

## Structures de Deux *N*-Aryl-phthalimides. *N*-(Triméthyl-2,4,6 phényl)-phthalimide, $C_{17}H_{15}NO_2$ , et *N*-(*o*-Nitrophényl)-phthalimide, $C_{14}H_8N_2O_4$

PAR STAVROS VOLIOTIS

Département de Chimie, Université de Patras, Patras, Grèce

J. M. ARRIETA

Departamento de Química Inorganica, Universidad del País Vasco, Apartado 644, Bilbao, Espagne

ET GABRIEL GERMAIN

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 25 mai 1983, accepté le 16 mai 1984)

**Abstract.**  $C_{17}H_{15}NO_2$  (A):  $M_r = 265.3$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.260$  (3),  $b = 8.284$  (2),  $c = 8.114$  (3) Å,  $\alpha = 108.69$  (2),  $\beta = 97.50$  (3),  $\gamma = 85.17$  (2)°,  $V = 710.1$  (4) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 1.240$  (1) Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 0.076$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 280$ , room temperature.  $R = 0.043$  for 1448 reflexions.  $C_{14}H_8N_2O_4$  (B):  $M_r = 268.2$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 12.578$  (6),  $b = 7.661$  (2),  $c = 7.324$  (2) Å,  $\alpha = 61.53$  (2),  $\beta = 103.93$  (3),  $\gamma = 104.89$  (3)°,  $V = 593.7$  (4) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 1.500$  (1) Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 0.105$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 276$ , room temperature.  $R = 0.0365$  for 1194 reflexions. The different positions of the rigid phthalimide parts of the molecules may be explained by resonance and the presence of bulky groups in the *ortho* position. The angle between the normals to the mean planes of the two rings (phthalimide and substituted phenyl) is 71.0 (2)° in (A) and 54.0 (2)° in (B).

**Introduction.** Des recherches systématiques sur les applications de l'indice de conjugaison relatif en chimie organique, par Grammaticakis (1981), ont permis de dégager certains règles associant les indices de conjugaison et d'anticonjugaison à l'absorption optique dans l'ultraviolet. On a essayé d'étendre ces règles à d'autres propriétés, comme les spectres de rayons X et d'associer à ces notions de conjugaisons et d'anticonjugaison un aspect géométrique résultant de la cristallographie de ces composés. On peut tirer de cette étude phénoménographique des conclusions facilitant l'identification de ces composés et un guide pour leurs applications physiques et biologiques.

Le présent travail fait partie d'une étude systématique sur la structure atomique des produits organiques cristallisés dont la synthèse a été réalisée et décrite par Grammaticakis (1960).

**Partie expérimentale.** Cristaux du composé (A) incolores, forme petites aiguilles quelques dixièmes de mm. 2099 réflexions mesurées ( $2\theta = 47^\circ$ ,

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires ( $\times 10^4$ ) des composés (A) et (B)

$$B_{eq} = \frac{8}{3}\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Composé (A)				
N(1)	7187 (2)	6068 (3)	10103 (3)	3.86
C(2)	7428 (3)	7760 (3)	10289 (4)	3.99
C(3)	6508 (2)	8317 (3)	9077 (4)	3.84
C(4)	6330 (3)	9856 (4)	8742 (4)	4.69
C(5)	5369 (3)	10015 (4)	7538 (5)	5.30
C(6)	4618 (3)	8682 (4)	6717 (5)	5.38
C(7)	4794 (3)	7138 (4)	7057 (4)	4.67
C(8)	5755 (2)	6982 (3)	8249 (3)	3.78
C(9)	6189 (2)	5513 (3)	8871 (4)	3.86
C(10)	7899 (2)	5006 (3)	10995 (3)	3.65
C(11)	8621 (2)	3676 (3)	10038 (3)	4.10
C(12)	9277 (3)	2639 (4)	10906 (4)	4.43
C(13)	9245 (3)	2907 (3)	12680 (4)	4.38
C(14)	8543 (3)	4272 (4)	13581 (4)	4.35
C(15)	7850 (2)	5346 (3)	12784 (3)	3.94
C(16)	7087 (3)	6804 (4)	13814 (4)	5.08
C(17)	8737 (4)	3379 (5)	8136 (5)	5.72
C(18)	9948 (4)	1747 (5)	13583 (5)	6.12
O(19)	5806 (2)	4103 (2)	8436 (3)	5.15
O(20)	8233 (2)	8538 (3)	11262 (3)	5.50
Composé (B)				
N(1)	2784 (2)	2567 (3)	7753 (3)	3.13
C(2)	2529 (2)	4154 (4)	5766 (4)	3.18
C(3)	1339 (2)	3600 (4)	5072 (4)	3.17
C(4)	670 (3)	4613 (5)	3239 (5)	3.94
C(5)	-441 (3)	3763 (5)	3068 (5)	4.53
C(6)	-861 (3)	1998 (5)	4666 (6)	4.59
C(7)	-194 (2)	972 (5)	6503 (5)	3.98
C(8)	925 (2)	1810 (4)	6669 (4)	3.05
C(9)	1845 (2)	1080 (4)	8382 (4)	3.19
C(10)	3852 (2)	2524 (4)	8985 (4)	3.02
C(11)	4022 (2)	2331 (4)	11013 (4)	3.08
C(12)	5070 (2)	2215 (4)	12200 (5)	3.91
C(13)	5952 (3)	2360 (5)	11317 (5)	4.25
C(14)	5803 (2)	2589 (4)	9304 (5)	4.02
C(15)	4759 (2)	2658 (4)	8149 (5)	3.54
N(16)	3128 (2)	2328 (4)	11988 (4)	3.76
O(17)	2351 (2)	3190 (3)	10870 (3)	4.92
O(18)	3219 (2)	1509 (4)	13898 (3)	6.00
O(19)	3178 (2)	5647 (3)	4915 (3)	4.63
O(20)	1846 (2)	-435 (3)	9999 (3)	4.52

$-12 \leq h \leq 12$ ,  $-7 \leq k \leq 7$ ,  $0 \leq l \leq 8$ ) dont 1448 observations avec  $I > 2,5\sigma(I)$  sur Syntex. Lp corrections, absorption ignorée,  $R = 0,043$ ,  $R_w = 0,050$ . Cristaux du composé (B) incolores, petits prismes quelques dixièmes de mm. 1764 réflexions mesurées ( $2\theta = 47^\circ$ ,  $-14 \leq h \leq 12$ ,  $-6 \leq k \leq 8$ ,  $0 \leq l \leq 8$ ) dont 1194 observations avec  $I > 2,5\sigma(I)$ . Lp corrections, absorption ignorée,  $R = 0,0365$ ,  $R_w = 0,040$ . Méthodes directes [MULTAN80 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980) et SHELX76 (Sheldrick,

1976)]. N,C,O anisotropes, H (calculés) isotropes.  $\sum w(\Delta F)^2$  minimisée,  $w = 1/\sigma_F^2$ ,  $\Delta/\sigma$  au dernier affinement et résidu  $\Delta\rho$  négligeables.\*

**Discussion.** Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1, quelques angles et distances des liaisons dans le Tableau 2. La Fig. 1 montre le squelette de deux molécules (A) et (B) constitué de la phtalimide et du cycle aromatique substitué. Les deux parties (phényle et hétérocyclique) de la phtalimide pour la molécule (A) se trouvent pratiquement dans le même plan, car l'angle entre les normales aux deux plans est égale à  $0,74^\circ$ . Par contre, pour la molécule (B) il existe une légère déviation de  $2,28^\circ$ . Cette différence n'est pas significative. L'angle entre les normales aux plans moyens de deux cycles (phtalimide et aromatique substitué) est  $71,0(2)$  et  $54,0(2)^\circ$  pour les deux molécules (A) et (B) respectivement. La planéité de deux cycles (phtalimide et aromatique substitué) est respectée, en considérant les distances des atomes aux plans moyens qui sont équivalentes. Les deux atomes d'oxygène O(17) et O(18) du groupe  $\text{NO}_2$  de la molécule (B) sont en dehors du plan du cycle

Tableau 2. Distances (Å) et angles ( $^\circ$ ) des composés (A) et (B)

Composé (A)		Composé (B)	
C(2)–N(1)	1,407 (3)	C(9)–N(1)–C(2)	111,2 (2)
C(9)–N(1)	1,404 (3)	C(10)–N(1)–C(2)	124,7 (2)
C(10)–N(1)	1,442 (3)	C(10)–N(1)–C(9)	124,0 (2)
C(3)–C(2)	1,482 (4)	C(3)–C(2)–N(1)	106,2 (2)
O(20)–C(2)	1,203 (3)	O(20)–C(2)–N(1)	124,5 (2)
C(4)–C(3)	1,380 (4)	O(20)–C(2)–C(3)	129,3 (2)
C(8)–C(3)	1,388 (3)	C(4)–C(3)–C(2)	130,3 (2)
C(5)–C(4)	1,387 (4)	C(8)–C(3)–C(2)	108,2 (2)
C(6)–C(5)	1,384 (5)	C(8)–C(3)–C(4)	121,4 (3)
C(7)–C(6)	1,385 (4)	C(5)–C(4)–C(3)	117,3 (3)
C(8)–C(7)	1,381 (4)	C(6)–C(5)–C(4)	121,1 (3)
C(9)–C(8)	1,485 (4)	C(7)–C(6)–C(5)	121,6 (3)
O(19)–C(9)	1,206 (3)	C(8)–C(7)–C(6)	117,1 (3)
C(11)–C(10)	1,394 (4)	C(7)–C(8)–C(3)	121,4 (2)
C(15)–C(10)	1,395 (3)	C(9)–C(8)–C(3)	108,4 (2)
C(12)–C(11)	1,387 (4)	C(9)–C(8)–C(7)	130,2 (2)
C(17)–C(11)	1,505 (4)	C(8)–C(9)–N(1)	106,0 (2)
C(13)–C(12)	1,389 (4)	O(19)–C(9)–N(1)	124,8 (2)
C(14)–C(13)	1,381 (4)	O(19)–C(9)–C(8)	129,1 (2)
C(18)–C(13)	1,504 (4)	C(11)–C(10)–N(1)	118,7 (2)
C(15)–C(14)	1,392 (4)	C(15)–C(10)–N(1)	119,1 (2)
C(16)–C(15)	1,504 (4)	C(15)–C(10)–C(11)	122,1 (2)
		C(12)–C(11)–C(10)	118,0 (2)
		C(17)–C(11)–C(10)	122,2 (2)
		C(17)–C(11)–C(12)	119,7 (3)
		C(13)–C(12)–C(11)	122,0 (3)
		C(14)–C(13)–C(12)	117,7 (2)
		C(18)–C(13)–C(12)	121,0 (3)
		C(18)–C(13)–C(14)	121,3 (3)
		C(15)–C(14)–C(13)	123,1 (3)
		C(14)–C(15)–C(10)	117,0 (2)
		C(16)–C(15)–C(10)	121,8 (2)
		C(16)–C(15)–C(14)	121,2 (3)
		C(9)–N(1)–C(2)	111,4 (2)
		C(10)–N(1)–C(2)	123,9 (2)
		C(10)–N(1)–C(9)	124,7 (2)
		C(3)–C(2)–N(1)	105,9 (2)
		O(19)–C(2)–N(1)	124,4 (2)
		O(19)–C(2)–C(3)	129,7 (2)
		C(4)–C(3)–C(2)	130,0 (3)
		C(8)–C(3)–C(2)	108,1 (2)
		C(8)–C(3)–C(4)	121,8 (3)
		C(5)–C(4)–C(3)	117,0 (3)
		C(6)–C(5)–C(4)	121,4 (3)
		C(7)–C(6)–C(5)	121,9 (3)
		C(8)–C(7)–C(6)	116,9 (3)
		C(7)–C(8)–C(3)	121,0 (2)
		C(9)–C(8)–C(3)	108,9 (2)
		C(9)–C(8)–C(7)	130,1 (3)
		C(8)–C(9)–N(1)	105,6 (2)
		O(20)–C(9)–N(1)	124,4 (2)
		O(20)–C(9)–C(8)	130,0 (3)
		C(11)–C(10)–N(1)	122,9 (2)
		C(15)–C(10)–N(1)	119,0 (2)
		C(15)–C(10)–C(11)	118,1 (2)
		C(12)–C(11)–C(10)	121,2 (3)
		N(16)–C(11)–C(10)	122,3 (2)
		N(16)–C(11)–C(12)	116,4 (2)
		C(13)–C(12)–C(11)	119,1 (3)
		C(14)–C(13)–C(12)	120,5 (3)
		C(15)–C(14)–C(13)	120,3 (3)
		C(14)–C(15)–C(10)	120,8 (3)
		O(17)–N(16)–C(11)	119,2 (2)
		O(18)–N(16)–C(11)	117,8 (2)
		O(18)–N(16)–O(17)	123,0 (2)

\* Pour les deux composés, les listes des facteurs de structure, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des distances incluant les H, 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 39472: 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.

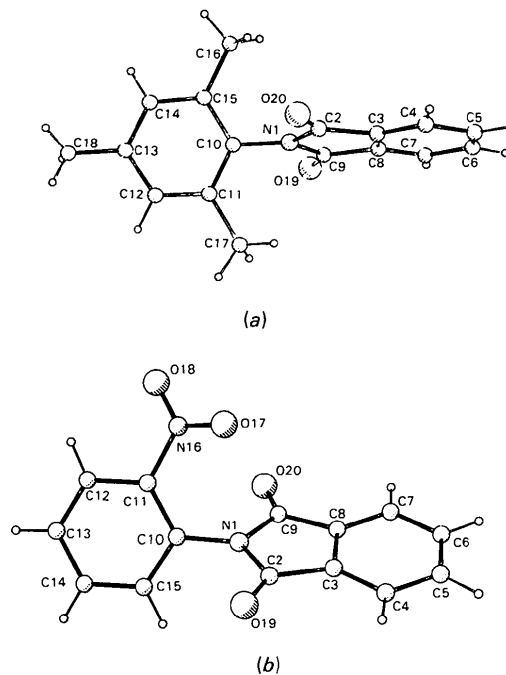


Fig. 1. Vue des molécules (A) et (B).

aromatique, avec un angle de torsion de  $-26,24$  et  $156,01^\circ$  respectivement. La position différente de la phtalimide (partie rigide de la molécule) dans les deux structures doit peut être expliqué par la résonance et la présence des gros substituants ('bulky groups') en position *ortho* (résonance moins bonne et deux groups CH<sub>3</sub> dans le cas du composé A). La structure d'un autre composé de la famille a été faite: *N*-(dimethyl-2,6 phényl)-phtalimide, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>, orthorhombique, *Pb*2<sub>1</sub>*a*,  $a = 16,15$  (2),  $b = 8,67$  (2),  $c = 9,84$  (4) Å,  $V = 1377,8$  (15) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R = 0,055$ , 466 réflexions. La précision de cette structure est moins bonne et ceci est dû à la mauvaise qualité des cristaux.

## Références

- GRAMMATICAKIS, P. (1960). *C. R. Acad. Sci.* **251**, 1790–1792.  
 GRAMMATICAKIS, P. (1978). *Spectres d'Absorption UV de Composés Organiques*. Tomes I, II, III. Paris: Librairie Lavoisier.  
 GRAMMATICAKIS, P. (1981). *L'Idée de l'Indice de Conjugaison Relatif*. Paris: Librairie Blanchard.  
 GRAMMATICAKIS, P. (1982). *Philosophie Pragmatique*. Paris: Librairie Blanchard.  
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.  
 SHELDRICK, G. M. (1976). Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.

*Acta Cryst.* (1984). **C40**, 1948–1950

### Structure d'Agents Mutagènes. IV. Le Méthyl-1 Nitro-2 Naphto[2,1-*b*]furanne, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>

PAR J. P. BIDEAU, G. BRAVIC ET M. COTRAIT

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline associé au CNRS LA 144, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence CEDEX, France

(Reçu le 21 décembre 1983, accepté le 31 mai 1984)

**Abstract.**  $M_r = 227,2$ ,  $P2_1/n$ ,  $a = 7,703$  (4),  $b = 19,080$  (7),  $c = 7,255$  (2) Å,  $\beta = 97,17$  (3)°,  $V = 1058,0$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m = 1,44$ ,  $D_x = 1,427$  g cm<sup>-3</sup>,  $\text{Cu } K\alpha$ ,  $\lambda = 1,54184$  Å,  $\bar{\mu} = 8,7$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 472$ ,  $T = 298$  K,  $R = 0,044$  for 1697 independent reflections. This is a derivative of 7-methoxy-2-nitronaphto[2,1-*b*]furan (R7000), probably the most effective mutagenic agent, to which the title compound is very similar as far as geometrical parameters of the nitronaphtofuran are concerned. The naphthofuran ring is essentially planar. Cohesion of the crystal is assured by CH...O interactions and  $\pi$ -orbital overlap between parallel molecules.

**Introduction.** Dans la série des naphthofurannes de synthèse (Royer & Buisson, 1980; Cavier, Buisson, Lemoine & Royer, 1981) le méthoxy-7 nitro-2 naphtho[2,1-*b*]furanne (R 7000), dont la structure cristalline a été déterminée récemment (Bravic, Bideau & Courseille, 1982) semble être un agent mutagène particulièrement efficace (Weill-Thevenet, Buisson, Royer & Hofnung, 1981).

Dans le but d'établir des relations structure-activité nous avons entrepris l'étude structurale d'une série de molécules homologues du R7000, possédant un noyau naphthofuranne et dont certaines présentent des propriétés antibactériennes et protozoocides remarquables (Cavier, Buisson, Lemoine & Royer, 1981). Nous

avons récemment établi les structures cristallines des méthoxy-8 nitro-2 naphtho[2,1-*b*] et [2,3-*b*]furannes respectivement dénommés R6998 (Bideau, Bravic, Cotrait & Courseille, 1983a) et R7105 (Bideau, Bravic, Cotrait & Courseille, 1983b). Le composé présentement étudié est le R7371.

**Partie expérimentale.** Synthèse par l'équipe du Professeur R. Royer (Institut Curie, Paris);  $D_m$  par flottation, prismes de couleur jaune-verdâtre (benzène),  $0,3 \times 0,4 \times 0,5$  mm,  $\mu R = 0,36$ ; diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4, monochromateur en graphite, 17 réflexions avec  $\theta > 30^\circ$  pour détermination des paramètres,  $h_{\max} = 8$ ,  $k_{\max} = 21$ ,  $l_{\max} = 8$ , balayage  $\omega - 2\theta$ ,  $\Delta\theta = (0,8 + 0,14\text{tg}\theta)^\circ$ , ouverture détecteur:  $(1,3 + 1,0\text{tg}\theta)\text{mm}$ ,  $2\theta < 120^\circ$ ,  $\frac{1}{4}$  Ewald sphère; correction Lp, absorption négligée, pas de décroissance des intensités de références (01 $\bar{1}$  et 301) avec le temps, 1697 réflexions indépendantes dont 1175 avec  $I > 3\sigma(I)$ ; méthodes directes, programme *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980), affinement  $B_i$  puis  $\beta_{ij}$  des atomes C,N,O par moindres carrés (blocs diagonaux), CII Mini-6/92, minimisation de  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  avec  $w = 1$  si  $|F_o| < p$  et  $w = p^2/F_o^2$  si  $|F_o| > p$  où  $p = (F_o^2 \text{ max}/10)^{1/2}$ , facteurs de diffusion de Cromer & Waber (1974) pour C, N et O et de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les hydrogènes, placés en positions théoriques,