

Structures d'Arénobishomotropones

PAR Y. DUSAUSOY

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Equipe de Recherche associée au CNRS, Faculté des Sciences, Centre de 2ème cycle, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy CEDEX, France

ET B. HANQUET ET R. GUILARD

Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométallique associé au CNRS, LA 33, Faculté des Sciences 'Gabriel', 21 000 Dijon, France

(Reçu le 27 juin 1980, accepté le 15 décembre 1980)

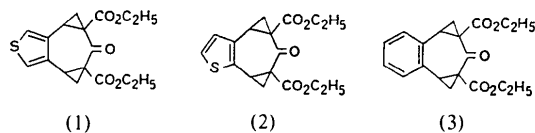
Abstract

This paper studies the stereochemistry of three compounds, the two bridging groups of which can potentially adopt two distinct geometric arrangements, either *cis* or *trans* with respect to each other. Crystal data are as follows: diethyl 4,5,7,8-tetrahydro-*trans*-4,5;7,8-dimethano-6-oxocyclohepta[*c*]thiophene-5,7-dicarboxylate (thiopheno[*c*]bishomotropone), $C_{17}H_{18}O_5S$, $M_r = 334$, monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 10.43$ (1), $b = 11.08$ (1), $c = 15.12$ (1) Å, $\beta = 102.3$ (2)°, $V = 1707.2$ Å³, $Z = 4$, $d_c = 1.29$ Mg m⁻³, $\mu R = 0.54$, final $R = 0.041$ for 1153 independent reflections; diethyl 4,5,7,8-tetrahydro-*trans*-4,5;7,8-dimethano-6-oxocyclohepta[*b*]thiophene-5,7-dicarboxylate (thiopheno[*b*]bishomotropone), $C_{17}H_{18}O_5S$, $M_r = 334$, monoclinic, space group $P2_1$, $a = 7.85$ (1), $b = 9.76$ (1), $c = 11.16$ (1) Å, $\beta = 75.9$ (2)°, $V = 830$ Å³, $Z = 2$, $d_c = 1.33$ Mg m⁻³, $\mu R = 0.56$, final $R = 0.060$ for 1591 independent reflections; diethyl 5,6,8,9-tetrahydro-*trans*-5,6;8,9-dimethano-7-oxobenzocycloheptene-6,8-dicarboxylate (benzobishomotropone), $C_{19}H_{20}O_5$, $M_r = 328$, monoclinic, space group $P2_1$, $a = 8.09$ (1), $b = 9.95$ (1), $c = 10.83$ (1) Å, $\beta = 100.3$ (3)°, $V = 845$ Å³, $Z = 2$, $d_c = 1.26$ Mg m⁻³, $\mu R = 0.23$, final $R = 0.055$ for 1227 independent reflections. The NMR and IR spectra cannot establish the relative stereochemistry. To investigate the relative merits of these two geometric forms, the structures of these three compounds have been solved.

Introduction

Dans deux publications récentes (Hanquet, Guilard & Fournari, 1977; Hanquet & Guilard, 1978) nous avons signalé les difficultés rencontrées dans l'établissement structural des systèmes arénobishomotroponiques. La nature *cis* ou *trans* des dérivés (1), (2) et (3) ne peut

être déterminée de façon sûre par le seul examen des données de RMN protonique en raison de l'équivalence magnétique accidentelle des protons cyclopropaniques.



Cependant pour les dérivés (1) et (3), la configuration *trans* peut être précisée par une synthèse asymétrique selon Cervinka (Hanquet *et al.*, 1977). Cette même démonstration par voie chimique n'était pas envisageable pour (2) en raison de l'asymétrie du motif de départ.

Or, si nos propres résultats nous conduisaient plutôt à proposer pour (3) une configuration *trans*, cette hypothèse est en désaccord avec celle formulée par Sugimura, Soma & Kishida (1967).

Aussi l'ensemble des difficultés rencontrées et des problèmes structuraux en suspens nécessitait une étude radiocristallographique de cette famille.

Partie expérimentale

Le Tableau 1 donne les conditions d'enregistrement du réseau réciproque des composés (1), (2) et (3). Les trois structures ont été résolues par la méthode de détermination automatique des phases en utilisant le programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Elles ont été affinées par une méthode de moindres carrés avec matrice complète (Busing, Martin, Levy, Ellison, Hamilton, Ibers, Johnson & Thiessen, 1971). Les atomes d'hydrogène ont été placés à partir de sections différence. Leurs coordonnées ont été affinées, leur agitation thermique isotrope restant bloquée, égale à celle de l'atome de carbone auquel ils sont liés. Les facteurs résiduels obtenus sont donnés

Tableau 1. *Caractéristiques cristallographiques des trois composés*

	Thiophéno[c]- bishomotroponique (1)	Thiophéno[b]- bishomotroponique (2)	Benzo- bishomotroponique (3)
Dimensions du cristal	0,3 × 0,2 × 0,3 mm	0,2 × 0,15 × 0,35 mm	0,25 × 0,3 × 0,3 mm
Conditions d'enregistrement	Diffractomètre 3 cercles CAD-3 Balayage θ - 2θ θ min 3° θ max 57°	Diffractomètre 4 cercles CAD-4 Balayage θ - 2θ θ min 3° θ max 70°	Diffractomètre 4 cercles CAD-4 Balayage θ - 2θ θ min 3° θ max 70°
Longueur d'onde	Cu $K\alpha$	Cu $K\alpha$	Cu $K\alpha$
Monochromatisation	Filtre nickel	Monochromateur graphite	Monochromateur graphite
Corrections	Lorentz-polarisation	Lorentz-polarisation	Lorentz-polarisation
Réflexions indépendantes utilisées	1153	1591	1227
	$\sigma(I) < 0,2I, F_o > 1$	$\sigma(I) < 0,2I, F_o > 1$	$\sigma(I) < 0,2I, F_o > 1$
$R = \sum KF_o - F_c / \sum KF_o$	0,041	0,060	0,055

dans le Tableau 1,* tandis que les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique équivalents sont reportés dans les Tableaux 2, 3 et 4.

Tableau 3. *Coordonnées fractionnaires ($\times 10^4$), paramètres d'agitation thermique équivalents et écarts types pour composé (2)*

Description des structures

La conformation moléculaire des trois dérivés étudiés est sensiblement la même malgré des empilements moléculaires différents. Aussi avons nous rassemblé

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35969: 40 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 2. *Coordonnées fractionnaires ($\times 10^4$), paramètres d'agitation thermique équivalents et écarts types pour composé (1)*

	x	y	z	B_{eq} (\AA^2)
S	295 (2)	7913 (2)	9573 (1)	4,93 (5)
C(1)	116 (6)	8270 (6)	638 (4)	4,9 (2)
C(3)	1689 (6)	8792 (6)	9745 (4)	4,4 (2)
C(3a)	2004 (5)	9329 (5)	583 (4)	3,6 (2)
C(3b)	3222 (5)	89 (6)	875 (4)	3,8 (2)
C(4a)	4108 (5)	17 (6)	1877 (4)	3,8 (2)
C(4)	3356 (6)	1150 (6)	1492 (5)	4,6 (2)
C(5)	3616 (6)	9191 (6)	2497 (4)	3,8 (2)
C(5a)	2395 (5)	9594 (5)	2772 (4)	3,9 (2)
C(6a)	1083 (6)	9508 (6)	2035 (4)	4,3 (2)
C(6)	1360 (7)	8663 (7)	2847 (5)	5,4 (2)
C(7)	1077 (5)	9038 (5)	1098 (4)	3,7 (2)
C(8)	5570 (6)	66 (6)	1966 (5)	5,4 (2)
C(9)	7738 (8)	5 (14)	3007 (7)	4,9 (2)
C(10)	8278 (7)	9999 (12)	3996 (7)	10,3 (4)
C(11)	2522 (7)	641 (7)	3395 (5)	5,7 (3)
C(12)	4012 (12)	1954 (11)	4441 (8)	10,9 (5)
C(13)	5414 (10)	2098 (11)	4788 (8)	11,0 (5)
O(1)	6066 (4)	296 (5)	1355 (3)	6,5 (2)
O(2)	6253 (4)	9882 (6)	2831 (3)	7,8 (2)
O(3)	4100 (4)	8208 (4)	2692 (3)	5,4 (2)
O(4)	1609 (5)	1184 (6)	3554 (4)	8,8 (2)
O(5)	3777 (5)	894 (5)	3784 (3)	6,7 (2)

	x	y	z	B_{eq} (\AA^2)
S	390 (3)	4826	5639 (2)	6,5 (1)
O(1)	-3009 (9)	-1251 (7)	7959 (7)	8,3 (2)
O(2)	-5445 (7)	-610 (5)	7420 (5)	4,8 (2)
O(3)	-4294 (6)	1576 (5)	5739 (4)	3,7 (1)
O(4)	-6588 (7)	4769 (6)	8626 (5)	5,7 (2)
O(5)	-6890 (5)	2487 (5)	8580 (4)	3,9 (1)
C(2)	1892 (10)	3560 (15)	5569 (8)	3,6 (3)
C(3)	1349 (8)	2462 (9)	6163 (6)	3,7 (2)
C(3a)	-570 (8)	2589 (9)	6814 (6)	4,2 (2)
C(3b)	-1505 (8)	1448 (8)	7584 (6)	4,2 (2)
C(4a)	-3432 (8)	1108 (7)	7574 (6)	3,2 (2)
C(4)	-2951 (9)	1681 (8)	8723 (6)	4,2 (2)
C(5)	-4154 (7)	1976 (6)	6731 (5)	2,8 (1)
C(5a)	-4587 (8)	3444 (7)	7123 (5)	3,1 (2)
C(6a)	-3009 (9)	4408 (7)	7032 (6)	4,0 (2)
C(6)	-4175 (9)	4552 (7)	6153 (6)	4,1 (2)
C(7)	-1213 (8)	3845 (8)	6595 (6)	3,7 (2)
C(8)	-3899 (10)	-398 (8)	7661 (6)	4,6 (2)
C(9)	-6101 (17)	-2024 (9)	7515 (11)	8,4 (4)
C(10)	-7916 (12)	-2029 (10)	7308 (9)	7,4 (3)
C(11)	-6120 (8)	3657 (8)	8191 (5)	3,6 (2)
C(12)	-8421 (10)	2498 (11)	9634 (7)	5,2 (2)
C(13)	-8707 (13)	1043 (11)	56 (8)	7,7 (3)

dans les Tableaux 5 et 6 les distances interatomiques et les angles valentiels. Sur une même ligne apparaissent les valeurs trouvées pour une même caractéristique dans chacune des trois structures. Deux numérotations atomiques différentes ont été adoptées conformément aux nomenclatures utilisées pour les composés 'thiophéno' ou 'benzo'. Nous avons précisé dans la colonne de gauche la numérotation se rapportant aux thiophéno[b] et [c]bishomotropes et dans celle de droite la numérotation relative au dérivé benzénique. Les Figs. 1, 2 et 3 représentent respectivement les molécules de chacun des composés.

Le cycle aromatique

Les cycles thiophéniques et le cycle benzénique orthocondensés au carbocycle à sept chaînons sont

Tableau 4. *Coordonnées fractionnaires ($\times 10^4$), paramètres d'agitation thermique équivalents et écarts types pour composé (3)*

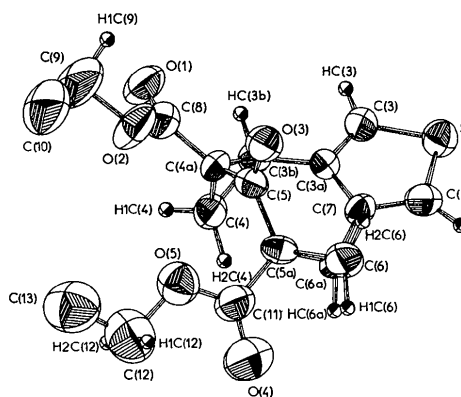
	x	y	z	B_{eq} (\AA^2)
O(1)	6694 (10)	1825 (8)	2073 (8)	8,3 (3)
O(2)	4256 (7)	1207 (7)	2607 (5)	4,7 (2)
O(3)	5235 (6)	8989	4234 (4)	3,6 (1)
O(4)	3006 (7)	5996 (8)	1210 (6)	5,5 (2)
O(5)	2788 (6)	8243 (7)	1802 (5)	3,9 (2)
C(1)	9204 (11)	5743 (10)	3947 (8)	4,7 (3)
C(2)	866 (12)	6035 (13)	4473 (9)	5,7 (3)
C(3)	1516 (11)	7249 (14)	4315 (9)	5,8 (3)
C(4)	563 (10)	8215 (11)	3611 (8)	4,9 (3)
C(4a)	8875 (10)	7973 (10)	3034 (7)	4,1 (2)
C(4b)	7980 (10)	9112 (10)	2273 (7)	4,2 (2)
C(5)	6650 (11)	8952 (10)	1147 (7)	4,4 (3)
C(5b)	6153 (9)	9486 (8)	2352 (6)	3,3 (2)
C(6)	5369 (9)	8630 (8)	3208 (7)	2,9 (2)
C(6a)	4934 (8)	7218 (8)	2741 (6)	2,8 (7)
C(7)	5255 (9)	6075 (9)	3655 (7)	3,6 (2)
C(7a)	6402 (9)	6278 (8)	2729 (6)	3,4 (2)
C(8)	8197 (9)	6709 (9)	3230 (7)	3,6 (2)
C(9)	5767 (13)	991 (10)	2333 (8)	4,9 (3)
C(10)	3655 (20)	2605 (11)	2595 (11)	8,0 (5)
C(11)	1921 (13)	2603 (13)	2903 (11)	7,2 (4)
C(12)	3483 (9)	7059 (9)	1661 (7)	3,7 (2)
C(13)	1365 (11)	8243 (12)	246 (8)	5,2 (3)
C(14)	1071 (14)	9673 (12)	-135 (10)	7,7 (4)

Tableau 5. *Distances (\AA) et écarts types*

Thiophéno- tropone	Thio- phénolc- tropone	Thio- phénolb- tropone	Benzo- tropone	Benzo- tropone
C(3a)-C(3b)	1,490 (7)	1,487 (10)	1,505 (12)	C(4a)-C(4b)
C(3b)-C(4a)	1,555 (7)	1,551 (10)	1,542 (11)	C(4b)-C(5b)
C(4a)-C(5)	1,494 (9)	1,478 (9)	1,485 (11)	C(5b)-C(6)
C(5a)-C(6a)	1,523 (7)	1,540 (10)	1,513 (11)	C(6a)-C(7a)
C(6a)-C(7)	1,508 (9)	1,481 (10)	1,515 (10)	C(7a)-C(8)
C(7)-C(3a)	1,429 (9)	1,370 (11)	1,404 (13)	C(8)-C(4a)
C(3b)-C(4)	1,485 (9)	1,501 (8)	1,477 (11)	C(4b)-C(5)
C(4a)-C(4)	1,514 (9)	1,527 (10)	1,530 (11)	C(5b)-C(5)
C(5a)-C(6)	1,519 (10)	1,508 (9)	1,499 (11)	C(6a)-C(7)
C(6a)-C(6)	1,509 (10)	1,502 (11)	1,502 (11)	C(7a)-C(7)
C(4a)-C(8)	1,496 (8)	1,513 (10)	1,529 (13)	C(5b)-C(9)
C(8)-O(1)	1,199 (9)	1,186 (11)	1,186 (13)	C(9)-O(1)
C(8)-O(2)	1,330 (7)	1,322 (10)	1,328 (11)	C(9)-O(2)
O(2)-C(9)	1,507 (9)	1,467 (11)	1,472 (13)	O(2)-C(10)
C(9)-C(10)	1,453 (14)	1,498 (18)	1,502 (20)	C(10)-C(11)
C(5a)-C(11)	1,479 (9)	1,488 (7)	1,503 (8)	C(6a)-C(12)
C(11)-O(4)	1,202 (10)	1,208 (9)	1,198 (11)	C(12)-O(4)
C(11)-O(5)	1,316 (8)	1,316 (9)	1,332 (11)	C(12)-O(5)
O(5)-C(12)	1,516 (13)	1,462 (8)	1,464 (9)	O(5)-C(13)
C(12)-C(13)	1,419 (15)	1,496 (15)	1,488 (17)	C(13)-C(14)
C(5)-O(3)		1,202 (7)	1,191 (9)	C(6)-O(1)
C(3a)-C(3)	1,360 (9)	1,509 (8)	1,412 (10)	C(4a)-C(4)
C(3)-C(2)		1,277 (15)	1,371 (15)	C(4)-C(3)
			1,340 (18)	C(3)-C(2)
			1,390 (13)	C(2)-C(1)
C(2)-S		1,696 (12)		
C(3)-S	1,712 (6)			
S-C(1)	1,715 (7)			
C(1)-C(7)	1,358 (8)			
S-C(7)		1,728 (6)	1,397 (12)	C(1)-C(8a)

Tableau 6. *Angles de liaisons ($^\circ$) et écarts types*

(1) & (2)	(1)	(2)	(3)	(3)
C(3a)-C(3b)-C(4a)	120,1 (5)	121,0 (6)	121,3 (7)	C(4a)-C(4b)-C(5b)
C(3b)-C(4a)-C(5)	115,4 (5)	114,1 (5)	114,9 (6)	C(4b)-C(5b)-C(6)
C(4a)-C(5)-C(5a)	116,5 (5)	116,9 (5)	115,0 (6)	C(5b)-C(6)-C(6a)
C(5)-C(5a)-C(6a)	116,2 (5)	117,1 (5)	116,3 (6)	C(6)-C(6a)-C(7a)
C(5a)-C(6a)-C(7)	119,3 (5)	118,7 (6)	121,6 (7)	C(6a)-C(7a)-C(8)
C(6a)-C(7)-C(3a)	126,7 (5)	129,5 (7)	125,1 (7)	C(7a)-C(8)-C(4a)
C(3a)-C(3b)-C(4)	124,4 (5)	122,7 (7)	185,0 (8)	C(4a)-C(4b)-C(5)
C(3b)-C(4)-C(4a)	62,5 (4)	61,6 (4)	61,7 (5)	C(4b)-C(5)-C(5b)
C(4)-C(4a)-C(3b)	57,8 (4)	58,4 (4)	57,5 (5)	C(5)-C(5b)-C(4b)
C(4)-C(3b)-C(4a)	59,6 (4)	60,0 (4)	60,9 (5)	C(5b)-C(4b)-C(5b)
C(4)-C(4a)-C(5)	121,4 (5)	122,4 (6)	123,0 (7)	C(5)-C(5b)-C(6)
C(4)-C(4a)-C(8)	114,7 (5)	114,1 (6)	114,4 (7)	C(5)-C(5b)-C(9)
C(3b)-C(4a)-C(8)	114,6 (5)	115,4 (5)	115,5 (7)	C(4b)-C(5b)-C(9)
C(5)-C(4a)-C(8)	118,4 (5)	118,2 (6)	117,4 (7)	C(6)-C(5b)-C(9)
C(4a)-C(8)-O(1)	125,0 (5)	123,4 (8)	123,5 (9)	C(5b)-C(8)-O(1)
C(4a)-C(8)-O(2)	110,6 (6)	111,1 (6)	110,4 (8)	C(5b)-C(9)-O(2)
O(1)-C(8)-O(2)	124,2 (5)	125,4 (7)	126,1 (9)	O(1)-C(9)-O(2)
C(8)-O(2)-C(9)	114,7 (6)	117,1 (7)	117,8 (9)	C(9)-O(2)-C(10)
O(2)-C(9)-C(10)	106,4 (8)	108,8 (8)	108,5 (9)	O(2)-C(10)-C(11)
C(4a)-C(5)-O(3)	121,2 (6)	122,3 (6)	122,3 (7)	C(5b)-C(6)-O(3)
C(5a)-C(5)-O(3)	122,0 (6)	120,6 (6)	122,3 (7)	C(6a)-C(6)-O(3)
C(5a)-C(6)-C(6a)	60,4 (4)	61,5 (5)	60,6 (5)	C(6a)-C(7)-C(7a)
C(5a)-C(6a)-C(6)	60,1 (4)	59,4 (4)	59,5 (5)	C(6a)-C(7a)-C(7)
C(6a)-C(5a)-C(6)	59,5 (4)	59,0 (4)	59,8 (5)	C(7a)-C(6a)-C(7)
C(6)-C(6a)-C(7)	120,1 (6)	120,1 (5)	118,0 (6)	C(7)-C(7a)-C(8)
C(5)-C(5a)-C(11)	117,9 (5)	116,5 (5)	117,2 (7)	C(6)-C(6a)-C(12)
C(6a)-C(5a)-C(11)	115,3 (5)	116,6 (5)	115,4 (6)	C(7a)-C(6a)-C(12)
C(6)-C(5a)-C(11)	115,5 (6)	117,7 (5)	116,6 (7)	C(7)-C(6a)-C(12)
C(5a)-C(11)-O(4)	125,3 (6)	123,7 (6)	123,8 (8)	C(6a)-C(12)-O(4)
C(5a)-C(11)-O(5)	111,3 (6)	111,1 (6)	111,1 (7)	C(6a)-C(12)-O(5)
O(4)-C(11)-O(5)	123,4 (7)	125,2 (5)	125,1 (6)	O(4)-C(12)-O(5)
C(11)-O(5)-C(12)	115,6 (7)	118,7 (6)	117,1 (7)	C(12)-O(5)-C(13)
O(5)-C(12)-C(13)	108,0 (10)	106,1 (7)	106,2 (8)	O(5)-C(13)-C(14)
C(1)-S-C(3)	91,4 (3)			
S-C(3)-C(3a)	112,2 (5)			
C(3)-C(3a)-C(7)	112,1 (5)	110,8 (6)	117,3 (8)	C(4)-C(4a)-C(8)
C(3a)-C(7)-C(1)	112,1 (6)			
C(7)-C(1)-S	112,2 (5)			
C(3)-C(3a)-C(3b)	120,1 (6)	120,8 (7)	116,2 (8)	C(4)-C(4a)-C(4b)
C(3a)-C(7)-S		111,2 (4)		
C(7)-S-C(2)		91,0 (4)		
S-C(2)-C(3)		116,5 (6)		



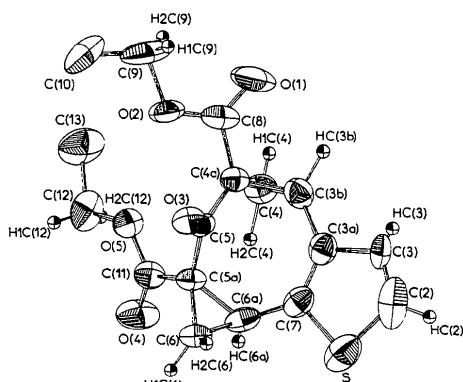


Fig. 2. Composé (2).

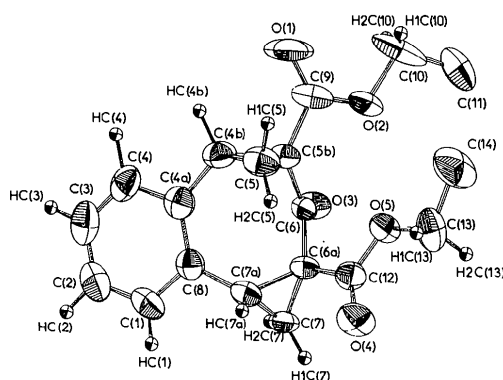


Fig. 3. Composé (3).

	Thiophéno(b)	Thiophéno(c)	benzo
α	35,6°(9)	33,1°(8)	35,6°(8)
β	60,4°(7)	62,7°(8)	61,3°(8)
γ	83,0°(7)	82,2°(6)	82,3°(7)
δ	139,4°(8)	142,0°(7)	140,0°(8)
ϵ	120,0°(9)	112,4°(10)	116,8°(9)

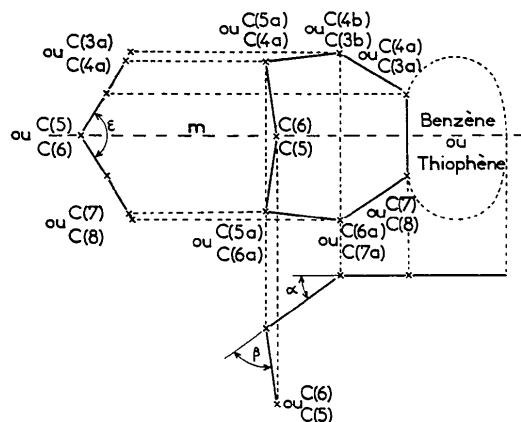
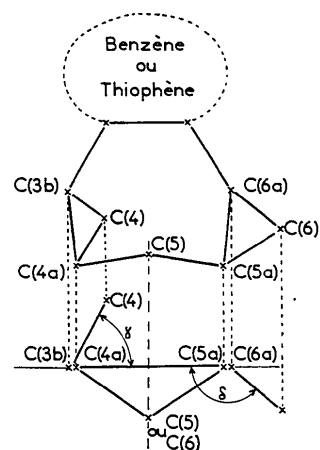


Fig. 4. Angles entre plans dans les trois composés.

précédent, la valeur moyenne de la liaison S—C est de 1,712 (9) Å, les deux doubles liaisons C=C ne sont plus équivalentes [C(2)—C(3) 1,277 (15) et C(7)—C(3a) 1,370 (11) Å], la plus longue est celle commune aux deux cycles et la simple liaison a pour longueur 1,509 (8) Å. Cette déformation au niveau des liaisons n'entraîne pas de modification des angles CSC [91,0 (4)° pour le dérivé (2) et 91,4 (3)° pour le (1)]. Le cycle benzénique est peu affecté par l'orthocondensation [moyennes des angles CCC 119,8 (8)° et des longueurs C—C 1,385 (13) Å].

Le carbocycle

Curieusement la conformation du carbocycle est très voisine pour les trois composés, aussi nous décrivons celle que présente le composé (2). Le cycle à sept chaîons possède un pseudo plan de symétrie *m* perpendiculaire au cycle aromatique orthocondensé, contenant le groupe carbonyle cétonique et passant par le milieu de la liaison commune aux deux cycles. Les plans définis respectivement par les carbones C(3a), C(3b), C(4a), C(5) et C(5), C(5a), C(6a), C(7) symétriques par rapport au plan *m*, forment un angle ϵ de 112,4 (10)°. Par ailleurs le plan C(3b), C(4a), C(5),

C(6a) forme avec le plan du cycle thiophénique un angle α de 33,1 (8)° et avec le plan C(4a), C(5), C(5a) un angle β de 62,7 (8)° (Fig. 4). L'oxygène de la fonction cétonique s'écarte d'une manière significative de 0,10 (1) Å du plan formé par ces trois atomes de carbone. De plus, les deux atomes de carbone C(3b), C(6a) du carbocycle directement liés à l'hétérocycle sont également contenus dans le plan moyen de ce cycle (distance maximale au plan moyen \approx 0,02 Å).

Mise à part la liaison commune aux deux cycles dont la longueur est fonction du cycle orthocondensé, les six autres liaisons du carbocycle ont des longueurs comparables pour les trois composés et correspondent à des simples liaisons (voir Tableau 5).

Pour les trois composés les cycles à trois chaîons sont en position *trans* par rapport au plan moyen de la molécule et présentent une disposition dissymétrique par rapport au pseudo plan de symétrie *m*.

Les angles γ et δ entre les cycles à trois chaîons et le plan défini par C(3b), C(4b), C(5a), C(6a) sont respectivement de 82,2 (6) et 142,0 (7)°.

Ces deux cycles à trois chaîons sont parfaitement réguliers [moyennes d'angles \approx 60,0 (5)° et longueurs de liaisons 1,515 (10) Å].

Les chaînes latérales

Les longueurs de liaison et angles valentiels des groupes carboxylate d'éthyle sont identiques dans les trois composés. Il est intéressant de remarquer que ces deux motifs en principe mobiles autour des carbones C(4a) ou C(5a) adoptent la même orientation dans les trois dérivés d'empilements moléculaires différents.

L'examen des distances entre l'atome d'oxygène O(1) et les protons H1(C4) et HC(3b) [dérivé (2)], 2,74 (8) et 2,36 (8) Å et entre l'oxygène O(4) et les protons H1C(6) et HC(6a), 2,70 (7) et 2,63 (8) Å, montre que les atomes d'oxygène O(1) et O(4) sont bloqués. La rotation des chaînes latérales est ainsi inhibée. Le plan de la chaîne contenant O(1) et O(2) forme de ce fait un angle de 83,0 (7)° avec le cycle à trois chaînons C(3b), C(3a) et C(4) et la chaîne contenant O(4) et O(5) un angle de 92,9 (8)° avec le motif cyclopropanique C(5a), C(6a) et C(6). Chaque chaîne latérale est donc sensiblement perpendiculaire à l'un des cycles à trois chaînons. La disposition relative des groupes carboxylates d'éthyle et des motifs cyclopropanique, vis à vis du cycle à sept chaînons n'est donc pas indépendante.

Des études spectroscopiques (RMN et IR) n'ont pas permis de préciser l'origine de cet empêchement. La morphologie des spectres de RMN (¹H et ¹³C) n'est pas modifiée par variation de température et les spectres IR

(phases solide et liquide) à diverses concentrations ne présentent pas une évolution significative.

Conclusion

L'ensemble des données précédentes montre à l'évidence une profonde rigidité moléculaire dans les trois dérivés étudiés. En effet, l'orientation des chaînes latérales, la disposition relative du motif cyclopropanique et du cycle à sept chaînons sont étroitement liées. Cet état conformationnel privilégié se retrouve quelque soit l'empilement moléculaire dans l'édifice cristallin.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., ELLISON, R. D., HAMILTON, W. C., IBERS, J. A., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1971). *ORXFLS3*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HANQUET, B. & GUILARD, R. (1978). *C.R. Acad. Sci.* **287**, 515.
- HANQUET, B., GUILARD, R. & FOURNARI, P. (1977). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 571–577.
- SUGIMURA, Y., SOMA, N. & KISHIDA, Y. (1967). *Tetrahedron Lett.* pp. 241–244.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1371–1375

The Structures of 7-Chloro-5-(2-chlorophenyl)-1,3-dihydro-2H-1,4-benzodiazepin-2-one and 7-Chloro-5-(2-chlorophenyl)-1,3-dihydro-1-methyl-2H-1,4-benzodiazepin-2-one

BY PONGCHAN CHANANONT AND T. A. HAMOR

Department of Chemistry, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, England

AND I. L. MARTIN*

MRC Neuropharmacology Unit, Department of Pharmacology, The Medical School, Birmingham B15 2TJ, England

(Received 3 November 1980; accepted 16 December 1980)

Abstract

The structures of 7-chloro-5-(2-chlorophenyl)-1,3-dihydro-2H-1,4-benzodiazepin-2-one (I) and of the 1-methyl derivative (II) have been refined to $R = 0.065$ (I) for 713 amplitudes [$I > 3.5\sigma(I)$] and $R = 0.049$

(II) for 2612 amplitudes [$I > 2.5\sigma(I)$]. (I), $C_{15}H_{10}Cl_2N_2O$, $M_r = 305.2$, is monoclinic, space group $P2_1/c$, with $a = 12.23$ (1), $b = 9.87$ (1), $c = 15.29$ (1) Å, $\beta = 127.37$ (5)°, $U = 1467$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.382$ Mg m⁻³, $F(000) = 624$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.386$ mm⁻¹. (II), $C_{16}H_{12}Cl_2N_2O$, $M_r = 319.2$, is orthorhombic, space group $Pbca$, with $a = 10.70$ (1), $b = 26.26$ (2), $c = 10.52$ (1) Å, $U = 2956$ Å³, $Z = 8$, $D_c = 1.434$ Mg m⁻³, $F(000) = 1312$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.384$ mm⁻¹. E.s.d.'s average 0.02 Å (I) and 0.005 Å (II) for bond lengths

* Present address: MRC Neurochemical Pharmacology Unit, Medical Research Council Centre, The Medical School, Hills Road, Cambridge CB2 2QH, England.