

Tableau 6. Principaux contacts intermoléculaires

Code de symétrie: (i)  $x, y, z$ ; (ii)  $1 + x, y, z$ ; (iii)  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z$ ; (iv)  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z$ .

## Liaisons hydrogène

Cl(24 <sup>l</sup> )...N(11 <sup>ll</sup> )	3,161 (9) Å	Cl(24 <sup>l</sup> )...H(110 <sup>ll</sup> )	2,2 (1) Å
		Cl(24 <sup>l</sup> )...H(110 <sup>ll</sup> )—N(11 <sup>ll</sup> )	166 (9)°
Cl(24 <sup>l</sup> )...N(11 <sup>lll</sup> )	3,208 (9) Å	Cl(24 <sup>l</sup> )...H(111 <sup>lll</sup> )	2,4 (1) Å
		Cl(24 <sup>l</sup> )...H(111 <sup>lll</sup> )—N(11 <sup>lll</sup> )	157 (9)°

## Contacts de van der Waals (Å)

O(15 <sup>l</sup> )...C(9 <sup>lv</sup> )	3,26 (1)	C(21 <sup>l</sup> )...C(3 <sup>lv</sup> )	3,50 (2)
O(15 <sup>l</sup> )...C(10 <sup>lv</sup> )	3,20 (2)	C(17 <sup>l</sup> )...C(10 <sup>lll</sup> )	3,50 (2)

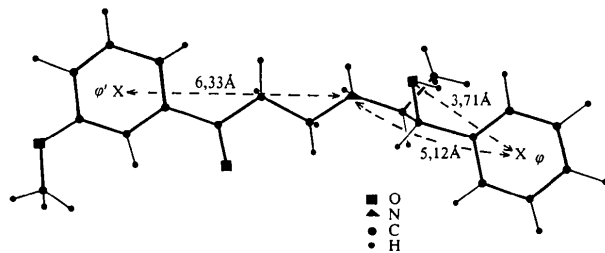


Fig. 2. Projection de la molécule d'oxyfedrine suivant l'axe Ox.

mation  $B$  des PEA:  $\tau_1 = 60^\circ$ ;  $\tau_2 = 180^\circ$ . Les pôles actifs, des drogues du type PEA sont  $\phi$ , le centre du cycle benzénique, l'hydroxyle OH et l'azote protoné  $N^+$ . Les distances de l'hydroxyle et de l'azote protoné au plan moyen  $A$  [ $C(1) \rightarrow C(6)$ ] sont respectivement: 0,353 (8) et  $-1,506$  (9) Å. Quant aux distances  $O(8)-\phi$  et  $N^+(11)-\phi$  elles ont pour valeur 3,71 (1) et 5,12 (1) Å; elles sont en bon accord avec les valeurs trouvées par Léger (1979) dans un certain nombre de drogues  $\beta$ -adrénergiques.

En considérant que la partie méthoxy-propionphénone de la molécule est responsable de l'affinité sur

les récepteurs  $\alpha$ , il était intéressant de calculer les distances de  $N^+(11)$  à  $\phi'$ , le centre du cycle benzénique  $B$  [ $C(16) \rightarrow C(21)$ ] ainsi que la distance de  $N^+(11)$  à ce même plan: 6,33 (1) et 0,083 (9) Å respectivement. Ces valeurs s'écartent notablement des valeurs proposées par Pullman, Coubeils, Courriere & Gervois (1972) pour les amines  $\alpha$ -sympathomimétiques 5,1–5,2 Å et 1,2–1,4 Å, sur la base de calculs de chimie quantique (Fig. 2).

La cohésion cristalline est assurée par des liaisons hydrogène dans lesquelles est engagé l'ion  $Cl^-$  et par des contacts de van der Waals (Tableau 6).

Nous remercions les Laboratoires Chemiewert Homburg (RDA) qui nous ont fourni un échantillon de la substance étudiée.

## Références

- CARPY, A. (1979). Poster Communication, Fifth Eur. Crystallogr. Meet., Copenhagen.
- Enraf-Nonius Structure Determination Package (1978). *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTJOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64–71. Delft Univ. Press.
- GADRET, M., LÉGER, J. M., CARPY, A. & BERTHOD, M. (1978). *Eur. J. Med. Chem.* **13**, 367–372.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
- LÉGER, J. M. (1979). Thèse Doctorat ès Sciences Physiques, Univ. de Bordeaux I.
- LÉGER, J. M., GADRET, M. & CARPY, A. (1980). *Mol. Pharmacol.* **17**, 339–343.
- PULLMAN, B., COUBEILS, J.-L., COURRIERE, P. & GERVOIS, J.-P. (1972). *J. Med. Chem.* **15**, 17–23.
- YATES-AGGERBECK, M. (1978). Thèse Doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, Univ. de Paris VI.

*Acta Cryst.* (1981). **B37**, 751–754

## Picrate de DL-tert-Butylamino-1 (Chloro-2 méthyl-5 phénoxy)-3 Propanol-2 (Picrate de Bupranolol)

PAR JEAN-PIERRE DUBOST, JEAN-MICHEL LÉGER, DANIEL HICKEL ET JEAN-CLAUDE COLLETER

Laboratoire de Chimie Analytique, ERA n° 890, CNRS, UER des Sciences Pharmaceutiques, Université de Bordeaux II, 91 rue Leyteire, 33000 Bordeaux, France

(Reçu le 1 juin 1980, accepté le 7 novembre 1980)

**Abstract.**  $C_{14}H_{23}ClNO_7 \cdot C_6H_2N_3O_7^-$ ,  $M_r = 500,90$ , monoclinic,  $C2/c$ ,  $a = 21,034$  (1),  $b = 12,357$  (1),  $c = 18,079$  (1) Å,  $\beta = 91,47$  (1)°,  $Z = 8$ ,  $D_x = 1,42$  Mg  $m^{-3}$ . The structure was refined to  $R = 0,067$  for 2684 observed reflections and has been compared to that of bupranolol hydrochloride.

**Introduction.** Des études faites au laboratoire nous ayant montré que les paires d'ions formées entre le bupranolol et les ions picrates sont extractibles par le chloroforme (Dubost, 1978), alors que celles formées avec les ions chlorures ne le sont pas, il nous a paru intéressant d'étudier la structure du picrate de bu-

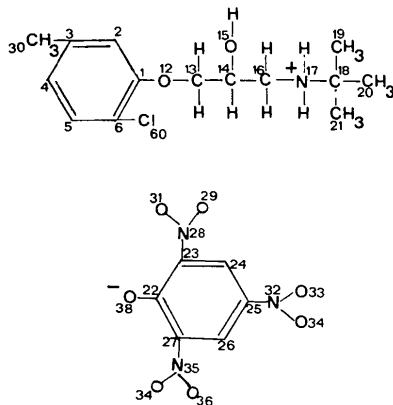


Fig. 1. Numérotation atomique. La numérotation des hydrogènes est telle que H(mn) est le nième H porté par X(m) (X = C, O ou N).

Tableau 1. Conditions de mesures

Dimensions du cristal: 0,3 × 0,25 × 0,10 mm  
 Température: 293 K  
 Radiation: Cu K $\alpha$ ;  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$   
 Monochromateur: cristal de graphite  
 Limites en  $\theta$ : 1 à 60°  
 Paramètres de mesure d'intensité (Enraf-Nonius):  $\sigma_{\text{pré}} = 0,7$   
 $\sigma = 0,01$ ; vitesse de balayage initial: 20° min<sup>-1</sup>;  $T_{\text{max}} = 90 \text{ s}$   
 Angle de prélèvement: 4°\*

	Contrôle d'intensité	Contrôle d'orientation
Réflexions de référence	401 101	800 0, 12, 0 0, 0, 16
	5400 s	100 réflexions

\* Valeur déterminée expérimentalement.

Tableau 2. Conditions d'affinement

Affinement avec schéma de pondération suivant  
 $w = 1 \text{ si } |F_o| < P, w = P_2/F_o \text{ si } |F_o| > P, P = F_o^2(\text{max.})/10$   
 Affinement avec agitation thermique isotrope sur les atomes C, N, Cl, O, après cinq cycles:  $R = 0,12$   
 Affinement avec agitation thermique anisotrope sur ces mêmes atomes, après trois cycles:  $R = 0,08$   
 Localisation de tous les atomes d'hydrogène par fonction différence de Cochran  
 Affinement avec agitation thermique anisotrope sur les atomes C, N, Cl, O et isotrope sur les atomes, H, après trois cycles:  
 $R = 0,067$

$$R = \frac{\sum (k|F_o| - |F_c|)}{\sum k|F_o|}$$

pranolol (Fig. 1) et de la comparer à celle du chlorhydrate (Léger, 1979). Par un mélange de deux solutions éthanoliques saturées à chaud l'une du bupranolol base l'autre d'acide picrique on obtient un précipité qui recristallisé dans l'éthanol donne des cristaux jaunes. 3485 réflexions indépendantes ont été mesurées sur un diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4

Tableau 3. Coordonnées des atomes

Les coordonnées des atomes non-hydrogènes ont été multipliées par 10<sup>4</sup>; celles des atomes d'hydrogène par 10<sup>3</sup>.

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}/B_{\text{iso}}$ ( $\text{\AA}^2$ )
C(1)	1410 (2)	2102 (3)	5038 (2)	3,3 (1)
C(2)	1780 (2)	2835 (3)	5429 (2)	3,5 (1)
C(3)	2171 (2)	2490 (4)	6026 (2)	3,7 (1)
C(4)	2197 (2)	1401 (4)	6195 (2)	4,4 (1)
C(5)	1846 (2)	664 (4)	5799 (2)	4,8 (1)
C(6)	1440 (2)	1010 (3)	5215 (2)	4,1 (1)
O(12)	999 (1)	2373 (2)	4469 (1)	4,0 (1)
C(13)	997 (2)	3475 (3)	4218 (2)	3,5 (1)
C(14)	462 (2)	3532 (3)	3633 (2)	3,2 (1)
O(15)	587 (1)	2815 (2)	3034 (1)	3,9 (1)
C(16)	-171 (2)	3295 (3)	3976 (2)	3,7 (1)
N(17)	-709 (1)	3573 (2)	3451 (1)	3,1 (1)
C(18)	-1378 (2)	3390 (3)	3730 (2)	3,6 (1)
C(19)	-1454 (3)	2219 (4)	3962 (4)	7,0 (2)
C(20)	-1827 (2)	3655 (5)	3079 (3)	5,9 (2)
C(21)	-1491 (2)	4163 (4)	4364 (3)	5,7 (2)
C(30)	2561 (2)	3323 (4)	6453 (2)	5,0 (2)
Cl(60)	970 (1)	90 (1)	4734 (1)	7,0 (2)
C(22)	-4190 (2)	1585 (3)	2239 (2)	3,7 (2)
C(23)	-3844 (2)	2225 (3)	2792 (2)	3,8 (2)
C(24)	-3846 (2)	3330 (3)	2823 (2)	4,0 (2)
C(25)	-4188 (2)	3899 (3)	2288 (2)	3,9 (2)
C(26)	-4520 (2)	3380 (3)	1720 (2)	3,7 (2)
C(27)	-4513 (2)	2272 (3)	1691 (2)	3,5 (2)
N(28)	-3478 (2)	1664 (3)	3371 (2)	5,2 (2)
O(29)	-3160 (2)	2182 (4)	3793 (3)	10,3 (3)
O(31)	-3531 (4)	767 (4)	3466 (4)	16,6 (4)
N(32)	-4205 (2)	5065 (3)	2319 (2)	5,2 (2)
O(33)	-3882 (2)	5528 (3)	2793 (2)	8,3 (2)
O(34)	-4543 (2)	5554 (3)	1869 (2)	6,7 (2)
N(35)	-4862 (2)	1786 (3)	1084 (2)	4,3 (1)
O(36)	-4746 (2)	850 (3)	899 (2)	6,0 (2)
O(37)	-5257 (2)	2343 (3)	748 (2)	6,7 (2)
O(38)	-4211 (2)	580 (2)	2250 (2)	5,6 (2)
H(150)	-62 (2)	214 (3)	323 (2)	5 (1)
H(170)	-67 (2)	433 (3)	331 (2)	4 (1)
H(171)	-66 (2)	315 (3)	302 (2)	5 (1)

Tableau 4. Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ )

C(1)—C(2)	1,377 (5)	C(18)—C(21)	1,516 (6)
C(1)—C(6)	1,387 (6)	C(22)—C(23)	1,456 (5)
C(1)—O(12)	1,369 (5)	C(22)—C(27)	1,458 (5)
C(2)—C(3)	1,407 (5)	C(22)—O(38)	1,243 (5)
C(3)—C(4)	1,381 (6)	C(23)—C(24)	1,367 (6)
C(3)—C(30)	1,516 (6)	C(23)—N(28)	1,458 (5)
C(4)—C(5)	1,364 (6)	C(24)—C(25)	1,383 (6)
C(5)—C(6)	1,406 (6)	C(25)—C(26)	1,383 (6)
C(6)—Cl(60)	1,727 (4)	C(25)—N(32)	1,443 (6)
C(12)—C(13)	1,435 (5)	C(26)—C(27)	1,371 (5)
C(13)—C(14)	1,526 (5)	C(27)—N(35)	1,437 (5)
C(14)—O(15)	1,429 (4)	N(28)—O(29)	1,189 (6)
C(14)—C(16)	1,512 (5)	N(28)—O(31)	1,128 (8)
C(16)—N(17)	1,500 (5)	N(32)—O(33)	1,222 (6)
N(17)—C(18)	1,523 (5)	N(32)—O(34)	1,226 (5)
C(18)—C(19)	1,516 (7)	N(35)—O(36)	1,230 (5)
C(18)—C(20)	1,527 (6)	N(35)—C(27)	1,228 (5)

Tableau 5. Angles interatomiques (°)

C(2)—C(1)—C(6)	120,0 (3)	C(22)—C(27)—C(26)	124,1 (3)
C(2)—C(1)—O(12)	124,2 (3)	C(22)—C(27)—N(35)	119,7 (3)
C(6)—C(1)—O(12)	115,8 (3)	N(17)—C(18)—C(19)	109,8 (3)
C(1)—C(2)—C(3)	120,4 (3)	N(17)—C(18)—C(20)	105,7 (3)
C(2)—C(3)—C(4)	118,9 (4)	N(17)—C(18)—C(21)	108,7 (3)
C(2)—C(3)—C(30)	119,0 (4)	C(19)—C(18)—C(20)	110,5 (4)
C(4)—C(3)—C(30)	122,1 (4)	C(19)—C(18)—C(21)	111,9 (4)
C(3)—C(4)—C(5)	121,1 (4)	C(20)—C(18)—C(21)	110,0 (4)
C(4)—C(5)—C(6)	120,1 (4)	C(23)—C(22)—C(27)	111,5 (3)
C(1)—C(6)—C(5)	119,5 (4)	C(23)—C(22)—O(38)	123,3 (4)
C(1)—C(6)—Cl(60)	120,1 (3)	C(27)—C(22)—O(38)	125,2 (4)
C(5)—C(6)—Cl(60)	120,4 (3)	C(22)—C(23)—C(24)	124,7 (4)
C(1)—C(12)—C(13)	117,8 (3)	C(22)—C(23)—N(28)	118,7 (3)
O(12)—C(13)—C(14)	105,0 (3)	C(24)—C(23)—N(28)	116,6 (4)
C(13)—C(14)—O(15)	110,5 (3)	C(26)—C(27)—N(35)	116,2 (3)
C(13)—C(14)—C(16)	110,3 (3)	C(23)—N(28)—O(29)	118,8 (4)
O(15)—C(14)—C(16)	111,8 (3)	C(23)—N(28)—O(31)	121,6 (5)
C(14)—C(16)—N(17)	110,7 (3)	O(29)—N(28)—O(31)	119,2 (5)
C(16)—N(17)—C(18)	116,4 (3)	C(25)—N(32)—O(33)	118,8 (4)
C(23)—C(24)—C(25)	118,7 (4)	C(25)—N(32)—O(34)	118,7 (4)
C(24)—C(25)—C(26)	121,8 (4)	O(33)—N(32)—O(34)	122,5 (4)
C(24)—C(25)—N(32)	119,5 (4)	C(27)—N(35)—O(36)	120,0 (3)
C(26)—C(25)—N(32)	118,6 (4)	C(27)—N(35)—O(37)	118,0 (3)
C(25)—C(26)—C(27)	119,0 (4)	O(36)—N(35)—O(37)	122,0 (4)

selon les conditions notifiées dans le Tableau 1; seules 2684 réflexions telles que  $I > 2\sigma(I)$  ont été considérées comme observées. Les méthodes directes utilisant le programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970) ont conduit à deux solutions qui n'étaient pas compatibles avec l'examen de la fonction de Patterson (permettant la localisation de l'atome de chlore). Par contre, la moyenne de ces deux solutions a permis de déterminer la structure. Après affinement selon les conditions indiquées dans le Tableau 2 le facteur *R* est égal à 0,067.\* Les coordonnées des atomes sont données dans le Tableau 3, les distances et les angles interatomiques dans les Tableaux 4 et 5 respectivement.

**Discussion.** La cohésion cristalline est assurée par un réseau de liaison hydrogène et de contact de van der Waals (Tableau 6).

On note un recouvrement important entre les picrates (i) et (iv) (Fig. 2) (la distance entre les deux plans est de 5,59 Å).

La distance interatomique C(22)—O(38), qui est de 1,24 Å, est moins longue que celle trouvée pour le picrate de pyridine (1,29 Å) (Talukdar & Chaudhuri, 1976); par contre elle est comparable à celle trouvée pour le picrate de pyridine (1,24 Å) (Thewalt & Bugg, 1972).

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des coordonnées réduites des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35799: 23 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.

Tableau 6. Principaux contacts intermoléculaires

Code de symétrie: (i)  $x, y, z$ ; (ii)  $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$ ; (iii)  $\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z$ ; (iv)  $-1 - x, y, \frac{1}{2} - z$ ; (v)  $-\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ .

O(33 <sup>i</sup> )—O(15 <sup>ii</sup> )	3,074 (5)	H(171 <sup>i</sup> )—O(15 <sup>iii</sup> )	1,95 (4)
O(33 <sup>i</sup> )—H(150 <sup>ii</sup> )	2,40 (4)	N(17 <sup>i</sup> )—O(38 <sup>v</sup> )	2,787 (4)
O(15 <sup>i</sup> )—H(171 <sup>iii</sup> )	1,95 (4)	H(170 <sup>i</sup> )—O(38 <sup>v</sup> )	1,86 (4)
N(17 <sup>i</sup> )—O(15 <sup>iii</sup> )	2,860 (4)		

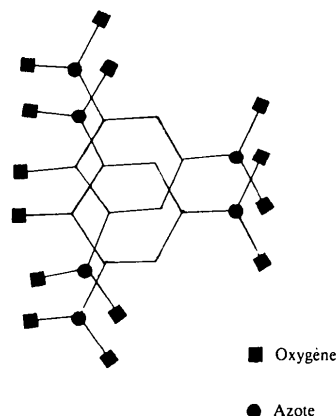


Fig. 2. Projection du picrate (iv) sur le plan moyen du picrate (i).

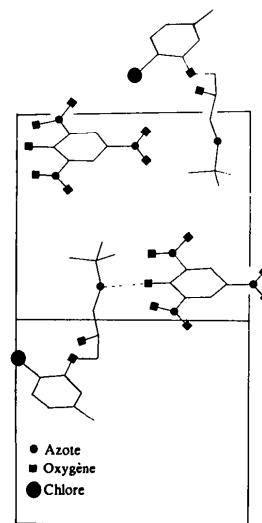


Fig. 3. Projection des molécules (i) et (v) sur le plan (001).

Il existe une liaison hydrogène entre la fonction O— du picrate (v) et le groupe  $-\text{NH}_2-$  du bupranolol (i) (Fig. 3). Les valeurs des angles dièdres  $\tau_1 = \text{C}(2) - \text{C}(1) - \text{O}(12) - \text{C}(13)$  et  $\tau_3 = \text{O}(12) - \text{C}(13) - \text{C}(14) - \text{C}(16)$  de la chaîne butylamino-1 propanol-2 sont différents dans le cas du picrate [ $\tau_1 = 6(2)^\circ$ ,  $\tau_3 = 63(2)^\circ$ ] et du chlorhydrate [ $\tau_1 = 7(2)^\circ$ ,  $\tau_3 = 19(2)^\circ$ ] mais il faut noter que ces deux conformations correspondent bien à des énergies minimum prévues par le calcul conformationnel (Léger, 1979).

## Références

- DUBOST, J. P. (1978). Thèse Doctorat ès Sciences Pharmaceutiques. Univ. de Bordeaux II.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 274–285.
- LÉGER, J. M. (1979). Thèse Doctorat ès Sciences Physiques. Univ. de Bordeaux I.
- TALUKDAR, A. N. & CHAUDHURI, B. (1976). *Acta Cryst.* B32, 803–808.
- THEWALT, U. & BUGG, C. E. (1972). *Acta Cryst.* B28, 82–92.
- Acta Cryst.* (1981). B37, 754–756

## The Structure of 1,1,1,3,3,3-Hexaphenyldisilazane

BY CHRISTOPHER GLIDEWELL\* AND H. DIANE HOLDEN

Chemistry Department, University of St Andrews, St Andrews, Fife KY16 9ST, Scotland

(Received 11 August 1980; accepted 11 December 1980)

**Abstract.**  $C_{36}H_{31}NSi_2$ , orthorhombic,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 20.072$  (6),  $b = 13.317$  (8),  $c = 11.249$  (17) Å;  $M_r = 533.82$ ,  $D_c = 1.179$  Mg m $^{-3}$ ,  $Z = 4$ ;  $\mu(Mo K\alpha) = 0.106$  mm $^{-1}$ . Final  $R$  is 0.0774. The Si–N–Si angle is 138.1 (4)°, the mean Si–N distance 1.718 (6) Å, and the Si...Si distance 3.209 (3) Å.

**Introduction.** The compound was prepared by reaction of  $Ph_3SiN_3$  with  $Ph_3SiH$  (Tsai, Lehn & Marshall, 1970); crystals were grown from light petroleum. The space group was uniquely assigned from the systematic absences:  $h00$ ,  $h = 2n + 1$ ;  $0k0$ ,  $k = 2n + 1$ ;  $00l$ ,  $l = 2n + 1$ . The intensities of 4486 unique reflections having  $2^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$  in the octant  $+h, +k, +l$  ( $l = 0-14$ ;  $0^\circ \leq \theta \leq 26.247^\circ$ ) were measured using a Stoe Stadi-2 diffractometer in the  $\omega-2\theta$  scan mode with a scan speed of  $0.0167^\circ$  s $^{-1}$  in  $\omega$ ; backgrounds were measured at each end of the peak scan for a time of (scan time)/2. Standard reflections, measured after every 50 reflections, showed only small random deviations from their means. Lorentz and polarization but no absorption corrections were applied.

The structure was solved by direct methods using *SHELX* (Sheldrick, 1976) and refined by full-matrix least squares with complex neutral-atom scattering factors (Cromer & Mann, 1968; Cromer & Liberman, 1970) for 2225 unique reflections having  $F_o \geq 6\sigma(F_o)$ . Anisotropic temperature factors were applied to Si, N and C; a common isotropic temperature factor was applied to the phenyl H atoms, which were placed in calculated positions, and a second isotropic parameter to the unique hydrogen. The position of the unique H atom was not well defined, and in the final cycles the

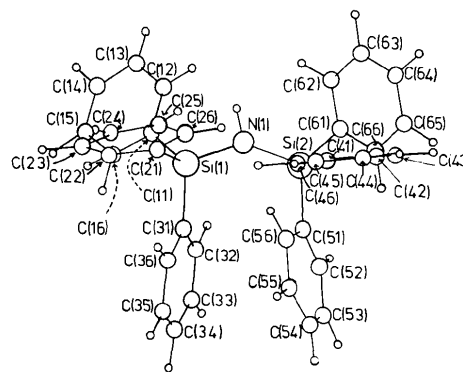


Fig. 1. The  $(Ph_3Si)_2NH$  molecule showing the numbering of the atoms.

N–H distance was fixed at 1.000 Å. With unit weights the refinement converged to  $R = \sum \Delta / \sum F_o = 0.0774$  and  $R_G = (\sum w\Delta^2 / \sum wF_o^2)^{1/2} = 0.0795$ ; using weights  $w = 1/\sigma^2(F)$  the geometry of the phenyl rings was rather less satisfactory and all results quoted are for unit weights. Refinement of the alternative enantiomorph yielded identical  $R$  indices.†

The final coordinates are listed in Table 1 and the geometry of the central  $C_3SiNSiC_3$  fragment is given in Table 2. Fig. 1 shows the molecule and the numbering of the atoms. Least-squares planes are given in Table 3.

† Lists of structure factors and anisotropic thermal parameters have been deposited with the British Library Lending Division as Supplementary Publication No. SUP 35823 (16 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

\* To whom correspondence should be addressed.