

KRAUSSE, J., MARX, G. & SCHÖDL, S. G. (1970). *J. Organomet. Chem.* **21**, 159–168.  
 MIGHELL, A. D. & JACOBSON, R. A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1554–1560.  
 MULLER, E., KRAUSSE, J. & SCHMIEDEKNECHT, K. (1972). *J. Organomet. Chem.* **44**, 127–140.

STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 1290–1293

## Produit de Cyclisation: La Dihydro-5,6 (Oxo-2 propyl)-6 4H-Pyrrolo[1,2-a]thiéo[3,2-f][diazépine-1,4] One-4

PAR NGUYEN-HUY-DUNG

Laboratoire de Chimie Minérale et Structurale, UER des Sciences Pharmaceutiques, 1 rue Vaubenard, 14032 Caen CEDEX, France

ET SYLVAIN RAULT ET MAX ROBBA

Laboratoire de Pharmacie Chimique, UER des Sciences Pharmaceutiques, 1 rue Vaubenard, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 7 juillet 1978, accepté le 25 janvier 1979)

**Abstract.** C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S,  $M_r = 248.18$ , monoclinic,  $P2_1/b$ ,  $a = 9.285$  (3),  $b = 9.330$  (3),  $c = 14.316$  (8) Å,  $\gamma = 94.05$  (4)°,  $Z = 4$ ,  $D_m = 1.36$ ,  $D_x = 1.34$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.23$  mm<sup>-1</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å. The structure was solved by direct methods and refined by least-squares methods to a final  $R = 0.048$  for 1924 independent reflexions. The central seven-membered 1,4-diazepine ring deviates considerably from planarity and the planes of the two thiophene and pyrrole rings form a dihedral angle of 19.7°.

**Introduction.** La réaction de cyclisation en milieu alcalin du *N*-(cyano-3 thiényl-2) formyl-2 pyrrole avec l'acétone en présence de peroxyde d'hydrogène a permis d'obtenir un composé tricyclique substitué et dérivé de la pyrrolothiéndiazépine (Rault, Cugnon de Sevrécourt, Robba & Nguyen-Huy-Dung, 1979). La structure du produit de réaction, la dihydro-5,6 (oxo-2 propyl)-6 4H-pyrrolo[1,2-a]thiéo[3,2-f][diazépine-1,4] one-4, n'a pu être établie sans ambiguïté par les méthodes physico-chimiques habituelles (microanalyse élémentaire, résonance magnétique nucléaire, spectrométrie infrarouge et de masse) et une étude radio-cristallographique aux rayons X a été entreprise qui a permis de mettre en évidence la présence d'un hétérocycle à sept atomes, hypothèse retenue par les chimistes comme étant le plus probable.

Cette étude s'avère d'autant plus intéressante que le composé présente une certaine analogie structurale avec l'antramycine, antibiotique connu pour ses

Tableau 1. Paramètres atomiques ( $\times 10^4$ , pour H  $\times 10^3$ ) et facteurs d'agitation thermique  $B_{eq}$  (Å<sup>2</sup>) accompagnés de leurs écarts types entre parenthèses

	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
S	-709 (2)	2458 (2)	1492 (1)	3,6 (1)
C(1)	-707 (7)	4303 (7)	1514 (5)	3,3 (1)
C(2)	503 (7)	4936 (7)	1138 (5)	3,3 (1)
C(3)	1483 (7)	3937 (7)	813 (5)	2,5 (1)
C(4)	952 (6)	2549 (7)	967 (5)	2,7 (1)
N(1)	1598 (6)	1279 (5)	761 (4)	2,9 (1)
C(5)	2540 (7)	1102 (7)	26 (5)	2,7 (1)
C(6)	2898 (7)	2323 (7)	-624 (5)	2,2 (1)
N(2)	3600 (6)	3568 (6)	-126 (4)	2,4 (1)
C(7)	2929 (7)	4410 (7)	459 (5)	2,4 (1)
O(1)	3517 (5)	5578 (5)	735 (3)	3,3 (1)
C(8)	2925 (7)	-282 (7)	58 (5)	3,3 (1)
C(9)	2194 (7)	-961 (7)	815 (5)	4,1 (1)
C(10)	1395 (7)	-14 (7)	1244 (5)	3,9 (1)
C(11)	3925 (7)	1881 (7)	-1380 (5)	3,0 (1)
C(12)	4182 (7)	2947 (7)	-2158 (5)	3,1 (1)
O(2)	3460 (4)	3956 (4)	-2251 (3)	4,1 (1)
C(13)	5352 (8)	2686 (8)	-2824 (5)	4,7 (1)
H(C1)	-149 (8)	480 (8)	181 (5)	3,6
H(C2)	67 (8)	589 (8)	107 (5)	3,3
H(C6)	199 (8)	265 (7)	-91 (5)	2,2
H(N2)	458 (8)	392 (7)	-30 (5)	2,4
H(C8)	350 (8)	-64 (8)	-37 (5)	3,3
H(C9)	230 (9)	-191 (9)	103 (6)	4,1
H(C10)	74 (9)	0 (8)	183 (6)	4,1
H(C11)	489 (9)	169 (8)	-112 (5)	3,0
H'(C11)	353 (8)	106 (8)	-165 (6)	3,0
H(C13)	546 (9)	171 (9)	-288 (7)	4,7
H'(C13)	538 (8)	326 (8)	-334 (6)	4,7
H''(C13)	620 (9)	267 (9)	-258 (6)	4,7

activités antitumorales (Leimgruber, Stefanovic, Schenker, Karr & Berger, 1965).

Des monocristaux de couleur jaune pâle sont obtenus après différentes cristallisations dans l'acétone. A partir d'un cristal ayant la forme d'une plaquette (300 × 400 × 800 μm), 2743 réflexions indépendantes ont été enregistrées sur un diffractomètre CAD-4 Nonius à quatre cercles avec le rayonnement Mo K $\alpha$  (monochromateur à lame de graphite) et un balayage en  $\omega-2\theta$  d'amplitude  $s^\circ = 1,1 + 0,7 \text{ tg } \theta$  ( $\theta \leq 27^\circ$ ). Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

La structure de ce composé a été établie à l'aide des méthodes directes en utilisant le programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolson, 1970). Les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de diffusion utilisés correspondent à ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Différentes synthèses de Fourier des différences  $F_o - F_c$  ont permis de localiser les atomes d'hydrogène: leurs coordonnées ont été affinées avec un facteur d'agitation thermique isotrope, constant et de valeur égale à celui de l'atome porteur. Un affinement général portant sur les paramètres de position de tous les atomes et sur les facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes de C, N, O et S a permis d'abaisser le facteur  $R$  à la valeur de 0,048 à partir de 1924 réflexions répondant au critère  $I > 2\sigma(I)$ ,  $\sigma(I)$  désignant l'écart-type sur le taux de comptage  $I$ . Un dernier cycle d'affinement a été effectué avec une pondération de schéma  $W_F = 1/\sigma_F^2 = L_p I/\sigma^2(I)$  où  $L_p$  désigne le facteur de Lorentz et polarisation et le facteur  $R$  pondéré s'est stabilisé à la valeur  $R_w = 0,047$ . Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau 1.\*

**Discussion.** La Fig. 1 montre la projection de la molécule parallèlement à l'axe  $a$ , ainsi que la numérotation des atomes, les distances interatomiques et les principaux angles valentiels. Dans les cycles du pyrrole et du thiophène, les longueurs et angles de liaison sont conformes aux valeurs couramment admises. Quant au cycle de la diazépine-1,4, à notre connaissance, aucune caractéristique géométrique n'a été décrite à ce jour. Dans le fragment C(6)–N(2)–C(7)O, les longueurs des liaisons C(6)–N(2) et N(2)–C(7) diffèrent de façon significative: la dernière est en effet beaucoup plus courte en accord avec les distances

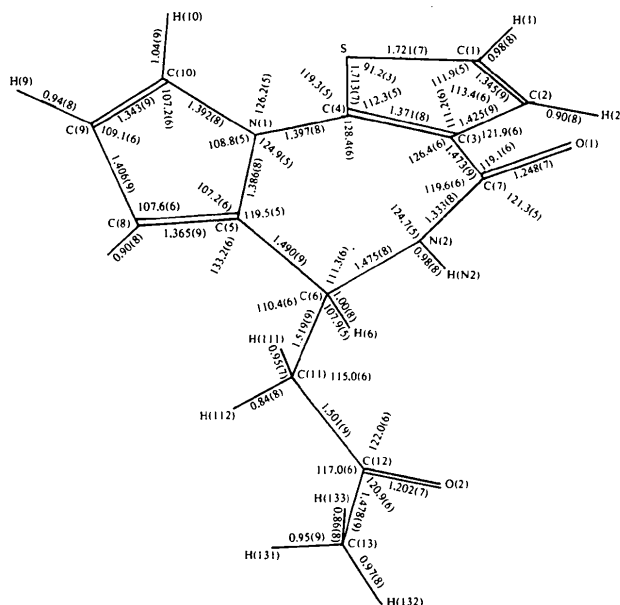


Fig. 1. Projection de la molécule parallèle à [100]. Numérotation des atomes, longueurs des liaisons (Å) et principaux angles valentiels ( $^\circ$ ) (écarts types entre parenthèses).

Tableau 2. *Equations des différents plans moyens (pondérés à partir des écarts types sur les positions atomiques) et distances des atomes à ces plans*

$$\text{Plans moyens: } lX + mY + nZ = p.$$

(a) Paramètres rapportés à un système de coordonnées cartésiennes en Å

	$l$	$m$	$n$	$p$
Thiophène	0,4397	0,0142	0,8980	1,5900
Pyrrole	0,7537	0,2781	0,5955	2,0333

(b) Distances des atomes aux plans moyens (Å) (écarts types entre parenthèses)

	Thiophène		Pyrrole
S	0,0001 (8)	N(1)	–0,0013 (21)
C(1)	–0,0008 (31)	C(5)	0,0032 (25)
C(2)	–0,0006 (29)	C(8)	–0,0047 (30)
C(3)	0,0014 (25)	C(9)	0,0041 (34)
C(4)	–0,0017 (26)	C(10)	–0,0006 (33)

observées dans les liaisons de type amide  $R\text{--CO--NH--R'}$  (Leiserowitz & Nader, 1977). La Fig. 2 illustre la conformation générale de la molécule.

Les atomes des cycles pyrrole et thiophène ne s'écartent pas significativement de leurs plans moyens dont les paramètres respectifs sont donnés dans le Tableau 2. L'angle dièdre formé par ces deux plans est de  $19,7^\circ$ . Les atomes du cycle de la diazépine-1,4 ne sont pas coplanaires. Le Tableau 3 donne les distances des atomes au plan moyen passant par les quatre atomes C(4), N(1), C(5) et C(6) de l'hétérocycle ainsi que les différents angles de torsion observés.

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34179: 12 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

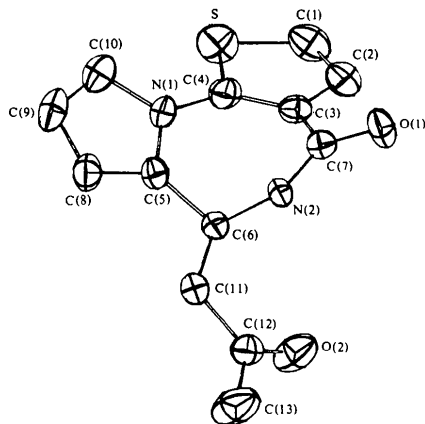


Fig. 2. Conformation de la molécule. Les dessins sont obtenus à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965), les ellipsoïdes d'agitation thermique étant à 50% de probabilité.

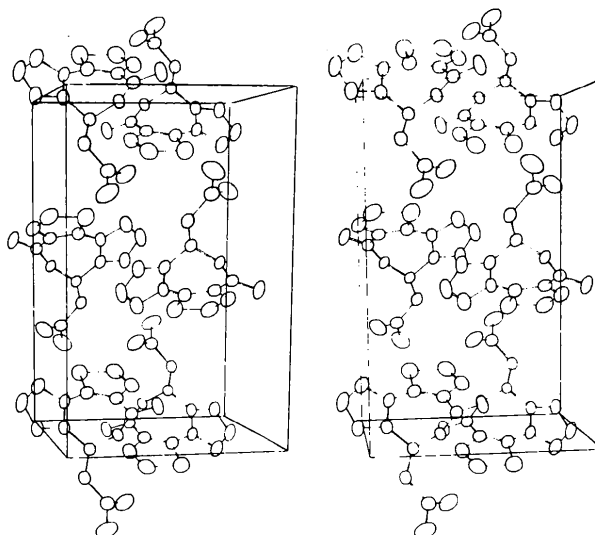


Fig. 3. Vue stéréoscopique de l'empilement moléculaire.

Tableau 3. Distances des atomes de la diazépine-1,4 au plan moyen formé par les atomes C(4), N(1), C(5) et C(6), et angles de torsion observés dans l'hétérocycle

(a) Equation du plan moyen relatif aux atomes C(4), N(1), C(5) et C(6) de la diazépine-1,4 rapportée à un système de coordonnées cartésiennes en Å

$$0,7571X + 0,2997Y + 0,5805Z = 2,0534$$

(b) Distances en Å des atomes de la diazépine-1,4 au plan moyen (écarts types entre parenthèses)

C(4)	-0,0034 (25)	C(3)	-0,5666 (24)
N(1)	0,0046 (21)	N(2)	-1,1890 (21)
C(5)	-0,0061 (25)	C(7)	-1,3972 (24)
C(6)	0,0028 (25)		

(c) Angles de torsion en degrés dans la diazépine-1,4 (écarts types entre parenthèses)

N(2)-C(6)-C(5)-N(1)	61,1 (0,8)
C(6)-C(5)-N(1)-C(4)	-1,3 (0,9)
C(5)-N(1)-C(4)-C(3)	-30,6 (1,0)
N(1)-C(4)-C(3)-C(7)	-5,3 (1,0)
C(4)-C(3)-C(7)-N(2)	30,8 (1,0)
C(3)-C(7)-N(2)-C(6)	14,1 (1,0)
C(7)-N(2)-C(6)-C(5)	-72,0 (0,8)

La vue stéréoscopique (Fig. 3) décrit l'organisation cristalline. Les distances intermoléculaires les plus proches correspondent à des liaisons de type hydrogène et de van der Waals (Tableau 4).

En conclusion, cette étude a permis d'établir les caractéristiques géométriques d'un nouvel hétérocycle substitué la pyrrolothiéndiazépine dont diverses voies d'accès ont été décrites récemment par l'un d'entre nous (Rault, Cugnon de Sevrécourt & Robba, 1977a,b, 1979).

Tableau 4. Distances intermoléculaires les plus courtes (Å) et angles de liaison (°), accompagnés de leurs écarts types entre parenthèses

Code de symétrie

(i)	$1-x, 1-y, -z$	(iv)	$x, 1+y, z$
(ii)	$-x, 1-y, -z$	(v)	$-x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$
(iii)	$x, \frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}-z$		

(a) Des liaisons de type hydrogène

Distances

O(1)···H(N2 <sup>i</sup> )	1,89 (8)	O(2)···H(C11 <sup>ii</sup> )	2,32 (8)
O(1)···N(2 <sup>j</sup> )	2,873 (7)	O(2)···C(1 <sup>ii</sup> )	3,297 (8)

Angles

N(2)-H(N2)···O(1 <sup>i</sup> )	175 (7)	C(1)-H(1)···O(2 <sup>ii</sup> )	171 (6)
---------------------------------	---------	---------------------------------	---------

(b) Des liaisons de type van der Waals

O(2)···H'(C11 <sup>iii</sup> )	2,51 (8)	N(2)···H(N2 <sup>j</sup> )	2,87 (7)
C(7)···H(N2 <sup>j</sup> )	2,70 (8)	O(2)···S <sup>v</sup>	3,321 (4)
O(1)···H(C9 <sup>iv</sup> )	2,71 (8)		

Nos remerciements vont à M. Cugnon de Sevrécourt pour les discussions et l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail, ainsi qu'à N. Rodier qui a effectué les mesures des intensités.

#### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 274-285.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 72-98. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

LEIMGRUBER, W., STEFANOVIC, V., SCHENKER, F., KARR, A. & BERGER, J. (1965). *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5793–5795.  
 LEISEROWITZ, L. & NADER, F. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2719–2733.  
 RAULT, S., CUGNON DE SEVRICOURT, M. & ROBBA, M. (1977a). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **284**, 533–535.

RAULT, S., CUGNON DE SEVRICOURT, M. & ROBBA, M. (1977b). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **285**, 381–383.  
 RAULT, S., CUGNON DE SEVRICOURT, M. & ROBBA, M. (1979). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*. A paraître.  
 RAULT, S., CUGNON DE SEVRICOURT, M., ROBBA, M. & NGUYEN-HUY-DUNG (1979). *Tetrahedron Lett.* p. 643.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 1293–1295

## Spiro(2*H*-dibenzo[*f,h*]-3,4-dihydro-1,5-dioxacyclononene-3,1'-cyclopropane)

BY ISABELLA L. KARLE

Laboratory for the Structure of Matter, Naval Research Laboratory, Washington, DC 20375, USA

AND JACEK GROCHOWSKI\*

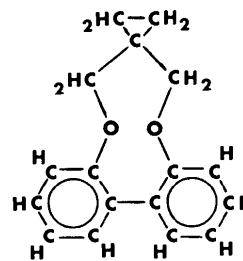
Department of Chemistry, Georgetown University, Washington, DC 20057, USA

(Received 12 December 1978; accepted 7 February 1979)

**Abstract.** C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 9.771$  (1),  $b = 20.381$  (6),  $c = 6.892$  (4) Å,  $\beta = 104.92$  (9)°,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.26$ ,  $D_m = 1.24$  (1) Mg m<sup>-3</sup>. The molecule is asymmetric with a torsion angle of 58° between the linked phenyl rings.

**Introduction.** The title compound (I) was prepared and crystallized by Smolinski & Jamrozik (1974). From systematic absences the space group was determined as  $P2_1/c$ . The cell parameters and their standard deviations were obtained from diffractometer angular settings of 15 centered reflections using Cu  $K\alpha$  radiation for five different crystal samples. The crystal used for data collection was rectangular, of dimensions 0.2 × 0.2 × 0.3 mm. Intensities were collected on an automated Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer with graphite-monochromatized Cu  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418$  Å) and 2494 symmetry-independent reflections ( $2\theta < 140^\circ$ ) were measured in the  $\theta$ – $2\theta$  mode. Lorentz and polarization corrections were made but no absorption corrections were applied [ $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 0.64$  mm<sup>-1</sup>]. The phase determination was carried out by the symbolic addition procedure (Karle & Karle, 1966). The structure shown in Fig. 1 was solved by recognizing a significant fragment of the molecule, which was shifted to the correct location by a translation function (Karle, 1972) and developed to the complete structure by using phases based on the fragment as a starting set of phases. The resulting  $E$  map showed all the O and C atoms except one cyclopropane C atom which was subsequently found in a difference map. Subsequently the

structure was easily solved by use of a theory that forms the basis for selecting triplets with essential certainty that their values would be equal to zero or  $\pi$  (Karle, 1979). The approximate coordinates of the C and O atoms were refined by a full-matrix least-squares procedure, with isotropic thermal parameters, followed by two cycles of anisotropic refinement. The difference map showed all the H atoms except one on C(17) for which coordinates were calculated for an ideal position. Refinement was continued on the positional parameters of all the atoms (including the H atoms), anisotropic thermal parameters for the C and O atoms and fixed isotropic thermal parameters for H atoms with  $B = 5.0$  Å<sup>2</sup>. Reflections 100,  $\bar{1}\bar{3}1$ , 002, 564 were omitted from the refinement because of larger than normal differences between the observed and calculated values. The differences in the first three reflections may have been due to extinction and the last one to some misprint. Final refinement for all the observed data resulted in agreement factors  $R(F) = 5.3\%$  and  $R(F^2) = 6.48\%$ . The  $R_w$  factor (weights based on counting statistics) was equal to 5.1%.



(I)

\* On leave from X-ray Laboratory, SLAFiBS, Jagiellonian University, 30-060 Kraków, Poland.