

Ces rubans résultent de la répétition d'un motif de base, constitué d'un ensemble de trois molécules *A*, *B*, *C* (Fig. 2), reliées entre elles par liaisons H, et dont les chaînes diynes sont parallèles et coplanaires (écart au parallélisme $\leq 2^\circ$). A l'intérieur de ces rubans, la cohésion entre deux motifs consécutifs est assurée, au niveau du dénivelé, par le doublet de liaisons H, *I*H3 (Fig. 2). Ces rubans s'empilent, parallèlement les uns aux autres, à une distance de 3,6 Å, sans qu'aucune liaison H ne les relie entre eux.

Inactivité du composé

Les molécules (1) et (2) forment respectivement, dans des plans parallèles à (110), des empilements infinis de chaînes diacétyléniques parallèles, de distance centre à centre $d = 4,94$ Å (c). Si à priori, un tel arrangement est compatible avec le mécanisme de polymérisation, la valeur de $\gamma(83,5^\circ \pm 1^\circ)$, angle entre la direction des chaînes diynes et leur vecteur de translation, exclut par contre toute possibilité de polymérisation [critère d'activité: $\gamma < 60^\circ$ (Baughman, 1974)]. S'il ne peut donc y avoir formation de molécules polymères au sein du monomère, il reste cependant à examiner, au vu de l'arrangement structural décrit précédemment, l'éventualité de la formation de molécules trimères.

En effet, une telle trimérisation pourrait être envisagée, soit entre les molécules *A*, *B*, *C* situées à l'intérieur des rubans (Fig. 2), soit entre les trois molécules *A*⁰, *B*⁰, *C*⁰ représentées dans la Fig. 1. Dans ce dernier cas où il n'existe aucune cohésion intermoléculaire par liaison H, les valeurs de $d = 4,03 \pm 0,04$ Å et $\gamma = 65^\circ \pm 2^\circ$ justifient l'absence de trimérisation. En ce qui concerne, les trois molécules *A*, *B*, *C* appartenant aux rubans structuraux, leurs caractéristiques $d = 4,45 \pm 0,03$ Å et $\gamma = 59,5^\circ \pm 1^\circ$, les situent, comme pour le HD_pCPU modérément actif (Brouty *et al.*, 1983), à la limite du domaine de polymérisabilité défini par les diagrammes

de Baughman (1974). Une trimérisation ne serait donc pas totalement à exclure dans ces rubans structuraux, si les liaisons H ne rendaient pas impossible les pivotements moléculaires nécessaires à la formation du trimère. En effet, de tels déplacements (Fig. 2) n'affecteraient pas les liaisons *I*H1 et *I*H2 qui suivraient le mouvement de rotation, mais entraîneraient, par contre nécessairement, le cisaillement des doublets *I*H3. Un tel phénomène qui détruirait la cohésion intermoléculaire rend donc impossible toute trimérisation à l'intérieur du monocristal de HDBCMU, et vient ainsi justifier son inactivité.

Nous remercions très vivement Dr Patel de nous avoir fourni un grand nombre de composés de la série uréthane. Nous remercions également B. Bachet pour sa contribution efficace aux mesures diffractométriques.

Références

- BAUGHMAN, R. H. (1974). *J. Polym. Sci.* **12**, 1511–1535.
 BLESSING, R. H., COPPENS, P. & BECKER, P. (1972). *J. Appl. Cryst.* **7**, 488–492.
 BROUTY, C., SPINAT, P. & WHULER, A. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 594–597.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 PATEL, G. N. & MILLER, G. G. (1981). *J. Macromol. Sci. Phys.* **20**(1), 111–131.
 RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1362–1373.
 RIGOULT, J. (1978). Thèse de doctorat de 3ème cycle, Paris.
 SPINAT, P., BROUTY, C. & WHULER, A. (1983). *Z. Kristallogr.* Sous presse.
 WILLIAMS, D. E. (1964). *LCR2. A Fortran Lattice-Constant Refinement Program*. USAEC Report IS-1052.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 1087–1089

Structure du Chlorhydrate de $\{[(o\text{-Méthoxyphényl})\text{-}4\text{ pipérazinyl-}1]\text{-}2\text{ éthyl}\}\text{-}2\text{ Diméthyl-}4,4\text{ }2H,4H\text{-Isoquinolinedione-}1,3\text{-Éthanol (AR-C239), } C_{24}H_{30}N_3O_3^+ \cdot Cl^- \cdot C_2H_6O$

PAR ALAIN CARPY, MICHEL GOURSOLLE ET JEAN-MICHEL LÉGER

Laboratoire de Chimie Analytique, ERA 890 CNRS, Faculté de Pharmacie, Université de Bordeaux II, 91 rue Leyteire, 33076 Bordeaux CEDEX, France

(Reçu le 15 novembre 1982, accepté le 7 avril 1983)

Abstract. α_1 -Adrenoceptor antagonist. Antihypertensive drug. $M_r = 489.8$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 9.749$ (2), $b = 11.287$ (5), $c = 13.815$ (1) Å, $\alpha = 77.43$ (2), $\beta = 83.99$ (1), $\gamma = 69.96$ (3)°, $V = 1393.2$ (5) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.17$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.54178$ Å, $\mu =$

29.8 cm⁻¹, $F(000) = 524$, room temperature. Final $R = 0.070$ for 2643 reflections. The bridge chain is in the fully extended conformation and is perpendicular to the isoquinoline plane. N—H...Cl hydrogen bonds contribute to the crystalline cohesion.

Introduction. Parmi les agents antihypertenseurs en cours d'étude, l'AR-C239 semble promis à un avenir en thérapeutique. Les premiers résultats pharmacologiques ont montré qu'il s'agissait d'un antagoniste sélectif des récepteurs α -adrénergiques post-synaptiques (récepteurs α_1).

L'étude conformationnelle de ce composé entre dans le cadre d'un sujet de recherche développé au laboratoire sur les facteurs de discrimination des molécules α -adrénergiques (α_1 et α_2 ; agonistes et antagonistes).

Partie expérimentale. Cristaux prismatiques incolores (dans l'éthanol), $0,30 \times 0,20 \times 0,15$ mm, diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4, monochromateur graphite orienté, paramètres cristallins affinés à partir de 25 réflexions indépendantes, pas d'extinctions systématiques, correction par L_p , pas de correction d'absorption, $\theta_{\max} = 60^\circ$, h de -10 à $+10$, k de -12 à $+12$, l de 0 à 15 , deux réflexions de contrôle (122 et 007) mesurées toutes les 5400 s, aucune dérive d'intensité, 3113 réflexions indépendantes, 2643 avec $I \geq 3\sigma(I)$; méthodes directes, programme MULTAN (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978), affinement sur F par moindres carrés, matrice diagonale, schéma de pondération: $w = 1$ si $|F_o| < P$, $w = \sqrt{(F_o^2 \max / 10)}$, $w = (P/F_o)^2$ si $|F_o| > P$; groupe $P\bar{1}$, anisotropie pour les atomes non-hydrogènes C, O, N, Cl et Cl', éthanol trouvé par Fourier-différence, H placés en positions théoriques (agitation isotrope), R final = 0,070, $R_w = 0,084$, $S = 4,735$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 1,78$, Fourier-différence final: $\Delta\rho < 0,80$ e \AA^{-3} ; f_i des atomes non-hydrogènes (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974), f_i des H (Stewart, Davidson & Simpson, 1965); IRIS 80, CII, Centre Interuniversitaire de Calcul (Talence).

Discussion. Le Tableau 1 donne les paramètres atomiques, le Tableau 2 les distances et angles interatomiques.*

Le cycle isoquinoline est presque plan (plan I); le cycle pipérazine adopte une conformation chaise (Fig. 1): les atomes N(17) et N(20) sont situés de part et d'autre du plan contenant les carbones C(18), C(19), C(21) et C(22) (plan II). Le plan III est constitué par le cycle phényle terminal. Les angles formés par plan I-plan II, plan I-plan III et plan II-plan III sont égaux à $62(1)$, $20(1)$ et $46(1)^\circ$ respectivement. La position de l'azote protoné N(17) est définie par les deux angles de torsion $\tau_1 = C(2)-N(1)-C(15)-C(16) \simeq 90^\circ$ et $\tau_2 = N(1)-C(15)-C(16)-N(17) \simeq 180^\circ$.

* Les listes des facteurs de structure, les facteurs d'agitation thermique anisotrope, les coordonnées des atomes d'hydrogène et les plans moyens d'atomes ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38518: 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 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) pour O, N, C et Cl et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalente

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
N(1)	-2542 (9)	8523 (8)	6612 (5)	3,9 (5)
C(2)	-3764 (14)	9095 (12)	7185 (7)	5,0 (8)
C(3)	-4685 (11)	10451 (10)	6859 (6)	3,9 (7)
C(4)	-4037 (10)	11174 (9)	5971 (6)	3,5 (6)
C(5)	-4705 (13)	12513 (11)	5619 (8)	4,8 (8)
C(6)	-4103 (15)	13152 (11)	4823 (8)	5,4 (9)
C(7)	-2840 (15)	12537 (11)	4350 (7)	5,1 (8)
C(8)	-2174 (12)	11229 (10)	4676 (7)	4,2 (7)
C(9)	-2775 (10)	10547 (9)	5482 (6)	3,2 (6)
C(10)	-2032 (10)	9178 (9)	5763 (6)	3,6 (6)
O(11)	-1002 (9)	8583 (8)	5285 (6)	5,6 (6)
O(12)	-4095 (15)	8430 (11)	7919 (7)	9,0 (10)
C(13)	-6149 (16)	10437 (17)	6588 (10)	6,8 (12)
C(14)	-4909 (16)	11136 (14)	7747 (8)	6,1 (10)
C(15)	-1719 (13)	7147 (11)	6963 (8)	4,8 (8)
C(16)	-2321 (12)	6322 (10)	6522 (7)	4,0 (7)
N(17)	-1485 (9)	4937 (7)	6827 (5)	3,4 (5)
C(18)	-1569 (12)	4456 (10)	7946 (6)	3,9 (7)
C(19)	-786 (11)	3058 (9)	8217 (6)	3,6 (6)
N(20)	-1391 (9)	2344 (7)	7698 (4)	3,5 (5)
C(21)	-1171 (12)	2751 (10)	6620 (6)	4,0 (7)
C(22)	-2006 (12)	4117 (10)	6314 (6)	3,9 (7)
C(23)	-969 (11)	1006 (9)	8084 (6)	3,6 (6)
C(24)	-83 (13)	95 (10)	7553 (7)	4,7 (8)
C(25)	242 (17)	-1198 (12)	7935 (9)	6,0 (10)
C(26)	-311 (19)	-1607 (13)	8842 (10)	6,5 (11)
C(27)	-1219 (16)	-706 (13)	9403 (8)	5,9 (10)
C(28)	-1545 (12)	580 (11)	9016 (7)	4,2 (7)
O(29)	-2432 (9)	1536 (8)	9480 (5)	5,5 (6)
C(30)	-3151 (20)	1143 (19)	10413 (9)	8,3 (14)
Cl(31)	-1713 (3)	5527 (3)	3695 (2)	5,0 (2)
O(32)	-1510 (17)	4604 (17)	11709 (10)	11,2 (14)
C(33)	-2837 (31)	5472 (34)	11167 (16)	13,2 (27)
C(34)	-4126 (40)	5414 (44)	11640 (30)	16,8 (41)

Tableau 2. Distances (\AA) et angles ($^\circ$) interatomiques

N(1)-C(2)	1,40 (2)	N(17)-C(18)	1,53 (1)
N(1)-C(10)	1,39 (2)	N(17)-C(22)	1,52 (1)
N(1)-C(15)	1,48 (2)	C(18)-C(19)	1,48 (2)
C(2)-C(3)	1,48 (2)	C(19)-N(20)	1,48 (1)
C(2)-O(12)	1,21 (2)	N(20)-C(21)	1,48 (2)
C(3)-C(4)	1,53 (2)	N(20)-C(23)	1,42 (1)
C(3)-C(13)	1,52 (2)	C(21)-C(22)	1,47 (2)
C(3)-C(14)	1,55 (2)	C(23)-C(24)	1,39 (2)
C(4)-C(5)	1,42 (2)	C(23)-C(28)	1,40 (2)
C(4)-C(9)	1,38 (2)	C(24)-C(25)	1,38 (2)
C(5)-C(6)	1,37 (2)	C(25)-C(26)	1,36 (2)
C(6)-C(7)	1,37 (2)	C(26)-C(27)	1,41 (2)
C(7)-C(8)	1,39 (2)	C(27)-C(28)	1,37 (2)
C(8)-C(9)	1,41 (2)	C(28)-O(29)	1,37 (2)
C(9)-C(10)	1,45 (2)	O(29)-C(30)	1,46 (2)
C(10)-O(11)	1,22 (2)		
C(15)-C(16)	1,51 (2)	O(32)-C(33)	1,49 (4)
C(16)-N(17)	1,48 (2)	C(33)-C(34)	1,37 (6)
C(2)-N(1)-C(10)	124 (1)	N(1)-C(15)-C(16)	110 (1)
C(2)-N(1)-C(15)	117 (1)	C(15)-C(16)-N(17)	111 (1)
C(10)-N(1)-C(15)	119 (1)	C(16)-N(17)-C(18)	112,8 (9)
N(1)-C(2)-C(3)	121 (1)	C(16)-N(17)-C(22)	111,4 (9)
N(1)-C(2)-O(12)	118 (1)	C(18)-N(17)-C(22)	108,5 (8)
C(3)-C(2)-O(12)	121 (1)	N(17)-C(18)-C(19)	111,3 (9)
C(2)-C(3)-C(4)	114 (1)	C(18)-C(19)-N(20)	110,4 (9)
C(2)-C(3)-C(13)	107 (1)	C(19)-N(20)-C(21)	108,3 (9)
C(2)-C(3)-C(14)	108 (1)	C(19)-N(20)-C(23)	114,4 (9)
C(4)-C(3)-C(13)	109 (1)	C(21)-N(20)-C(23)	117,2 (9)
C(4)-C(3)-C(14)	109 (1)	N(20)-C(21)-C(22)	110 (1)
C(13)-C(3)-C(14)	109 (1)	N(17)-C(22)-C(21)	111 (1)
C(3)-C(4)-C(5)	121 (1)	N(20)-C(23)-C(24)	123 (1)
C(3)-C(4)-C(9)	121 (1)	N(20)-C(23)-C(28)	119 (1)
C(5)-C(4)-C(9)	118 (1)	C(24)-C(23)-C(28)	119 (1)
C(4)-C(5)-C(6)	121 (1)	C(23)-C(24)-C(25)	121 (1)
C(5)-C(6)-C(7)	122 (1)	C(24)-C(25)-C(26)	120 (2)
C(6)-C(7)-C(8)	119 (1)	C(25)-C(26)-C(27)	120 (2)
C(7)-C(8)-C(9)	121 (1)	C(26)-C(27)-C(28)	119 (1)
C(4)-C(9)-C(8)	120 (1)	C(23)-C(28)-C(27)	121 (1)
C(4)-C(9)-C(10)	122 (1)	C(23)-C(28)-O(29)	115 (1)
C(8)-C(9)-C(10)	117 (1)	C(27)-C(28)-O(29)	124 (1)
N(1)-C(10)-C(9)	118 (1)	C(28)-O(29)-C(30)	117 (1)
N(1)-C(10)-O(11)	119 (1)		
C(9)-C(10)-O(11)	123 (1)	O(32)-C(33)-C(34)	114 (3)

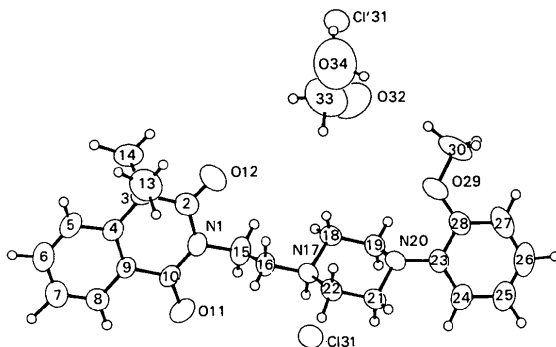


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule et numérotation atomique.

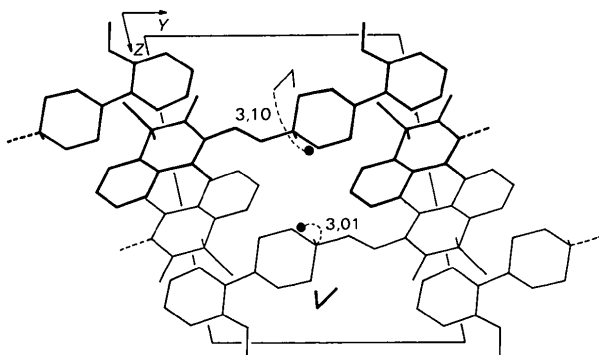


Fig. 2. Projection sur (100) suivant O_x .

L'azote protoné et les groupements aromatiques sont impliqués dans le mode de fixation des ligands adrénergiques sur leurs récepteurs spécifiques (Easson & Steadman, 1933; Pullman, Coubeils, Courrière &

Gervois, 1972). La distance $N(17)-\pi_1$ [π_1 milieu de $C(4)-C(9)$] est égale à 6,18 (2) Å quant à $N(17)-\pi_2$ (π_2 centre du noyau phényle), elle vaut 5,67 (2) Å. Les distances $N(17)$ -plan I et $N(17)$ -plan III sont respectivement égales à 1,13 (1) et 0,43 (1) Å. C'est ainsi que la position de $N(17)$ par rapport au groupement méthoxyphényle est très voisine de celle trouvée pour les pôles équivalents dans le WB-4101, autre antagoniste α_1 spécifique (Carpy, Colleter & Léger, 1981).

Le cristal est caractérisé par un empilement moléculaire sensiblement parallèle à l'axe (010) (Fig. 2). La cohésion cristalline est étayée par la liaison hydrogène $N(17)\cdots Cl(31)$ ($\bar{x}, 1-y, 1-z$) = 3,01 (1) Å, $N(17)-H(170)$ = 1,0 (1) Å, $H(170)\cdots Cl(31)$ = 2,0 (1) Å, $N-H\cdots Cl$ = 174 (1)°. L'hydroxyle de l'éthanol est lié par liaison hydrogène à l'ion Cl^- : $O(32)\cdots Cl(31)$ ($x, y, 1+z$) = 3,10 (2) Å.

Les auteurs remercient les Laboratoires Karl Thomae GmbH (RFA) qui leur ont fourni l'échantillon étudié.

Références

- CARPY, A., COLLETER, J.-C. & LÉGER, J. M. (1981). *Cryst. Struct. Commun.* **10**, 1391-1395.
 EASSON, L. H. & STEADMAN, E. (1933). *Biochem. J.* **27**, 1257-1268.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN78. A system of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
 PULLMAN, B., COUBEILS, J.-L., COURRIÈRE, PH. & GERVOIS, J.-P. (1972). *J. Med. Chem.* **15**, 17-23.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.

Acta Cryst. (1983). C39, 1089-1092

Benzotriazole 1-Oxide and 1-Hydroxybenzotriazole, $C_6H_5N_3O$: Structures of Both Tautomeric Forms*

BY ROLAND BOSCH, GÜNTHER JUNG AND WERNER WINTER†

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1, Federal Republic of Germany

(Received 3 January 1983; accepted 11 April 1983)

Abstract. (I) $C_6H_5N_3O.H_2O$, $M_r = 153.14$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 10.343$ (3), $b = 9.514$ (2), $c = 7.094$ (2) Å, $\beta = 98.81$ (2)°, $V = 689.7$ (1) Å³, $D_x = 1.475$ Mg m⁻³, $Z = 4$, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu(Mo K\alpha) = 0.048$ mm⁻¹, $F(000) = 264$, room temperature. (II)

$C_6H_5N_3O$, $M_r = 135.13$, monoclinic, $C2/c$, $a = 12.233$ (3), $b = 7.937$ (5), $c = 13.164$ (2) Å, $\beta = 104.75$ (1)°, $V = 1236.0$ (1) Å³, $D_x = 1.452$ (1) Mg m⁻³, $Z = 8$, $\mu(Mo K\alpha) = 0.066$ mm⁻¹, $F(000) = 560$, room temperature. $R = 0.037$ (I) and 0.042 (II) for, respectively, 1070 and 1045 observed reflexions. The *N*-oxide tautomer (I) crystallizes from aqueous methanolic solutions as a hydrate and the *N*-hydroxy tautomer (II) from anhydrous ethanol/ether mixtures.

* Dedicated to Professor Dr Rolf Geiger on the occasion of his 60th birthday.

† To whom correspondence should be addressed.