

Fig. 2. The crystal packing seen in parallel projection along the *a* axis. The Si atoms are numbered.

References

- BARROW, M. J., EBSWORTH, E. A. V. & HARDING, M. M. (1979). *Acta Cryst.* B35, 2093–2099.
 BAUR, W. H. (1980). *Acta Cryst.* B36, 2198–2202.
 CLEGG, W. (1981). *Acta Cryst.* A37, 22–28.
 CLEGG, W. (1982). *Acta Cryst.* B38, 1648–1649.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 99, 149. Birmingham: Kynoch Press.
 KLINGEBIEL, U. (1983). Personal communication.
 SHELDRICK, G. M. (1978). *SHELXTL*. An integrated system for solving, refining and displaying crystal structures from diffraction data. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany.

Acta Cryst. (1983). C39, 903–905

Tétrahydro-5,6,7,7a Benzo[3,4]cyclobuta[1,2-*b*]benzazocine[1],* C₁₇H₁₅N

PAR B. VIOSSAT

Laboratoire de Chimie Minérale, UER de Médecine et de Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes, 86034 Poitiers CEDEX, France

N. RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92290 Chatenay-Malabry, France

ET G. ADAM, J. ANDRIEUX ET M. PLAT

Laboratoire de Pharmacie Chimique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92290 Chatenay-Malabry, France

(Reçu le 27 mai 1982, accepté le 17 février 1983)

Abstract. $M_r = 233.3$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 27.32$ (2), $b = 7.149$ (4), $c = 6.596$ (3) Å, $V = 1288.3$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.20$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.65$ cm⁻¹, $F(000) = 496$, $T = 295$ K. The structure was solved by direct methods and refined by a full-matrix least-squares technique. $R = 0.053$ for 1476 independent reflections [$I > 2\sigma(I)$]. The structure consists of layers of molecules parallel to (100). Its cohesion is due to van der Waals interactions. The molecule is built of four rings: *A* and *D* are benzene rings and the two others, *B* and *C*, contain four and eight atoms respectively. The ring-junction configuration is *cis* for *B/C*.

Introduction. En milieu acide, la décomposition d'un azide tertiaire benzocyclobutéinique conduit généralement à un indole comme l'indique la Fig. 1 (Adam,

1981; Adam, Andrieux & Plat, 1981). Dans les mêmes conditions, l'azide représenté par la Fig. 2 donne un produit non indolique de formule brute C₁₇H₁₅N. L'étude cristallographique de ce dernier a été entreprise dans le but de déterminer sa structure moléculaire que les méthodes classiques (RMN de ¹H et de ¹³C, IR, UV)

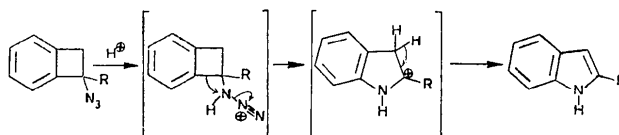


Fig. 1. Formation d'indole par décomposition en milieu acide d'un azide tertiaire benzocyclobutéinique.

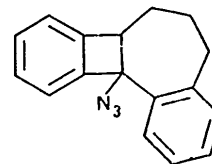


Fig. 2. Azide à partir duquel a été obtenu le tétrahydro-5,6,7,7a benzo[3,4]cyclobuta[1,2-*b*]benzazocine[1]. (Numérotation de l'auteur. Voir la note précédente.)

* Note de l'éditeur: La numérotation atomique utilisée dans le titre est la numérotation conforme aux règles de nomenclature de l'IUPAC. La numérotation utilisée par les auteurs dans le reste de ce mémoire conduit à nommer ce composé tétrahydro-9b,10,11,12 benzo[3,4]cyclobuta[1,2-*b*]benzazocine[1].

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température équivalents et écarts-type

	$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j (\text{Å}^2)$			B_{eq}
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
C(1)	0,0388 (2)	0,2176 (6)	0,4031 (6)	4,0 (2)
C(2)	0,0085 (2)	0,3378 (5)	0,5121 (6)	4,3 (2)
C(3)	0,0211 (1)	0,3812 (5)	0,7108 (7)	3,9 (2)
C(4)	0,0631 (1)	0,3073 (4)	0,7944 (6)	3,3 (1)
C(4a)	0,0927 (1)	0,1843 (4)	0,6862 (5)	2,8 (1)
N(5)	0,1358 (1)	0,1256 (4)	0,7843 (4)	3,1 (1)
C(5a)	0,1471 (1)	-0,0449 (4)	0,8007 (5)	2,7 (1)
C(5b)	0,1859 (1)	-0,1384 (5)	0,9175 (5)	3,0 (1)
C(6)	0,2274 (1)	-0,1133 (5)	1,0349 (6)	3,9 (2)
C(7)	0,2459 (1)	-0,2708 (6)	1,1263 (6)	4,1 (2)
C(8)	0,2232 (2)	-0,4450 (6)	1,1044 (6)	3,9 (2)
C(9)	0,1817 (1)	-0,4709 (5)	0,9853 (5)	3,4 (1)
C(9a)	0,1643 (1)	-0,3126 (5)	0,8912 (5)	2,8 (1)
C(9b)	0,1244 (1)	-0,2400 (4)	0,7487 (5)	2,8 (1)
C(10)	0,1298 (1)	-0,3049 (5)	0,5295 (5)	3,5 (1)
C(11)	0,0978 (2)	-0,2005 (6)	0,3783 (5)	4,0 (2)
C(12)	0,1110 (2)	0,0099 (6)	0,3565 (5)	4,2 (2)
C(12a)	0,0809 (1)	0,1383 (5)	0,4839 (5)	3,1 (1)

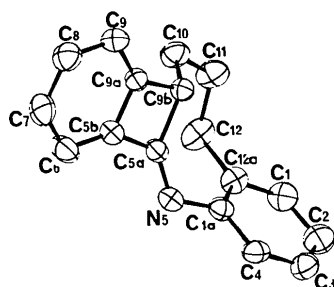


Fig. 3. Vue en perspective de la molécule [ORTEP (Johnson, 1965)]. (Numérotation de l'auteur. Voir la note p. 903.)

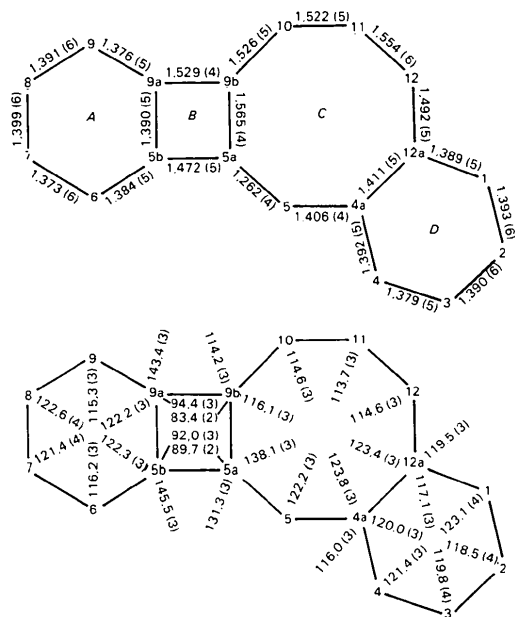


Fig. 4. Distances (Å) et angles (°) interatomiques et écarts-type (calculés avec le programme de Busing, Martin & Levy, 1964). (Numérotation de l'auteur. Voir la note p. 903.)

n'ont pas permis de résoudre sans ambiguïté. Cette étude a eu aussi pour objectif de contribuer à élucider le mécanisme de décomposition des azides tertiaires.

Partie expérimentale. Evaporation lente d'une solution dans méthanol. Monocristal utilisé assimilable à un prisme droit à bases triangulaires (0,34 et 0,42 mm); diffractomètre CAD-4 Nonius; rayonnement Mo K α avec monochromateur; $0 < \theta < 30^\circ$; nombre de réflexions mesurées: 2191, observées [$I > 2\sigma(I)$]: 1476; méthodes directes *MULTAN* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980); positions des hydrogènes calculées par *FINDH* (Raymond, Corfield & Ibers, 1968) puis vérifiées sur sections de Fourier-différence; affinement par matrice complète (Busing, 1971); fonction minimisée $\sum w(\Delta F)^2$; facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) corrigés de la partie imaginaire de la diffusion anormale. $R = 0,053$, $R_w = 0,064$, $w = 1/\sigma^2(F)$.

Discussion. Le Tableau 1 donne la liste des paramètres atomiques, en accord avec le numérotage de la Fig. 3.*

Dans les noyaux benzéniques *A* et *D*, les distances entre deux atomes de carbone voisins admettent pratiquement la même valeur moyenne (1,385 et 1,392 Å, Fig. 4). Les valeurs des angles formés par trois atomes de carbone consécutifs traduisent un léger raccourcissement du noyau *D* dans la direction C(1)C(4) et un allongement plus sensible du noyau *A* dans la direction C(6)C(9). On peut admettre que le noyau *A* est plan car les distances des atomes qui le constituent au plan moyen défini par l'ensemble de ces mêmes atomes sont de l'ordre des incertitudes. Il en est de même pour le noyau *D*.

C(5a) et C(9b) sont situés respectivement à 0,129 (3) et à 0,035 (3) Å du plan du noyau *A* et de part et d'autre de ce plan. Donc, le cycle *B* est presque plan. Les valeurs des angles de torsion endocycliques et la valeur moyenne des angles dièdres (5,3°) expriment aussi la quasi-planéité du cycle *B*. Les distances C(9a)–C(9b) [1,529 (4) Å] et surtout C(5a)–C(9b) [1,565 (4) Å], très grandes pour des liaisons C(sp²)–C(sp³), s'expliquent, comme la déformation du noyau *A*, par les tensions existant dans le cycle *B*.

Le cycle *C* comprend sept atomes de carbone et un atome d'azote. Il est formé de trois liaisons C(sp³)–C(sp³) [de C(9b) à C(12)], de deux liaisons C(sp²)–C(sp³) [C(12)–C(12a) et C(5a)–C(9b)], d'une liaison 'benzénique' [C(4a)–C(12a)] et de deux liaisons C(sp²)–N(sp²), l'une 'simple' [C(4a)–N(5)], l'autre 'double' [N(5)–C(5a)]. A l'exception de C(5a)–C(9b), commune aux cycles *B* et *C*, toutes ces liaisons ont des

* Les listes des facteurs de structure, des coordonnées des atomes d'hydrogène et distances C–H, des plans moyens, des distances intermoléculaires, des angles de torsion et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38458: 14 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.

longueurs comparables aux longueurs moyennes généralement admises pour leurs homologues respectifs. La Fig. 3 montre que le cycle *C* rappelle un cycle chaise. C(10) est à 0,717 (4) Å du plan moyen défini par C(5a), C(9b), C(11) et C(12), tandis que N(5), C(12a) et C(4a) sont de l'autre côté du même plan à des distances comprises entre 0,582 (3) et 1,552 (3) Å. De plus, le pentagone C(4a)N(5)C(5a)C(12)C(12a) est presque plan puisque les atomes N(5) et C(5a), les plus éloignés de son plan moyen, en sont à moins de 0,30 Å. C(12) est dans le plan du noyau *D* et N(5) en est distant seulement de 0,079 (6) Å. Les 'symétries dominantes', au sens de Duax & Norton (1975), sont la symétrie par rapport à la droite qui joint les milieux de C(4a)—N(5) et de C(10)—C(11) et la symétrie par rapport à un plan passant par C(4a) et C(10) et qui, dans le cas d'un cycle octogonal régulier, contiendrait l'axe perpendiculaire au plan de l'octogone en son centre. Les paramètres d'asymétrie $\Delta C_2^{4a,5}$ et ΔC_2^{4a} valent respectivement 14,9 et 49,6°. Dans le cycle *C*, la moyenne des angles dièdres est égale à 58,4°. La jonction des cycles *B* et *C* est du type *cis*.

La cohésion de la structure est due uniquement à des interactions de van der Waals.

Références

- ADAM, G. (1981). Thèse de Doctorat ès Sciences Pharmaceutiques. Univ. de Paris XI.
 ADAM, G., ANDRIEUX, J. & PLAT, M. (1981). *Tetrahedron Lett.* **22**, 3181–3184.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst. A* **27**, 683–685.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 DUAX, W. L. & NORTON, D. A. (1975). *Atlas of Steroid Structure*, Tome 1. New York: IFI/Plenum.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
 RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1362–1373.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 905–907

(6S)-1,4-Diazabicyclo[4.4.0]dec-8-ene-2,5-dione Monohydrate, C₈H₁₀N₂O₂·H₂O

BY J. DILLEN* AND A. T. H. LENSTRA†

Department of Chemistry, University of Antwerp (UIA), Universiteitsplein 1, B-2610 Wilrijk, Belgium

(Received 14 December 1982; accepted 25 February 1983)

Abstract. $M_r = 184.2$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $a = 6.888$ (1), $b = 26.921$ (6), $c = 4.852$ (4) Å, $V = 900$ (1) Å³, $D_c = 1.36$ Mg m⁻³, $F(000) = 392$, $T = 295$ K, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.113$ mm⁻¹. $R_w = 0.028$ for 557 reflections with $I > 3\sigma(I)$ out of 960 independent measurements using Zr-filtered Mo radiation ($\theta_{\text{max}} = 25^\circ$). The piperidine ring has a half-chair conformation and the diketopiperazine ring a flattened twist-boat form. In the solid state the molecules do not dimerize but form chains in which three organic moieties are linked to one water molecule of crystallization.

Introduction. The title compound, shown in Fig. 1, contains the 2,5-diketopiperazine moiety (abbreviated as DKP). It is a cyclic dipeptide composed of L-baikain acid and glycine, also known as *cyclo(-L-Bai-Gly-)*.

The biological and pharmacological properties of cyclic dipeptides together with their rigidity make DKP derivatives interesting model compounds for peptide conformational analysis. Typical aspects are the shape

of the DKP ring and the tendency to form dimers through hydrogen bonding. The X-ray determination reported here is one of a series, the reports of which should be useful in the interpretation of NMR spectra and chemical activity.

Experimental. A good crystal of the title compound was obtained in an NMR tube after slow evaporation from the deuterio-chloroform solution.

Intensities measured at room temperature, Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer, pure ω scan; absorption correction omitted because of the small size of the crystal (0.2 × 0.1 × 0.1 mm) and the low absorption

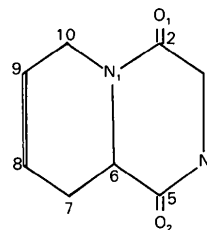


Fig. 1. Structural formula and numbering of atoms.

* Present address: National Chemical Research Laboratory, PO Box 395, Pretoria 0001, South Africa.

† Author to whom correspondence should be addressed.