

MOTHERWELL, W. D. S. & CLEGG, W. (1978). *PLUTO78*. Program for plotting molecular and crystal structures. Univ. of Cambridge, England.
 ORLEK, B. S., SAMMES, P. G., KNOTT-HUNZIKER, V. & WALEY, S. (1979). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 962–963.
 PAGE, M. I. (1984). *Acc. Chem. Res.* In the press.

PROCTOR, P., GENSMANTEL, N. P. & PAGE, M. I. (1982). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1185–1192.
 SHAKKED, Z. & RABINOVICH, D. (1977). Proc. Fourth Eur. Crystallogr. Meet., Oxford, pp. 142–143.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

Acta Cryst. (1984). C40, 1219–1220

Configuration Absolue du *p*-Bromobenzoyl-1 Perhydroindolecarboxylate-2 d'Ethyle-(2*S*,3*aS*,7*aS*) Hydraté, C₁₈H₂₂BrNO₃.H₂O

PAR FRANCIS ROBERT ET YVES JEANNIN

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, ERA 608, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

ET MICHEL VINCENT ET MICHEL LAUBIE

Institut de Recherche Servier, 14 rue du Val d'Or, 92150 Suresnes, France

(Reçu le 28 juin 1983, accepté le 5 mars 1984)

Abstract. $M_r = 398.3$, tetragonal, $P4_3$, $a = b = 14.067$ (6), $c = 9.654$ (3) Å, $V = 1910$ (2) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.385$ g cm⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 21.16$ cm⁻¹, $F(000) = 824$, room temperature, final $R = 0.068$ for 896 observed reflexions. The absolute configuration is 2*S*,3*aS*,7*aS*. Each water molecule is linked by three hydrogen bonds; two with other water molecules and one with the oxygen of the benzoyl group. The chain formed by the water molecules is wrapped around the fourfold axis. The five-membered ring has an envelope conformation.

Introduction. De nouveaux dérivés du perhydroindole présentant un fort pouvoir inhibiteur vis à vis de l'enzyme de conversion de l'angiotensine ont été synthétisés par Vincent, Remond, Portevin, Serkiz & Laubie (1982). Il s'est avéré nécessaire d'effectuer une étude structurale aux rayons X afin de confirmer la configuration absolue de ces composés. Dans ce but Vincent a préparé le dérivé bromobenzoylé du perhydroindolecarboxylate-2 d'éthyle.

Partie expérimentale. Parallélépipèdes translucides 0,60 × 0,20 × 0,15 mm, CAD-4 Enraf-Nonius, Mo $K\alpha$ avec monochromateur, $\theta < 23^\circ$. 9 réflexions pour déterminer les paramètres de maille. Pas de variation des 3 étalons, 1413 réflexions indépendantes dont 896 avec $I > 3\sigma(I)$, corrections de Lorentz et de polarisation, pas de correction de l'absorption. $-9 \leq h \leq 10$, $0 \leq k \leq 15$, $0 \leq l \leq 10$. Section de Patterson pour localiser l'atome de brome puis Fourier successifs. Affinements des paramètres en matrice

complète à partir des F_o avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope (*SHELX*; Sheldrick, 1976). Pour les hydrogènes distances C–H fixées à 1,08 Å, et même B isotrope affiné à la valeur de 6,9 Å². La molécule d'eau a été trouvée sur une série différence. En fin d'affinement $R = 0,068$, $R_w = 0,066$ avec $w = 1.0$. La précision médiocre sur les paramètres atomiques est due aux coefficients d'agitation thermiques élevés. Max. $\Delta/\sigma = 0,09$; série différence finale: $\Delta\rho \leq 10,31$ e Å⁻³.* Origine des facteurs de diffusion: *SHELX*. Ordinateur IRIS 80 de l'Université Pierre et Marie Curie.

Discussion. Les coordonnées atomiques sont données dans le Tableau 1 et les longueurs de liaisons et angles de valence dans le Tableau 2.

Grâce à la présence du brome la configuration absolue a été déterminée d'une part à partir de R (0,072 en $P4_1$ et 0,068 en $P4_3$) et d'autre part en comparant 19 facteurs de structure de paires de Bijvoet: 13 sont en faveur de $P4_3$. Les trois atomes H(2), H(3a), H(7a) liés aux trois carbones asymétriques C(2), C(3a), C(7a) sont du même côté du cycle à cinq. Il en résulte une configuration 2*S*,3*aS*,7*aS* comme l'étude des dérivés non substitués par RMN l'avait suggéré (Fig. 1). Le cycle à cinq atomes a une forme enveloppe avec N,

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des coordonnées des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39316: 7 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.

C(2), C(3), C(7a) sensiblement dans le même plan et C(3a) à 0,55 (1) Å en dehors de ce plan. Les atomes C(2), C(15), O(2), O(3), C(16) constituent un second plan (aux erreurs expérimentales près). L'angle dièdre entre ces plans est de 76 (1)°.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j B_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

| | x | y | z | B _{eq} (Å ²) |
|----------------|------------|------------|------------|-----------------------------------|
| Br | 0,1584 (2) | 0,0813 (2) | 0,0000 | 9,54 (9) |
| N | 0,224 (1) | 0,5198 (9) | -0,323 (2) | 3,9 (4) |
| O(1) | 0,243 (1) | 0,5481 (9) | -0,096 (1) | 6,5 (4) |
| O(2) | 0,0991 (8) | 0,6795 (9) | -0,277 (2) | 7,4 (5) |
| O(3) | 0,2276 (8) | 0,7735 (8) | -0,275 (2) | 5,0 (4) |
| C(2) | 0,251 (1) | 0,619 (1) | -0,357 (2) | 4,4 (5) |
| C(3) | 0,250 (1) | 0,622 (1) | -0,516 (2) | 5,2 (6) |
| C(3a) | 0,256 (1) | 0,519 (1) | -0,556 (2) | 5,8 (6) |
| C(4) | 0,223 (2) | 0,500 (2) | -0,708 (2) | 9,1 (10) |
| C(5) | 0,112 (2) | 0,500 (2) | -0,723 (3) | 10,7 (11) |
| C(6) | 0,071 (2) | 0,437 (2) | -0,619 (3) | 8,8 (9) |
| C(7) | 0,093 (1) | 0,467 (1) | -0,473 (2) | 6,3 (7) |
| C(7a) | 0,200 (1) | 0,465 (1) | -0,446 (2) | 4,0 (5) |
| C(8) | 0,227 (1) | 0,494 (1) | -0,192 (2) | 4,6 (6) |
| C(9) | 0,207 (1) | 0,391 (1) | -0,152 (2) | 3,4 (4) |
| C(10) | 0,130 (1) | 0,369 (1) | -0,071 (2) | 4,5 (5) |
| C(11) | 0,114 (1) | 0,280 (1) | -0,025 (2) | 5,4 (6) |
| C(12) | 0,176 (1) | 0,209 (1) | -0,063 (2) | 4,6 (6) |
| C(13) | 0,255 (1) | 0,227 (1) | -0,148 (2) | 4,6 (5) |
| C(14) | 0,266 (1) | 0,318 (1) | -0,192 (2) | 4,9 (5) |
| C(15) | 0,181 (1) | 0,690 (1) | -0,294 (2) | 4,7 (6) |
| C(16) | 0,173 (1) | 0,852 (1) | -0,230 (3) | 6,9 (7) |
| C(17) | 0,134 (2) | 0,904 (1) | -0,339 (3) | 8,5 (9) |
| O _w | 0,434 (1) | 0,493 (1) | 0,026 (2) | 10,0 (6) |

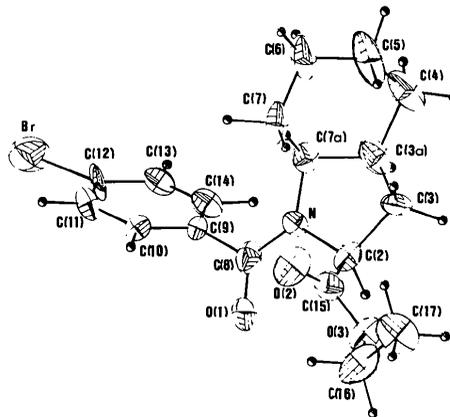


Fig. 1. Projection ORTEP (Johnson, 1965) de la molécule.

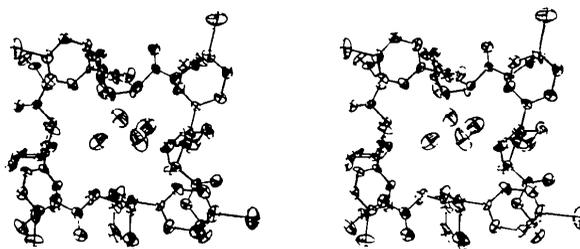


Fig. 2. Vue stéréoscopique de l'assemblage moléculaire.

Tableau 2. Longueurs de liaisons (Å) et angles de valence (°)

| | | | |
|-------------------|----------|------------------|----------|
| Br—C(12) | 1,91 (2) | C(5)—C(6) | 1,45 (4) |
| C(12)—C(13) | 1,40 (3) | C(4)—C(5) | 1,57 (4) |
| C(13)—C(14) | 1,35 (2) | C(3a)—C(4) | 1,55 (3) |
| C(9)—C(14) | 1,38 (2) | C(3a)—C(7a) | 1,51 (3) |
| C(9)—C(10) | 1,37 (2) | C(3a)—C(3) | 1,51 (2) |
| C(10)—C(11) | 1,35 (2) | C(3)—C(2) | 1,52 (3) |
| C(11)—C(12) | 1,38 (2) | C(2)—C(15) | 1,53 (2) |
| C(8)—C(9) | 1,52 (2) | C(15)—O(2) | 1,18 (2) |
| C(8)—O(1) | 1,22 (2) | C(15)—O(3) | 1,35 (2) |
| C(9)—N | 1,30 (3) | O(3)—C(16) | 1,41 (2) |
| N—C(7a) | 1,44 (2) | C(16)—C(17) | 1,39 (3) |
| C(7a)—C(7) | 1,52 (2) | N—C(2) | 1,49 (2) |
| Br—C(12)—C(13) | 117 (1) | C(3a)—C(7a)—C(7) | 113 (2) |
| Br—C(12)—C(11) | 121 (1) | C(6)—C(7)—C(7a) | 111 (2) |
| C(11)—C(12)—C(13) | 122 (2) | C(5)—C(6)—C(7) | 113 (2) |
| C(12)—C(13)—C(14) | 116 (2) | C(4)—C(5)—C(6) | 110 (2) |
| C(13)—C(14)—C(9) | 123 (2) | C(3a)—C(4)—C(5) | 112 (2) |
| C(8)—C(9)—C(14) | 122 (1) | C(4)—C(3a)—C(7a) | 114 (2) |
| C(14)—C(9)—C(10) | 118 (1) | C(4)—C(3a)—C(3) | 113 (2) |
| C(8)—C(9)—C(10) | 120 (1) | C(3)—C(3a)—C(7a) | 106 (2) |
| C(9)—C(10)—C(11) | 122 (2) | C(2)—C(3)—C(3a) | 103 (1) |
| C(10)—C(11)—C(12) | 119 (2) | N—C(2)—C(3) | 104 (1) |
| O(1)—C(8)—C(9) | 116 (2) | C(3)—C(2)—C(15) | 112 (1) |
| N—C(8)—C(9) | 120 (2) | N—C(2)—C(15) | 111 (1) |
| N—C(8)—O(1) | 122 (2) | C(2)—C(15)—O(2) | 127 (2) |
| C(7a)—N—C(8) | 1 (1) | C(2)—C(15)—O(3) | 108 (1) |
| O(2)—N—C(8) | 8 (2) | O(2)—C(15)—O(3) | 125 (2) |
| C(2)—N—C(7a) | 112 (1) | C(15)—O(3)—C(16) | 117 (1) |
| N—C(7a)—C(7) | 111 (1) | O(3)—C(16)—C(17) | 114 (2) |
| N—C(7a)—C(3a) | 100 (1) | | |

Les atomes d'oxygène des molécules d'eau se placent en hélice autour de l'axe quaternaire (Fig. 2). Cet arrangement est dû à un réseau de liaisons hydrogène [distance O_w—O'_w de 1,73 (1) Å et angle O'_w—O_w—O''_w de 140,1 (5)°]. Bien que les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau n'aient pas été trouvés sur la série différence finale on peut penser que le second hydrogène de chaque molécule d'eau est lié à une molécule organique par l'atome O(1) du groupement bromobenzoylé puisque la distance O_w—O(1) est de 3,03 (2) Å, l'angle O(1)—O_w—O'_w est égal à 94,2 (6)° et l'angle O(1)—O_w—O''_w est égal à 120,8 (8)°. Cet ensemble de liaisons hydrogène assure la cohésion cristalline.

Références

- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- VINCENT, M., REMOND, G., PORTEVIN, B., SERKIZ, B. & LAUBIE, M. (1982). *Tetrahedron Lett.* **23**, 16, 1677–1680.