

Fig. 2. The tetrahydropyridoazepine fragment showing: (a) the chair conformer, (b) the skew-boat conformer.

**Discussion.** Atomic coordinates are given in Table 1 with bond lengths and angles in Table 2. The molecule lies on a plane perpendicular to **b** at  $y = 0.4$ , along the line  $0,0.4,1;1,0.4,0$ . The dimensions about C(5) and C(6) show unambiguously that the correct formulation for the azepine ring is (II). The phenyl group is rotated by  $70.0(4)^\circ$  from the plane C(5),C(10),C(11),C(9). The majority conformer of the saturated ring has the torsion angle C(11)–C(10)–C(4)–C(31) =  $26.8(9)^\circ$ , indicating a distorted chair conformation (Fig. 2a). The

minority conformer has the corresponding torsion angle of  $-18.5(8)^\circ$  for the skew-boat isomer (Fig. 2b). N(1)–C(12) =  $1.339(9)$  Å and thus must be a partial double bond. This is confirmed by the planar geometry at N(1) [ $\Sigma$  angles at N(1) =  $358.5^\circ$ ]. The torsion angle C(12)–N(1)–C(11)–C(10),  $-113.5(8)^\circ$ , shows that the N(1)–C(12) vector lies between the axial and equatorial directions at N(1). All other bond lengths and angles have typical values. There is a hydrogen bond between N(15) and O(14) of the molecule related by (0,0,1).

#### References

- IDDON, B., METH-COHN, O., SCRIVEN, E. F. V., SUSCHITZKY, H. & GALLACHER, P. T. (1979). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 900–915.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.  
 MOTHERWELL, W. D. S. & CLEGG, W. (1978). *PLUTO*. Program for molecular drawings. Univ. of Cambridge, England.  
 ROBERTS, P. & SHELDRIK, G. M. (1975). *XANADU*. Program for crystallographic calculations. Univ. of Cambridge, England.  
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.  
 SUSCHITZKY, H. (1980). *Heterocycl. Lect.* S-1–14.

*Acta Cryst.* (1983). **C39**, 1412–1414

## Acétyl-1 Triméthyl-2,3,5 Dihydro-2,3 1H-Benzazépine-1-(2R\*, 3R\*), C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO (2a), et Acétyl-1 Triméthyl-2,3,5 Dihydro-2,3 1H-Benzazépine-1-(2R\*, 3S\*), C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO (2b). Deux Benzazépines Diastéréoisomères

PAR LOÏC TOUPET

Groupe de Physique Cristalline, ERA au CNRS n° 07015, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

ET PHILIPPE URIAC

Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, UER Médico-Pharmaceutiques, avenue L. Bernard, 35043 Rennes CEDEX, France

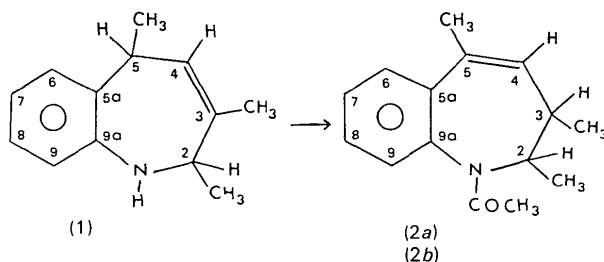
(Reçu le 7 février 1983, accepté le 13 juin 1983)

**Abstract.** (2a):  $M_r = 229.3$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 7.318(2)$ ,  $b = 13.664(3)$ ,  $c = 14.646(3)$  Å,  $\beta = 119.1(2)^\circ$ ,  $V = 1279.6$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.189$  Mg m<sup>-3</sup>, Mo  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 0.069$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 496$ ,  $T = 298$  K,  $R_w = 0.068$  for 1271 observations. (2b):  $M_r = 229.3$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 9.425(2)$ ,  $b = 17.341(3)$ ,  $c = 9.063(2)$  Å,  $\beta = 114.6(2)^\circ$ ,  $V = 1346.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.131$  Mg m<sup>-3</sup>, Mo  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 0.066$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 496$ ,  $T = 298$  K,  $R_w = 0.051$  for 1025 observations. These two X-ray analyses allow the elucidation of the stereochemistry of these benz-

azepines and a comparison with biologically active benzodiazepines. The results of the NMR studies are also explained.

**Introduction.** Les deux benzazépines diastéréoisomères (2a) et (2b) sont obtenues à partir de la benzazépine (1) par transposition allylique puis *N*-acétylation (Bonnic, Huet, Lattes & Bouget, 1968; Uriac, 1982). L'étude cristallographique de ces deux isomères (2R\*, 3R\*) et (2R\*, 3S\*) a été nécessaire pour confirmer les attributions de configuration relative basées sur les constantes de couplage <sup>1</sup>H RMN  $J[H(2)H(3)]$  et les études

en  $^{13}\text{C}$  RMN (Uriac & Huet, 1983). Ce travail doit également permettre de faire une étude conformationnelle dans cette famille de produits potentiellement actifs en pharmacologie.



**Partie expérimentale.** Les cristaux, obtenus par évaporation d'une solution dans l'éthanol, ont une forme parallélépipédique,  $0,12 \times 0,15 \times 0,20$  mm (2a) et  $0,10 \times 0,13 \times 0,20$  mm (2b); les paramètres et groupes d'espace déterminés par films de Weissenberg (25 réflexions), affinés par moindres carrés sur diffractomètre 4 cercles;  $1 < \theta < 28^\circ$ , balayage =  $1^\circ$  en mode  $\omega/2\theta$ ; 2363 réflexions uniques,  $h$  0–8,  $k$  0–17,  $l$  –9–8 ( $R_{\text{int}} = 0,022$ ), 1271 avec  $I > \sigma(I)$  pour (2a) et 2457 réflexions uniques,  $h$  –7–8,  $k$  0–16,  $l$  0–17 ( $R_{\text{int}} = 0,030$ ), 1025 avec  $I > \sigma(I)$  pour (2b); les réflexions standards utilisées: 300, 200, 004 pour (2a) et 031, 240 pour (2b) avec des variations respectives de  $\pm 2,2\%$  et  $\pm 1,4\%$ ; le diffractomètre étant un CAD-4 Enraf–Nonius du Centre de Diffractométrie de l'Université de Rennes. La résolution des deux structures par des méthodes directes (Germain, Main & Woolfson, 1971) avec les programmes SDP Enraf–Nonius (Frenz, 1978); dans chaque cas, la totalité des atomes lourds obtenue à partir du meilleur set du programme FASTAN; les atomes d'hydrogène déterminés à partir d'une seule série différence [entre les densités 0,455 et 0,277 e  $\text{\AA}^{-3}$  pour (2a) et entre 0,385 et 0,290 e  $\text{\AA}^{-3}$  pour (2b)] après le meilleur affinement anisotropique des atomes lourds; le dernier affinement (basé sur  $F$ ) effectué sur tous les paramètres (sauf les coefficients d'agitation thermique des atomes d'hydrogène), selon le schéma  $1/w = \sigma^2/F = \frac{1}{4} |(\sigma^2/I) + (0,04)^2 I|$  a donné: pour (2a):  $R_w = 0,068$  ( $R = 0,056$ ) avec 1271 observations et pour (2b):  $R_w = 0,051$  ( $R = 0,054$ ) avec 1025 observations.  $\Delta/\sigma$  dans le dernier affinement ont été,

pour les atomes non-hydrogène, de 0,08 et 0,07 et pour les atomes d'hydrogène de 0,5 et 0,4.\*

**Discussion.** Les paramètres atomiques sont donnés dans les Tableaux 1 et 2, les longueurs des liaisons et

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38675: 15 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 et  $B_{\text{eq}}$  du composé (2a) avec écartis-type

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)^*$
O	0,4840 (4)	0,3613 (2)	0,0211 (2)	5,80 (9)
N	0,3094 (4)	0,4412 (2)	0,1733 (2)	3,24 (7)
C(1)	0,1328 (4)	0,4965 (3)	0,2486 (3)	2,99 (8)
C(2)	0,0089 (5)	0,4602 (3)	0,3512 (2)	2,99 (8)
C(3)	0,0435 (5)	0,3642 (3)	0,3871 (2)	3,28 (9)
C(4)	0,2217 (5)	0,3131 (3)	0,3472 (3)	3,8 (1)
C(5)	0,4401 (5)	0,3272 (3)	0,2571 (3)	4,0 (1)
C(6)	0,4809 (5)	0,4226 (3)	0,1970 (3)	3,6 (1)
C(7)	0,3271 (5)	0,4058 (3)	0,0844 (3)	3,9 (1)
C(8)	0,1490 (6)	0,4198 (4)	0,0617 (3)	5,5 (1)
C(9)	–0,1459 (6)	0,3214 (3)	0,4611 (3)	4,9 (1)
C(10)	0,5984 (6)	0,3055 (4)	0,2918 (4)	6,2 (1)
C(11)	0,5153 (6)	0,5108 (3)	0,2511 (3)	4,8 (1)
C(12)	0,0962 (5)	0,5872 (3)	0,2201 (3)	3,61 (9)
C(13)	–0,0669 (5)	0,6446 (3)	0,2907 (3)	4,3 (1)
C(14)	–0,1910 (5)	0,6106 (3)	0,3908 (3)	4,5 (1)
C(15)	–0,1544 (5)	0,5207 (3)	0,4191 (3)	3,8 (1)

$$* B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j \text{ (Willis & Pryor, 1975).}$$

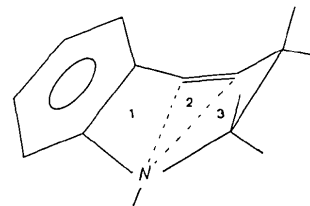
Tableau 2. Coordonnées atomiques et  $B_{\text{eq}}$  du composé (2b) avec écartis-type

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)^*$
O	0,0747 (5)	0,3454 (2)	0,3343 (4)	5,71 (9)
N	0,8091 (3)	0,3727 (2)	0,2476 (5)	3,40 (9)
C(1)	0,6490 (4)	0,3520 (2)	0,2325 (5)	3,1 (1)
C(2)	0,5898 (4)	0,3846 (2)	0,3331 (6)	3,1 (1)
C(3)	0,6831 (4)	0,4442 (2)	0,4459 (6)	3,5 (1)
C(4)	0,7535 (5)	0,5004 (2)	0,4012 (7)	4,1 (1)
C(5)	0,2601 (5)	0,0106 (2)	0,2623 (7)	4,1 (1)
C(6)	0,8315 (5)	0,4490 (3)	0,1920 (6)	4,1 (1)
C(7)	0,9414 (5)	0,3279 (2)	0,3235 (6)	4,1 (1)
C(8)	0,9213 (6)	0,2556 (3)	0,4006 (9)	6,0 (2)
C(9)	0,6951 (5)	0,0611 (3)	0,1088 (8)	5,1 (1)
C(10)	0,2043 (7)	0,0903 (3)	0,2865 (13)	7,9 (2)
C(11)	0,7884 (6)	0,0538 (3)	0,5190 (10)	7,1 (2)
C(12)	0,5613 (5)	0,2980 (3)	0,1243 (6)	4,2 (1)
C(13)	0,4104 (5)	0,2751 (3)	0,1139 (7)	4,7 (1)
C(14)	0,3505 (5)	0,3058 (3)	0,2126 (6)	4,2 (1)
C(15)	0,4380 (5)	0,3600 (2)	0,3203 (6)	3,8 (1)

$$* B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j \text{ (Willis & Pryor, 1975).}$$

Tableau 3. Les plans moyens des composés (2a) et (2b)

	Dérivé (2a)	Dérivé (2b)
Plan 1	$0,8447x - 0,4442y - 0,2986z + 6,2871 = 0$	$-0,1374x + 0,7107y - 0,6900z - 2,7253 = 0$
Plan 2	$-0,6428x - 0,6762y - 0,3599z + 7,1212 = 0$	$-0,5654x + 0,1784y - 0,8053z + 4,2744 = 0$
Plan 3	$-0,2365x - 0,7441y - 0,6248z + 6,8102 = 0$	$-0,4987x + 0,3423y - 0,7963z + 2,4325 = 0$
Angles dièdres ( $^\circ$ )		
1–2	18,0	40,5
2–3	28,4	10,2
1–3	44,2	30,5



les angles dans la Fig. 1. Une vue de chaque molécule (Johnson, 1965) est donnée dans la Fig. 2.

Les résultats obtenus confirment la stéréochimie des deux molécules en particulier au niveau des carbones asymétriques C(5) et C(6) (notre numérotation: Fig. 1): dans le composé (2a) les atomes d'hydrogène H(5) et H(6) sont en position *cis* avec un angle dièdre de 39(2)° et, dans le composé (2b), ces atomes sont en position

*trans* avec un angle dièdre calculé de 180(2)°. Ceci confirme les constantes de couplage  $J$ [H(5) H(6)] observées en <sup>1</sup>H RMN: 6,5 Hz pour (2a) et 10 Hz pour (2b).

On peut remarquer également que les deux cycles benzazépine ont une conformation pseudo-bateau caractéristique comme le confirment les angles dièdres calculés dans chaque cycle benzazépine (Tableau 3).

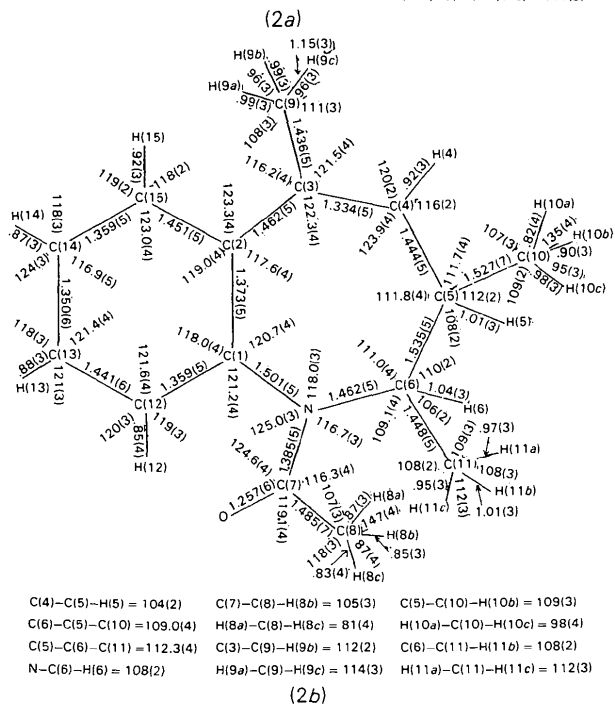
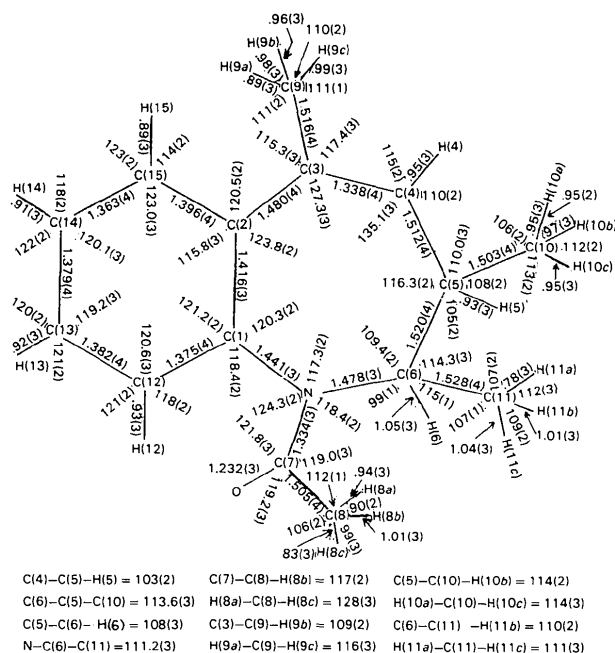


Fig. 1. Longueurs des liaisons (Å) et angles (°) des composés (2a) et (2b).

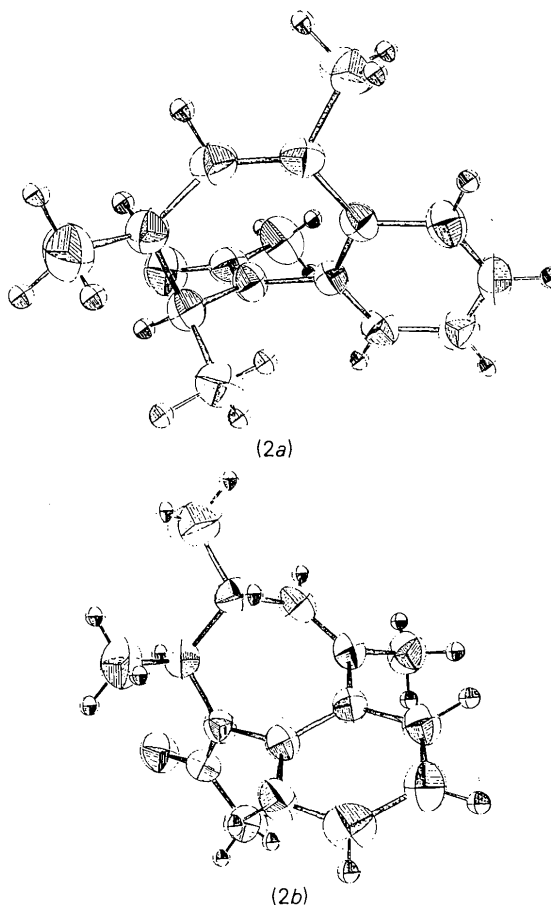


Fig. 2. Représentation ORTEP (Johnson, 1965) des deux composés.

#### Références

- BONNIC, J., HUET, J., LATTES, A. & BOUGET, H. (1968). *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, **267**, 1350.
- FRENZ, B. A. (1978). *Enraf-Nonius CAD-4 SDP. A Real Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal-Structure Determination in Crystallography*. Dans *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTHOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64-71. Delft Univ. Press.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
- JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- URIA, P. (1982). Thèse. Rennes.
- URIA, P. & HUET, J. (1983). *Org. Magn. Reson.* A paraître.
- WILLIS, B. T. M. & PRYOR, A. W. (1975). *Thermal Vibrations in Crystallography*, pp. 101-102. Cambridge Univ. Press.