) performed the structure analysis on the photoisomer and found that it has highly strained four-membered rings with anomalous long C–C single bonds. She also gave brief structural information on the β form. However, the molecular structure has not yet been described.

Recently (Ferguson, Mau & Morris, 1973; Ferguson & Mau, 1974) the spectral and photochemical properties of various sandwiched anthracene dimers have been studied and it has been found that the photoisomerization of bi(anthracene-9,10-dimethylene) occurs even at 4 K. This means that the molecule has a favourable conformation for photoisomerization to occur. Precise structural information on this molecule is desired for further investigation of the mechanism of the inter-ring interaction.

In this paper an X-ray analysis of the β form of the title compound is presented.

Experimental

Preliminary X-ray photographs showed that the crystals are monoclinic with space group $P2_1/c$. The space group was chosen as $P2_1/a$ in earlier investigations, but we have altered the axis in accordance with the usual convention. The unit-cell parameters were refined by a

Table 1. *Crystal data*

Bi(anthracene-9,10-dimethylene), C ₃₂ H ₂₄	$V = 1025.4 \text{ \AA}^3$
$M_r = 408.55$	$D_x = 1.322 \text{ g cm}^{-3}$
Monoclinic	$Z = 2$
$a = 10.277 \pm 0.001^* \text{ \AA}$	$F(000) = 432$
$b = 12.794 \pm 0.002$	Space group $P2_1/c$
$c = 8.466 \pm 0.001$	$\mu = 6.85 \text{ cm}^{-1} (\text{Cu } K\alpha)$
$\beta = 112.89 \pm 0.01^\circ$	$\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.54178 \text{ \AA}$

* The errors given are twice the estimated standard deviations and are significant at the 5% level.