

- BACON, G. E., CURRY, N. A. & WILSON, S. A. (1964). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **279**, 98–110.
- BERKOVITCH-YELLIN, Z. & LEISEROWITZ, L. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* Submitted.
- BERNSTEIN, J. & LEISEROWITZ, L. (1972). *Isr. J. Chem.* **10**, 601–612.
- BROWN, C. J. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 442–445.
- CHAMPION, J. V. & MEETEN, G. H. (1968). *Trans. Faraday Soc.* **64**, 238–247.
- COHEN-ADDAD, C. & GRAND, A. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 186–192.
- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GUINIER, A. (1952). *X-ray Crystallographic Technology*, p. 253. London: Hilger & Watts.
- HAGLER, A. T., LEISEROWITZ, L. & TUVAL, M. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4600–4612.
- HARADA, Y. & IITAKA, Y. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1452–1459.
- HECHTFISCHER, S. VON, STEIGEMANN, W. & HOPPE, W. (1976). *Acta Cryst.* **B26**, 1713–1722.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, pp. 202–203. Birmingham: Kynoch Press.
- JENSEN, L. H. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 433–440.
- KATZOFF, S. (1934). *J. Chem. Phys.* **2**, 841–851.
- KITAIGORODSKII, A. I. (1973). *Molecular Crystals and Molecules*. New York: Academic Press.
- LAHAV, M., LAUB, F., GATI, E., LEISEROWITZ, L. & LUDMER, Z. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1620–1622.
- LARSEN, K. & VON SYDOW, E. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 1203–1207.
- LEISEROWITZ, L. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 775–802.
- LOMER, T. R. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 984–988.
- MALTA, V., CELOTTI, G., ZANNETTI, R. & MARTELLI, A. F. (1971). *J. Chem. Soc. B*, pp. 548–553.
- MASON, R. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 547–555.
- MATHISEN, H., NORMAN, N. & PEDERSEN, B. F. (1967). *Acta Chem. Scand.* **21**, 127–135.
- MOEWS, P. C. & KNOX, J. R. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6628–6633.
- MOORE, R. J., GIBBS, P. & EYRING, H. (1953). *J. Phys. Chem.* **57**, 172–178.
- MUMFORD, S. A. (1952). *J. Chem. Soc.* pp. 4897–4913.
- NARTON, A. H. (1968). *J. Chem. Phys.* **48**, 1630–1634.
- NORMAN, M. & MATHISEN, H. (1961a). *Acta Chem. Scand.* **15**, 1747–1754.
- NORMAN, M. & MATHISEN, H. (1961b). *Acta Chem. Scand.* **15**, 1755–1760.
- SEYER, W. F., PATTERSON, R. F. & KEAYS, J. L. (1944). *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 179–182.
- SKLAR, N., SENKO, M. E. & POST, B. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 716–720.
- TURNER, J. D. & LINGAFELTER, E. C. (1955a). *Acta Cryst.* **8**, 549–550.
- TURNER, J. D. & LINGAFELTER, E. C. (1955b). *Acta Cryst.* **8**, 551–557.
- VAND, V. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 797–798.
- WARSHEL, A. & KARPLUS, M. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5613–5625.
- WARSHEL, A. & LEVITT, M. (1974). *Quantum Chemistry Program Exchange* No. 247, Indiana Univ.
- WARSHEL, A. & LIFSON, S. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 582–594.
- WEINSTEIN, S., FEIBUSH, B. & GIL-AY, E. (1976). *J. Chromatogr.* **126**, 97–111.
- WEINSTEIN, S., LEISEROWITZ, L. & GIL-AY, E. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* In the press.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 1418–1424

**Structures de Trois Produits de la Réduction Electrolytique du Cation Dibenzyl-1,4 Phényl-6 Dihydro-2,3 Diazépinium-1,4: Les Isomères *méso* et Racémique de la Bi-7 : 7' (Dibenzyl-1,4 Phényl-6 Tétrahydro-1,2,3,4 Diazépine-1,4) et le Bis(dibenzyl-1,3 imidazolidinyl-2)-1,4 Diphényl-1,4 Butadiène-(1*Z*,3*E*)**

PAR MAURICE VAN MEERSSCHE, GABRIEL GERMAIN ET JEAN-PAUL DECLERCQ

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

(Reçu le 3 septembre 1979, accepté le 21 janvier 1980)

**Abstract**

The crystal structures of 7,7'-bi(1,4-dibenzyl-6-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-diazepine), *meso* (I) and racemic (II) isomers, and (1*Z*,3*E*)-1,4-bis(1,3-dibenzyl-

0567-7408/80/061418-07\$01.00

2-imidazolidinyl)-1,4-diphenylbutadiene (III) have been solved by direct methods (*MULTAN*) from diffractometer data. The crystals are monoclinic, space group *C2/c*, with  $a = 16.978$  (3),  $b = 11.413$  (3),  $c = 20.371$  (7) Å,  $\beta = 95.64$  (2)° and  $Z = 4$  for (I);

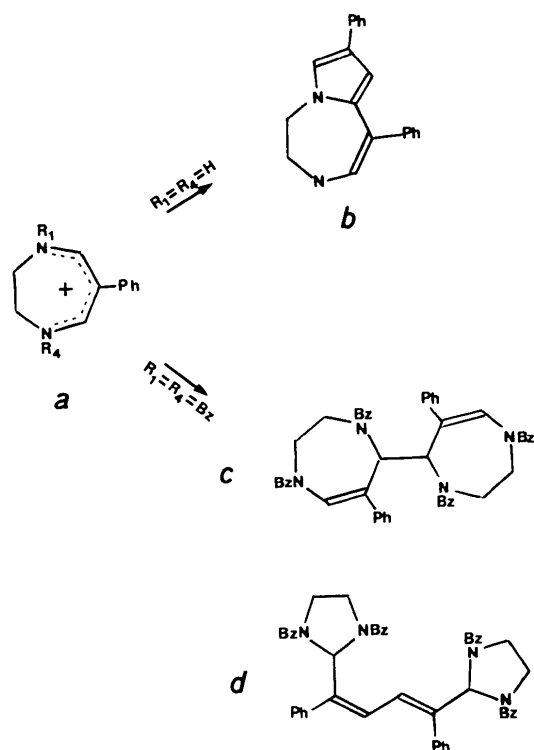
© 1980 International Union of Crystallography

triclinic, space group  $P\bar{1}$ , with  $a = 24.675$  (13),  $b = 9.435$  (3),  $c = 9.202$  (7) Å,  $\alpha = 69.84$  (4),  $\beta = 90.99$  (5),  $\gamma = 100.58$  (3)° and  $Z = 2$  for (II); and triclinic, space group  $P\bar{1}$ , with  $a = 17.138$  (6),  $b = 11.647$  (5),  $c = 10.703$  (3) Å,  $\alpha = 90.28$  (3),  $\beta = 102.17$  (2),  $\gamma = 96.75$  (3)° and  $Z = 2$  for (III). The present X-ray crystallographic investigations were performed in order to identify three products, all with formula  $C_{50}H_{50}N_4$ , of the electrolytic reduction of the title cation  $C_{25}H_{25}N_2^+$  and to describe their molecular structure.

### Introduction

La réduction électrolytique du cation dihydro-2,3 phényl-6 diazépinium-1,4 (*a*,  $R_1 = R_4 = H$ ) ou de ses dérivés *N*-monoalkylés (par exemple: *a*,  $R_1 = H$ ,  $R_2 = Me$ ) sur électrode de platine ou de mercure et en solution dans la diméthylformamide donne des produits surprenants: des pyrrolo-tétrahydrodiazépines (Lloyd, Vincent, Walton, Declercq, Germain & Van Meerssche, 1978). L'identification et la structure de l'une de celles-ci, à savoir la dihydro-4,5 diphényl-1,8 3*H*-pyrrolo[1,2-*d*][diazépine-1,4] (*b*) a fait l'objet d'une publication antérieure (Declercq, Germain & Van Meerssche, 1979).

Lorsque, par contre, les deux atomes d'hydrogène portés par les azotes du cation sont substitués, la réduction électrolytique ne peut plus suivre le même cours. Ainsi, dans le cas du cation dibenzylé (*a*,  $R_1 = R_4 = -CH_2-C_6H_5 = Bz$ ) trois produits de réduction ont pu être isolés et cristallisés (Lloyd, Vincent, Walton, Declercq, Germain & Van Meerssche, 1979) et c'est dans le but d'identifier ces substances avec certitude et de décrire la géométrie de leurs molécules que les analyses rapportées ici ont été entreprises. Il apparaît à la suite de notre étude que les trois produits sont: (I) l'isomère *méso* de *c*, (II) le racémate de *c*, (III) le dérivé du butadiène, *d*.



### Détermination des structures

Le Tableau 1 indique l'essentiel des informations relatives aux trois déterminations de structure. Les paramètres réticulaires ont été extraits des valeurs angulaires lues au diffractomètre lors du centrage d'une douzaine de réflexions. Les structures ont été résolues par la mise en oeuvre de la chaîne de programmes *MULTAN 77* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). L'affinement a été pratiqué par moindres carrés avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope dans l'approximation des blocs diagonaux, conformément au programme *XRAY 72* (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972). Des

Tableau 1. *Enregistrement du spectre et détermination de la structure*

Composé	(I)	(II)	(III)
Instrument	Diffractomètre quatre cercles Syntex P2 <sub>1</sub>		
Radiation	Mo K $\alpha$ ( $\lambda = 0,7107$ Å)	Mo K $\alpha$ ( $\lambda = 0,7107$ Å)	Cu K $\alpha$ ( $\lambda = 1,5418$ Å)
Monochromateur	Graphite		
Mode	Balayage $\omega$		
$2\theta_{\max}$ (°)	47	47	114
Nombre de réflexions indépendantes	mesurées	5835	5540
	observées	2931	3235
Critère de rejet	$I < 2,5\sigma(I)$		
Résolution de la structure	<i>MULTAN 77</i>		
Affinement	<i>XRAY 72</i>		
Observation des hydrogènes	50/50	50/50	—
R final	0,045	0,052	0,103

Tableau 2. Paramètres atomiques: coordonnées ( $\times 10^4$ ) et  $B_{eq}$  ( $\text{\AA}^2$ ) du bi-7:7' (dibenzyl-1,4 phényl-6 tétrahydro-1,2,3,4 diazépine-1,4), isomère méso

	x	y	z	$B_{eq}$
N(1)	6943 (2)	1915 (3)	-1464 (1)	3,6
C(2)	6521 (2)	3040 (3)	-1501 (2)	3,8
C(3)	6831 (2)	3877 (3)	-953 (2)	3,5
N(4)	6687 (1)	3583 (2)	-278 (1)	3,0
C(5)	7040 (2)	2480 (3)	-5 (1)	2,7
C(6)	6711 (2)	1350 (3)	-334 (2)	2,9
C(7)	6710 (2)	1133 (3)	-978 (2)	3,4
C(8)	5869 (2)	3712 (3)	-128 (2)	3,4
C(9)	5821 (2)	4180 (3)	565 (2)	3,3
C(10)	5231 (2)	3816 (3)	945 (2)	3,6
C(11)	5166 (2)	4293 (4)	1562 (2)	4,4
C(12)	5683 (2)	5142 (4)	1805 (2)	4,9
C(13)	6279 (2)	5517 (4)	1437 (2)	5,0
C(14)	6341 (2)	5038 (3)	817 (2)	4,4
C(15)	7008 (2)	1365 (4)	-2104 (2)	4,4
C(16)	7618 (2)	1957 (3)	-2489 (2)	3,9
C(17)	7602 (2)	1720 (4)	-3161 (2)	4,3
C(18)	8159 (3)	2216 (4)	-3529 (2)	4,9
C(19)	8727 (3)	2960 (4)	-3239 (2)	5,3
C(20)	8745 (2)	3189 (4)	-2570 (2)	5,3
C(21)	8197 (2)	2692 (4)	-2201 (2)	4,8
C(22)	6394 (2)	417 (3)	84 (2)	3,2
C(23)	5898 (2)	684 (3)	568 (2)	3,9
C(24)	5563 (2)	-192 (4)	924 (2)	4,6
C(25)	5727 (2)	-1356 (4)	810 (2)	4,8
C(26)	6227 (2)	-1641 (3)	341 (2)	4,7
C(27)	6560 (2)	-765 (3)	-20 (2)	3,7

synthèses de Fourier 'différence' ont permis de localiser tous les atomes d'hydrogène des composés (I) et (II). Les paramètres de tous ces atomes ont été introduits dans le processus d'affinement, en bloquant leurs constantes d'agitation thermique isotrope à la valeur uniforme de  $B = 4,4 \text{ \AA}^2$ . Quant au composé (III), une série de Fourier 'différence' fait apparaître la majorité des atomes d'hydrogène mais leurs positions étant fort imprécises, ils n'ont pas été introduits dans l'affinement.

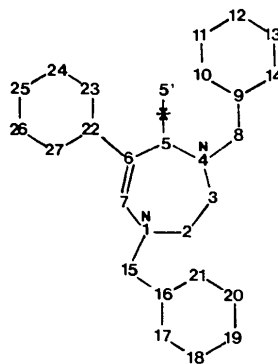


Fig. 1. Numérotation dans le fragment monomérique dibenzyl-1,4 phényl-6 tétrahydro-1,2,3,4 diazépine-1,4 des composés (I) et (II). Les seconds fragments des dimères portent les numéros indexés.

Tableau 3. Paramètres atomiques: coordonnées ( $\times 10^4$ ) et  $B_{eq}$  ( $\text{\AA}^2$ ) du bi-7:7' (dibenzyl-1,4 phényl-6 tétrahydro-1,2,3,4 diazépine-1,4), isomère racémique

	Moitié 1				$B_{eq}$	Moitié 2			
	x	y	z	$B_{eq}$		x	y	z	$B_{eq}$
N(1)	2143 (2)	-349 (4)	10224 (4)	3,7	2844 (1)	5430 (4)	4646 (4)	3,6	
C(2)	2394 (2)	122 (6)	11496 (5)	4,1	2712 (2)	6569 (5)	5283 (6)	4,1	
C(3)	2518 (2)	1862 (5)	11113 (5)	3,8	2703 (2)	6021 (5)	7057 (6)	3,7	
N(4)	2943 (1)	2772 (4)	9906 (4)	3,3	2260 (1)	4771 (4)	7914 (4)	3,4	
C(5)	2831 (2)	2724 (5)	8347 (5)	2,9	2280 (2)	3264 (5)	7789 (5)	3,0	
C(6)	2852 (2)	1181 (5)	8168 (5)	2,9	2170 (2)	3149 (5)	6187 (5)	3,2	
C(7)	2501 (2)	-117 (5)	8980 (5)	3,4	2431 (2)	4117 (5)	4855 (5)	3,3	
C(8)	3506 (2)	2486 (5)	10348 (6)	3,9	1708 (2)	5164 (6)	7669 (6)	4,4	
C(9)	3948 (2)	3868 (5)	9501 (5)	3,4	1306 (2)	4397 (5)	9072 (6)	4,2	
C(10)	4354 (2)	3771 (6)	8533 (6)	4,3	746 (2)	4029 (7)	8850 (7)	5,7	
C(11)	4769 (2)	5032 (6)	7850 (6)	5,2	366 (2)	3401 (8)	10128 (9)	7,1	
C(12)	4786 (2)	6364 (6)	8124 (7)	5,5	549 (3)	3140 (8)	11597 (8)	7,6	
C(13)	4378 (2)	6471 (6)	9051 (6)	5,0	1103 (3)	3504 (7)	11817 (7)	6,1	
C(14)	3960 (2)	5255 (6)	9742 (6)	4,4	1479 (2)	4134 (6)	10580 (6)	4,8	
C(15)	1776 (2)	-1866 (6)	10752 (6)	4,5	3100 (2)	6117 (6)	3074 (5)	4,2	
C(16)	1275 (2)	-1972 (6)	11740 (6)	4,3	3668 (2)	7092 (5)	2959 (5)	3,7	
C(17)	1101 (2)	-3278 (6)	13032 (7)	5,4	3823 (2)	8400 (6)	1655 (6)	4,5	
C(18)	621 (2)	-3446 (7)	13887 (7)	6,3	4352 (2)	9261 (6)	1459 (6)	4,9	
C(19)	314 (2)	-2316 (8)	13463 (8)	6,9	4732 (2)	8853 (6)	2566 (7)	4,9	
C(20)	495 (3)	-998 (8)	12220 (9)	7,2	4577 (2)	7577 (6)	3882 (6)	5,3	
C(21)	970 (2)	-819 (7)	11349 (7)	5,8	4050 (2)	6700 (6)	4076 (6)	4,4	
C(22)	3256 (2)	1090 (5)	7025 (5)	3,1	1766 (2)	1769 (5)	6146 (5)	3,4	
C(23)	3476 (2)	2348 (5)	5723 (5)	3,4	1260 (2)	1296 (6)	6982 (7)	4,1	
C(24)	3833 (2)	2213 (6)	4648 (6)	4,2	910 (2)	-53 (7)	7061 (8)	5,7	
C(25)	3984 (2)	833 (6)	4844 (6)	4,7	1047 (2)	-936 (6)	6269 (7)	5,8	
C(26)	3789 (2)	-414 (6)	6151 (6)	4,7	1542 (3)	-491 (7)	5418 (7)	6,2	
C(27)	3440 (2)	-284 (5)	7244 (5)	3,5	1905 (2)	835 (5)	5359 (5)	4,7	

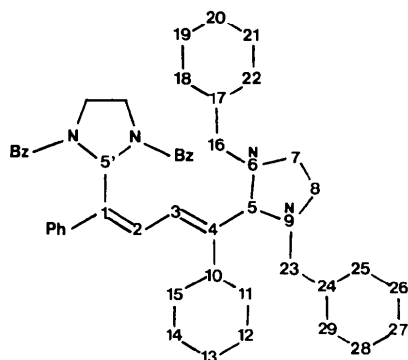


Fig. 2. Numérotation dans le composé (III). Les atomes des seconds groupements phényle et dibenzylimidazolidinyle portent les mêmes numéros que leurs homologues, mais indexés.

Les Tableaux 2, 3 et 4 présentent les paramètres atomiques finals dans les trois composés.\* Les schémas de numérotation sont indiqués aux Figs. 1 et 2.

### Discussion

(a) Structures des isomères *méso* (I) et *racémique* (II) de la bi-7:7' (dibenzyl-1,4 phényl-6 tétrahydro-1,2,3,4 diazépine-1,4)

Les Tableaux 5, 6 et 7 donnent respectivement les longueurs de liaison, les angles de valence et les angles de torsion, en les comparant dans les trois radicaux diazépinyll cristallographiquement indépendants, c'est-à-dire un seul pour l'isomère *méso* et deux pour le *racémique*. Dans ces trois tableaux, une dernière colonne porte les valeurs moyennes pondérées. Nous avons toutefois écarté de ces tableaux les caractéristiques géométriques des cycles phényle. Ceux-ci sont tous plans aux erreurs d'expérience près. Les longueurs des liaisons C-C de ces cycles présentent des distributions normales autour des valeurs moyennes de 1,392, 1,385 et 1,379 Å selon qu'il s'agit de liaisons C-C<sub>o</sub>, C<sub>o</sub>-C<sub>m</sub> ou C<sub>m</sub>-C<sub>p</sub>, C<sub>o</sub>, C<sub>m</sub> et C<sub>p</sub> désignant les atomes de carbone en positions *ortho*, *méta* et *para* relativement à C qui est l'atome liant le groupement phényle au reste de la molécule. Les écarts-type de ces distributions sont de l'ordre de 0,006 Å. La décroissance apparente des longueurs C-C, à mesure que l'on s'écarte du centre des molécules vers leur périphérie, est certainement à attribuer aux mouvements de libration: on calcule des  $\langle B_{eq} \rangle$  de 3,6, 4,4, 5,4 et 5,6 Å<sup>2</sup>

Tableau 4. Paramètres atomiques: coordonnées ( $\times 10^4$ ) et  $B_{eq}$  (Å<sup>2</sup>) du bis(dibenzyl-1,3 imidazolidinyl-2)-1,4 diphenyl-1,4 butadiène-(1Z,3E)

	x	y	z	$B_{eq}$
C(1)	2398 (4)	968 (5)	1474 (6)	3,7
C(2)	2336 (4)	2071 (5)	1735 (7)	4,3
C(3)	2788 (4)	3067 (6)	1250 (7)	4,5
C(4)	2711 (4)	4190 (6)	1471 (7)	4,5
C(5)	3197 (5)	5089 (6)	865 (8)	5,0
N(6)	2703 (4)	5971 (5)	268 (6)	5,1
C(7)	3268 (6)	7027 (7)	185 (9)	7,1
C(8)	4057 (6)	6812 (8)	1068 (11)	8,3
N(9)	3839 (4)	5779 (5)	1785 (6)	5,2
C(10)	2182 (4)	4566 (5)	2291 (7)	4,7
C(11)	1353 (5)	4443 (7)	1865 (9)	6,4
C(12)	850 (5)	4776 (8)	2623 (10)	6,9
C(13)	1204 (6)	5218 (7)	3888 (10)	7,6
C(14)	2024 (6)	5304 (8)	4308 (9)	7,2
C(15)	2509 (5)	5007 (7)	3531 (8)	5,8
C(16)	2187 (6)	5568 (7)	-954 (8)	6,3
C(17)	1603 (5)	6432 (7)	-1451 (7)	5,4
C(18)	1458 (6)	6689 (8)	-2727 (9)	7,0
C(19)	902 (6)	7453 (8)	-3213 (9)	7,3
C(20)	501 (6)	7962 (8)	-2392 (9)	7,1
C(21)	654 (5)	7738 (8)	-1115 (9)	6,8
C(22)	1216 (5)	6941 (7)	-624 (8)	6,3
C(23)	4532 (5)	5147 (7)	2181 (9)	6,5
C(24)	5221 (5)	5860 (7)	3098 (9)	6,0
C(25)	5093 (6)	6394 (8)	4159 (10)	7,6
C(26)	5745 (7)	7089 (10)	4994 (11)	9,5
C(27)	6518 (7)	7214 (10)	4686 (11)	9,2
C(28)	6619 (6)	6685 (12)	3640 (12)	10,1
C(29)	5970 (6)	5989 (9)	2816 (11)	8,1
C(5')	2959 (4)	589 (6)	666 (7)	4,4
N(6')	2778 (3)	1024 (5)	-612 (6)	4,4
C(7')	3488 (6)	883 (10)	-1136 (9)	7,8
C(8')	4159 (6)	947 (11)	-48 (10)	9,0
N(9')	3810 (3)	1037 (5)	1122 (6)	4,6
C(10')	1856 (4)	44 (6)	1902 (7)	4,6
C(11')	2158 (5)	-958 (6)	2446 (8)	5,8
C(12')	1612 (6)	-1858 (8)	2822 (9)	7,2
C(13')	800 (6)	-1719 (9)	2667 (10)	8,1
C(14')	507 (6)	-713 (8)	2115 (10)	7,3
C(15')	1037 (5)	139 (6)	1739 (8)	5,3
C(16')	2016 (5)	437 (7)	-1402 (8)	6,3
C(17')	1724 (5)	1121 (7)	-2549 (8)	5,6
C(18')	1635 (6)	652 (9)	-3772 (9)	8,0
C(19')	1342 (7)	1272 (10)	-4828 (10)	9,3
C(20')	1147 (7)	2398 (11)	-4619 (12)	11,0
C(21')	1240 (6)	2875 (10)	-3449 (11)	8,9
C(22')	1534 (5)	2211 (8)	-2379 (9)	6,7
C(23')	4183 (5)	390 (7)	2221 (9)	6,2
C(24')	5046 (5)	899 (7)	2806 (8)	5,8
C(25')	5313 (5)	2055 (8)	2647 (10)	7,2
C(26')	6110 (7)	2502 (10)	3322 (11)	9,2
C(27')	6599 (6)	1781 (11)	4115 (12)	9,4
C(28')	6318 (6)	648 (9)	4220 (9)	7,8
C(29')	5518 (5)	191 (8)	3581 (8)	6,0

\* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et, pour les composés (I) et (II), des coordonnées des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35112: 67 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.

respectivement pour C, C<sub>o</sub>, C<sub>m</sub> et C<sub>p</sub>. Quant aux angles endocycliques ils ne manifestent par rapport à 120° que des écarts dont la moyenne des valeurs absolues est de 0,6° si l'on excepte de ce calcul les angles C<sub>o</sub>-C-C<sub>o</sub> qui sont tous significativement inférieurs à 120°, avec pour valeur moyenne 118,2°.

Tableau 5. Principales distances interatomiques (Å) dans les composés (I) et (II)

	(II) (racémique)		Moyenne <σ> = 0,003	
	(I) (méso)	Moitié 1		Moitié 2
N(1)—C(2)	1,469 (5)	1,478 (6)	1,474 (7)	1,472
N(1)—C(7)	1,417 (4)	1,390 (6)	1,410 (6)	1,408
C(2)—C(3)	1,523 (5)	1,528 (8)	1,532 (7)	1,526
C(3)—N(4)	1,460 (4)	1,457 (6)	1,457 (6)	1,458
N(4)—C(5)	1,480 (4)	1,470 (6)	1,476 (6)	1,476
C(5)—C(6)	1,534 (4)	1,531 (7)	1,531 (6)	1,532
C(6)—C(7)	1,337 (5)	1,345 (7)	1,338 (7)	1,339
N(1)—C(15)	1,461 (4)	1,472 (7)	1,465 (6)	1,464
C(15)—C(16)	1,518 (5)	1,514 (7)	1,511 (7)	1,515
N(4)—C(8)	1,459 (4)	1,485 (6)	1,469 (7)	1,468
C(8)—C(9)	1,519 (5)	1,518 (7)	1,521 (7)	1,519
C(6)—C(22)	1,495 (5)	1,495 (6)	1,498 (7)	1,495
C(5)—C(5')	1,561 (5)	1,557 (6)		1,559

Tableau 6. Principaux angles de valence (°) dans les composés (I) et (II)

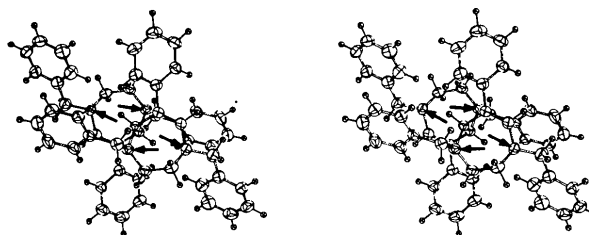
	(II) (racémique)		Moyenne	
	(I) (méso)	Moitié 1		Moitié 2
C(2)—N(1)—C(7)	114,8	115,5	116,5	115,4
N(1)—C(2)—C(3)	112,3	113,5	113,2	112,8
C(2)—C(3)—N(4)	117,9	117,7	117,8	117,8
C(3)—N(4)—C(5)	116,8	115,8	115,2	116,1
N(4)—C(5)—C(6)	115,7	114,6	115,4	115,1
C(5)—C(6)—C(7)	123,4	121,8	125,3	123,5
N(1)—C(7)—C(6)	126,6	127,8	127,4	127,1
C(2)—N(1)—C(15)	114,1	114,0	113,5	113,9
C(7)—N(1)—C(15)	113,8	113,8	113,6	113,7
C(3)—N(4)—C(8)	115,2	113,1	113,7	114,3
C(5)—N(4)—C(8)	111,5	111,3	112,6	111,7
C(4)—C(5)—C(5')	110,4	111,1	112,0	111,0
C(6)—C(5)—C(5')	110,6	111,4	109,5	110,5
C(5)—C(6)—C(22)	119,1	120,3	116,4	118,7
C(7)—C(6)—C(22)	117,5	117,9	118,2	117,8
N(4)—C(8)—C(9)	111,6	111,7	114,5	112,3
N(1)—C(15)—C(16)	112,7	114,4	114,4	113,6
σ	0,3	0,4	0,4	0,2

Les tableaux comparatifs font apparaître une grande similitude de géométrie pour les trois fragments diazépinyli. Ceci n'a rien de très étonnant en ce qui concerne les longueurs de liaison et les angles de valence et justifie le calcul de valeurs moyennes mais il est plus remarquable que les conformations soient très semblables dans les cycles à sept chaînons, comme le montrent les angles de torsion du Tableau 7. Ces cycles adoptent une conformation chaise avec un plan de symétrie approximatif passant par C(3) et par le milieu de la double liaison C(6)=C(7). Le paramètre d'asymétrie  $\Delta C_m(3)$  (selon Duax, Weeks & Rohrer, 1976) vaut 7,8, 7,9 et 2,4° respectivement dans les cycles du *méso* et du racémique (1ère et 2e moitié).

On notera enfin la grande similitude de disposition des substituants des noyaux diazépine dans les trois

Tableau 7. Angles de torsion (°) dans les composés (I) et (II) (tous les écarts-type sont inférieurs à 1°)

	(II) (racémique)		
	(I) (méso)	Moitié 1	Moitié 2
C(7)—N(1)—C(2)—C(3)	78	75	72
N(1)—C(2)—C(3)—N(4)	-68	-67	-69
C(2)—C(3)—N(4)—C(5)	62	63	68
C(3)—N(4)—C(5)—C(6)	-66	-68	-68
N(4)—C(5)—C(6)—C(7)	57	62	52
C(5)—C(6)—C(7)—N(1)	-6	-11	-1
C(6)—C(7)—N(1)—C(2)	-56	-51	-53
C(2)—N(1)—C(15)—C(16)	75	63	66
C(7)—N(1)—C(15)—C(16)	-151	-162	-158
N(1)—C(15)—C(16)—C(17)	-164	-139	-144
C(3)—N(4)—C(8)—C(9)	-142	-153	-147
C(5)—N(4)—C(8)—C(9)	81	74	80
N(4)—C(8)—C(9)—C(10)	-145	-120	-148
C(5)—C(6)—C(22)—C(23)	45	-24	47
C(7)—C(6)—C(22)—C(23)	-137	153	-138
N(4)—C(5)—C(5')—C(6')	51		-178
N(4)—C(5)—C(5')—N(4')	180		53
C(6)—C(5)—C(5')—N(4')	-51		-178
C(6)—C(5)—C(5')—C(6')	180		-49

Fig. 3. Vue stéréoscopique du composé (I): bi-7:7' (dibenzyl-1,4 phényl-6 tétrahydro-1,2,3,4 diazépinc-1,4) isomère *méso*. Les flèches indiquent les atomes d'azote.

fragments. Seul le phényle de la première moitié du racémique prend une orientation différente de celle qu'il adopte dans la seconde moitié. Sans cette différence, le racémique posséderait une symétrie de rotation binaire approximative.

Les Figs. 3 et 4 montrent des vues stéréoscopiques des deux isomères.

(b) Structure du bis(dibenzyl-1,3 imidazolidinyl-2)-1,4 diphényl-1,4 butadiène-(1Z, 3E)

Les Tableaux 8, 9 et 10 donnent les valeurs les plus importantes des longueurs de liaison, angles de valence et angles de torsion. Celles-ci ne sont pas détaillées pour les groupements phényle qui apparaissent comme plans aux erreurs d'expérience près et présentent des longueurs C—C dont la valeur moyenne est de 1,396 Å ( $\sigma$  de la distribution autour de la moyenne: 0,02 Å) et des angles  $\alpha(C-C-C)$  tels que  $\langle |120 - \alpha| \rangle = 0,9^\circ$  ( $\sigma$  de la distribution autour de  $120^\circ$ :  $1,0^\circ$ ).

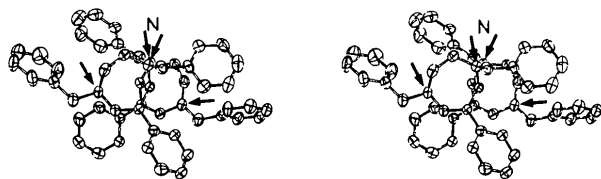


Fig. 4. Vue stéréoscopique du composé (II): bi-7:7' (dibenzyl-1,4 phényl-6 tétrahydro-1,2,3,4 diazépine-1,4) isomère racémique. Les flèches indiquent les atomes d'azote.

Tableau 8. Principales distances interatomiques (Å) dans le composé (III)

C(2)–C(3)	1,475 (10)	C(1)–C(2)	1,334 (10)
C(3)–C(4)	1,354 (10)	C(1)–C(5')	1,521 (10)
C(4)–C(5)	1,497 (10)	C(1)–C(10')	1,477 (10)
C(4)–C(10)	1,487 (11)	C(5')–N(6')	1,446 (9)
C(5)–N(6)	1,471 (10)	C(5')–N(9')	1,468 (9)
C(5)–N(9)	1,468 (10)	N(6')–C(7')	1,467 (12)
N(6)–C(7)	1,489 (11)	N(6')–C(16')	1,486 (11)
N(6)–C(16)	1,457 (11)	C(7')–C(8')	1,448 (14)
C(7)–C(8)	1,526 (15)	C(8')–N(9')	1,505 (12)
C(8)–N(9)	1,483 (11)	N(9')–C(23')	1,471 (11)
N(9)–C(23)	1,460 (11)	C(16')–C(17')	1,496 (12)
C(16)–C(17)	1,522 (12)	C(23')–C(24')	1,527 (12)
C(23)–C(24)	1,523 (13)		

Tableau 9. Principaux angles de valence (°) dans le composé (III)

C(2)–C(3)–C(4)	124,9 (7)	C(1)–C(2)–C(3)	124,2 (6)
C(3)–C(4)–C(5)	117,6 (7)	C(2)–C(1)–C(5')	123,9 (6)
C(3)–C(4)–C(10)	123,4 (7)	C(2)–C(1)–C(10')	119,4 (6)
C(5)–C(4)–C(10)	118,9 (6)	C(5')–C(1)–C(10')	116,6 (6)
C(4)–C(5)–N(6)	111,1 (6)	C(1)–C(5')–N(6')	111,5 (6)
C(4)–C(5)–N(9)	113,6 (6)	C(1)–C(5')–N(9')	114,8 (6)
N(6)–C(5)–N(9)	102,5 (6)	N(6')–C(5')–N(9')	102,8 (5)
C(5)–N(6)–C(7)	106,6 (6)	C(5')–N(6')–C(7')	104,8 (6)
C(5)–N(6)–C(16)	112,3 (6)	C(5')–N(6')–C(16')	112,9 (6)
C(7)–N(6)–C(16)	113,9 (6)	C(7')–N(6')–C(16')	113,6 (6)
N(6)–C(7)–C(8)	104,7 (7)	N(6')–C(7')–C(8')	106,0 (8)
C(7)–C(8)–N(9)	104,4 (8)	C(7')–C(8')–N(9')	106,3 (9)
C(5)–N(9)–C(8)	104,0 (6)	C(5')–N(9')–C(8')	103,5 (6)
C(5)–N(9)–C(23)	111,2 (6)	C(5')–N(9')–C(23')	111,0 (6)
C(8)–N(9)–C(23)	110,2 (7)	C(8')–N(9')–C(23')	115,0 (7)
C(4)–C(10)–C(11)	120,9 (7)	C(1)–C(10')–C(11')	120,3 (7)
N(6)–C(16)–C(17)	110,8 (7)	N(6')–C(16')–C(17')	111,1 (7)
C(16)–C(17)–C(18)	119,5 (8)	C(16')–C(17')–C(18')	120,5 (8)
N(9)–C(23)–C(24)	112,3 (7)	N(9')–C(23')–C(24')	112,8 (7)
C(23)–C(24)–C(25)	120,8 (8)	C(23')–C(24')–C(25')	120,8 (8)

La configuration observée est celle d'un isomère géométrique non symétrique présentant la succession *Z-E* le long de la chaîne butadiénique. Celle-ci est quasi-plane de C(5) à C(5') et montre des dimensions semblables [C–C = 1,475 (10), <C=C> = 1,344 (10) Å; C–C=C = 124,5 (6)°] à celles observées sur le butadiène même, soit 1,483 (10), 1,337 (5) Å et 122,4 (7)° par diffraction d'électrons (Almenningen, Bastiansen & Trætterberg, 1958) et 1,480, 1,339 Å et 123° par spectroscopie Raman (Stoicheff, 1959).

Tableau 10. Angles de torsion (°) dans le composé (III) ( $\sigma \leq 1^\circ$ )

C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	178	C(5')–C(1)–C(2)–C(3)	2
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	-178	C(10')–C(1)–C(2)–C(3)	-174
C(2)–C(3)–C(4)–C(10)	3	C(2)–C(1)–C(5')–N(6')	-60
C(3)–C(4)–C(5)–N(6)	134	C(2)–C(1)–C(5')–N(9')	56
C(3)–C(4)–C(5)–N(9)	-111	C(10')–C(1)–C(5')–N(6')	115
C(10)–C(4)–C(5)–N(6)	-47	C(10')–C(1)–C(5')–N(9')	-128
C(10)–C(4)–C(5)–N(9)	68	C(2)–C(1)–C(10')–C(11')	-137
C(3)–C(4)–C(10)–C(11)	-74	C(1)–C(5')–N(6')–C(7')	164
C(4)–C(5)–N(6)–C(7)	157	C(1)–C(5')–N(6')–C(16')	-72
C(4)–C(5)–N(6)–C(16)	-77	N(9')–C(5')–N(6')–C(7')	41
N(9)–C(5)–N(6)–C(7)	35	N(9')–C(5')–N(6')–C(16')	165
N(9)–C(5)–N(6)–C(16)	161	C(1)–C(5')–N(9')–C(8')	-159
C(4)–C(5)–N(9)–C(8)	-163	C(1)–C(5')–N(9')–C(23')	78
C(4)–C(5)–N(9)–C(23)	79	N(6')–C(5')–N(9')–C(8')	-37
N(6)–C(5)–N(9)–C(8)	-43	N(6')–C(5')–N(9')–C(23')	-161
N(6)–C(5)–N(9)–C(23)	-161	C(5')–N(6')–C(7')–C(8')	-28
C(5)–N(6)–C(7)–C(8)	-15	C(5')–N(6')–C(7')–C(8')	-152
C(16)–N(6)–C(7)–C(8)	-139	C(5')–N(6')–C(16')–C(17')	163
C(5)–N(6)–C(16)–C(17)	172	C(7')–N(6')–C(16')–C(17')	-78
C(7)–N(6)–C(16)–C(17)	-67	N(6')–C(7')–C(8')–N(9')	4
N(6)–C(7)–C(8)–N(9)	-11	C(7')–C(8')–N(9')–C(5')	20
C(7)–C(8)–N(9)–C(5)	33	C(7')–C(8')–N(9')–C(23')	142
C(7)–C(8)–N(9)–C(23)	153	C(5')–N(9')–C(23')–C(24')	-174
C(5)–N(9)–C(23)–C(24)	178	C(8')–N(9')–C(23')–C(24')	68
C(8)–N(9)–C(23)–C(24)	63	N(6')–C(16')–C(17')–C(18')	119
N(6)–C(16)–C(17)–C(18)	138	N(9')–C(23')–C(24')–C(25')	23
N(9)–C(23)–C(24)–C(25)	51		

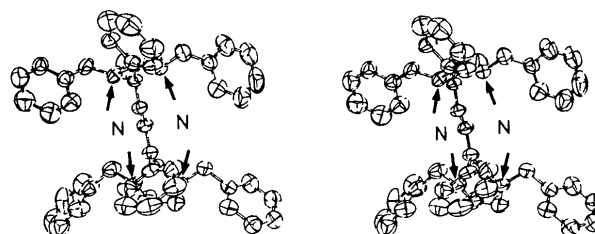


Fig. 5. Vue stéréoscopique du composé (III): bis(dibenzyl-1,3 imidazolidinyl-2)-1,4 diphenyl-1,4 butadiène-1Z,3E. Les flèches indiquent les atomes d'azote.

Les deux cycles de l'imidazolidine sont dans des conformations différentes. Le premier [C(5) à C(9)] adopte une conformation croisée avec un axe binaire approximatif passant par C(7) et le milieu de C(5)–C(9); le paramètre d'asymétrie  $\Delta C_2(7)$  vaut 3,5°. Le second cycle [C(5') à C(9')] est une enveloppe dont le plan de symétrie, approximatif lui aussi, passe par C(5') et le milieu de la liaison C(7')–C(8'),  $\Delta C_m(5') = 6,9^\circ$ . Ces deux cycles se disposent de manière à placer les hydrogènes portés par C(5) et C(5') dans le plan de la chaîne butadiénique mais H(C5) éclipse la double liaison C(3)=C(4) tandis que H(C5') éclipse la liaison C(1)–C(10') entre la chaîne et un groupement phényle. La Fig. 5 donne une représentation stéréoscopique de la molécule.

Les auteurs remercient le Professeur D. Lloyd et le Dr D. Walton de les avoir intéressés à ce problème et de leur avoir fourni les cristaux. JPD marque sa

gratitude envers le Fonds National de la Recherche Scientifique pour le mandat dont il bénéficie. Le diffractomètre a été acquis grâce à une subvention du Fonds de la Recherche Fondamentale Collective.

### Références

ALMENNINGEN, A., BASTIANSEN, O. & TRÆTTERBERG, M. (1958). *Acta Chem. Scand.* **12**, 1221.  
DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G. & VAN MEERSSCHE, M. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1175–1178.  
DUAX, W. L., WEEKS, C. M. & ROHRER, D. C. (1976). *Stereochemistry*, Tome 9, édité par N. L. ALLINGER et E. L. ELIEL. New York: John Wiley.

LLOYD, D., VINCENT, C. A., WALTON, D. J., DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G. & VAN MEERSSCHE, M. (1978). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* p. 499.  
LLOYD, D., VINCENT, C. A., WALTON, D. J., DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G. & VAN MEERSSCHE, M. (1979). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **88**, 113–114.  
MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN 77: a System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.  
STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system. Tech. Rep. TR-192, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.  
STOICHEFF, B. P. (1959). *Advances in Spectroscopy*, édité par H. W. THOMPSON, p. 148. New York: Interscience.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 1424–1430

## The Neutron Crystal Structure of 9-Methyladenine at 126 K

BY R. K. McMULLAN

*Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, Long Island, New York 11973, USA*

P. BENCI

*Chemistry Department, Carnegie–Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania 15213, USA*

AND B. M. CRAVEN

*Crystallography Department, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania 15260, USA*

(Received 17 September 1979; accepted 10 January 1980)

### Abstract

At 126 K, 9-methyladenine (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>) is monoclinic, space group *P*2<sub>1</sub>/*c*, with *a* = 7.506 (1), *b* = 12.285 (2), *c* = 8.483 (1) Å, β = 122.83 (1)°, and four molecules per unit cell. The structure has been refined using 2983 reflections with a measured neutron wavelength of 0.9085 Å (sin θ/λ ≤ 0.87 Å<sup>-1</sup>), and 373 reflections at a wavelength of 1.0474 Å (sin θ/λ ≤ 0.75 Å<sup>-1</sup>). The latter consist mainly of 2*h*,2*k*,2*l* reflections which were remeasured when it was found that the shorter wavelength was contaminated with 2λ neutrons produced by double Bragg diffraction at the Be monochromating crystal. The final *R*(*F*<sup>2</sup>) value was 0.049. Bond lengths and angles have e.s.d.'s of 0.001 Å, 0.08° for non-hydrogen atoms, otherwise 0.003 Å, 0.2°. Values are in general agreement with those of the previously reported room-temperature X-ray refinement. The hydrogen bonding of the amino group appears to cause displacement of the H atoms from the

molecular plane. The largest thermal motion in the structure involves the methyl H atoms which are librating about the N(9)–CH<sub>3</sub> bond with r.m.s. amplitudes 0.28, 0.29, 0.30 Å. There is a short intermolecular distance of 2.52 Å between a methyl H atom and N(3).

### Introduction

The crystal structure of 9-methyladenine was first determined by Stewart & Jensen (1964) and recently refined by Kistenmacher & Rossi (1977) using more extensive room-temperature X-ray data (Mo *K*α, sin θ/λ ≤ 0.70 Å<sup>-1</sup>). A neutron structure has also been determined for the complex of 9-methyladenine with 1-methylthymine at room temperature (Frey, Koetzle, Lehmann & Hamilton, 1973). The present low-temperature neutron study was carried out as part of a study of the electronic charge density in the crystal