

additional factor contributing to the non-planarity of the O=C—O—C=O group is probably the repulsion between the methyl at C(7) and the O(1) atom.

The authors thank the Polish Ministry of Science and Higher Education for support from project RP.II.10.

References

- BEAR, C. A. & TROTTER, J. (1975). *Acta Cryst.* B31, 903–904.
 BOCELLI, G. & GRENIER-LOUSTALOT, M. F. (1982). *Acta Cryst.* B38, 2070–2072.
 BOCELLI, G., GRENIER-LOUSTALOT, M. F. & URBANCZYK-LIPKOWSKA, Z. (1982). *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 12, 407–414.
 CHEER, C. J., MARTZ, E. F., HARPP, D. N. & FRIEDLANDER, B. F. (1985). *Acta Cryst.* C41, 1667–1669.
 CREMER, D. & POPLE, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1354–1358.
 HALTIWANGER, R. C., WALBA, D. M. & WAND, M. D. (1980). *Cryst. Struct. Commun.* 9, 1195–1200.
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* 12, 609–610.
 HAŠEK, J. (1985). *Acta Cryst.* C41, 583–586.
 HOEHNE, E. (1966). *Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin*, 8, 406–410.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 KOER, F. J., DE HOOG, A. J. & ALTONA, C. (1975). *Recl Trav. Chim. Pays-Bas*, 91, 691–699.
 POŁOŃSKI, T. (1983). *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1, pp. 305–309.
 POŁOŃSKI, T. & DAUTER, Z. (1986). *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1, pp. 1781–1788.
 STEWART, J. M. & HALL, S. R. (1983). The XTAL system of crystallographic programs. Tech. Rep. 1364. Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1987). C43, 579–581

Benzyl-9 Diméthyl-5,8 Diméthylamino-3 Carbazolecarbaldéhyde-4*

PAR B. VIOSSAT

Laboratoire de Chimie minérale, UFR 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, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

ET C. GANSSER ET C. VIEL

Laboratoire de Chimie thérapeutique, UA 496 CNRS, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

(Reçu le 20 avril 1986, accepté le 20 octobre 1986)

Abstract. C₂₄H₂₄N₂O, $M_r = 356.5$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 13.205$ (4), $b = 9.553$ (3), $c = 8.556$ (1) Å, $\alpha = 104.35$ (2), $\beta = 110.11$ (2), $\gamma = 98.09$ (3)°, $V = 951.2$ Å³, $D_m = 1.27$, $D_x = 1.24$ Mg m⁻³, $Z = 2$, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 0.071$ mm⁻¹, $F(000) = 380$, room temperature, $R = 0.037$ for 2663 independent reflections [$I > 3\sigma(I)$]. The carbazole group is not as planar as it is in the carbazole molecule. This distortion is due to steric hindrance. The phenyl ring of the benzyl group and the pyrrole ring are almost perpendicular. The structure can be regarded as consisting either of layers of molecules which are spread out along the (100) planes or of columns built around the [010] axes.

Introduction. La synthèse de la diméthylamino-9 ellipticine par la méthode de Pomeranz (1893) et

Fritsch (1893) conduit à préparer, comme produit intermédiaire, le diméthyl-1,4 diméthylamino-6 carbazole-carbaldéhyde-3. Selon que la formylation, par la méthode de Vilsmeier & Haack (1927), est réalisée sur le diméthyl-1,4 diméthylamino-6 carbazole ou sur son analogue méthoxylé en 6, le groupement CHO se fixe exclusivement en 9 ou de façon prépondérante en 3. La formylation du produit obtenu après blocage de l'azote carbazolique en 9 par le groupement benzyle paraissait donc susceptible de fournir un dérivé formylé en 3. En fait, on obtient un mélange de composés mono et diformylé qui ont été séparés par chromatographie. Par suite de la présence de pics supplémentaires dus aux atomes d'hydrogène aromatiques du groupement benzyle, les spectres de RMN à 250 MHz n'ont pas permis de connaître les positions occupées par le nouveau substituant. C'est la raison pour laquelle l'étude cristallographique a été entreprise. Des cristaux du composé monoformylé ont été obtenus par évaporation

* La numérotation utilisée dans le titre est différente de celle indiquée sur la Fig. 1 et utilisée dans le reste de ce mémoire.

lente d'une solution dans un mélange d'éthanol et d'éther de pétrole.

Partie expérimentale. Masse volumique par flottaison. Cristal parallélépipédique: $0,37 \times 0,30 \times 0,15$ mm. Dimensions de la maille déterminées sur monocristal avec 25 réflexions telles que $5,68 \leq \theta \leq 14,86^\circ$. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. $0 \leq (\sin\theta)/\lambda \leq 0,660 \text{ \AA}^{-1}$; $-17 \leq h \leq 15$, $-12 \leq k \leq 12$, $0 \leq l \leq 11$. Réflexions de contrôle: $21\bar{3}$, $0\bar{3}3$ et $41\bar{1}$. $\sigma(I)/I = 0,0019$. Diminution de I : 0,6%. 4225 réflexions indépendantes mesurées, 1562 réflexions inobservées $I \leq 3\sigma(I)$. Pas de correction d'absorption. Méthodes directes, programme MULTAN11/82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolson, 1982). Coordonnées des H: série de Fourier des ΔF . Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Affinement sur F . Paramètres affinés: x, y, z de tous les atomes et β_{ij} de O, N et C. B des H non affinés. $R = 0,037$, $wR = 0,034$, $w = 1/\sigma^2(F)$, $S = 2,69$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,09$. $|\Delta\rho|_{\max} = 0,15$ (3) e \AA^{-3} . Programmes de calcul du système SDP (Frenz, 1982) et *Best-Plane Program* (Ito & Sugawara, 1983). Dessin de la molécule (Fig. 1): programme ORTEP (Johnson, 1965).

Discussion. Les paramètres atomiques sont rassemblés dans le Tableau 1, les distances et les angles dans le Tableau 2.*

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43495: 26 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.

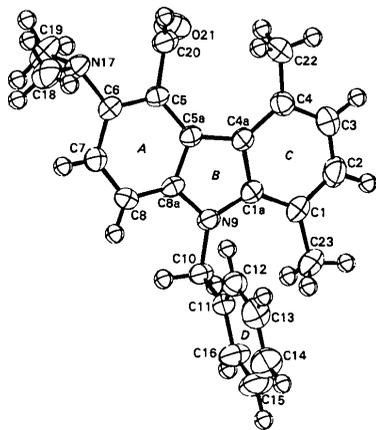


Fig. 1. Vue de la molécule en perspective, numérotation des atomes et lettres utilisées pour désigner les cycles.

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température isotropes équivalents et écarts types

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}abc\cos\gamma + \beta_{13}acc\cos\beta + \beta_{23}bcc\cos\alpha).$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
C(1)	1,1098 (1)	0,8061 (2)	1,1336 (2)	3,37 (4)
C(1a)	1,0228 (1)	0,7982 (2)	0,9782 (2)	2,83 (3)
C(2)	1,0800 (2)	0,7315 (2)	1,2361 (2)	4,56 (5)
C(3)	0,9733 (2)	0,6478 (2)	1,1872 (2)	4,62 (5)
C(4)	0,8868 (1)	0,6376 (2)	1,0341 (2)	3,49 (4)
C(4a)	0,9109 (1)	0,7209 (2)	0,9311 (2)	2,72 (3)
C(5)	0,7310 (1)	0,7044 (2)	0,6564 (2)	2,71 (3)
C(5a)	0,8453 (1)	0,7404 (2)	0,7662 (2)	2,58 (3)
C(6)	0,6985 (1)	0,7306 (2)	0,4956 (2)	3,01 (4)
C(7)	0,7778 (1)	0,7954 (2)	0,4435 (2)	3,58 (4)
C(8)	0,8890 (1)	0,8404 (2)	0,5530 (2)	3,48 (4)
C(8a)	0,9211 (1)	0,8162 (2)	0,7145 (2)	2,76 (3)
N(9)	1,0268 (1)	0,8559 (2)	0,8456 (2)	2,89 (3)
C(10)	1,1233 (1)	0,9420 (2)	0,8362 (2)	3,11 (4)
C(11)	1,1940 (1)	0,8486 (2)	0,7748 (2)	2,96 (4)
C(12)	1,1525 (1)	0,6996 (2)	0,6777 (2)	3,57 (4)
C(13)	1,2197 (2)	0,6170 (2)	0,6230 (3)	4,60 (5)
C(14)	1,3286 (2)	0,6833 (3)	0,6665 (3)	5,48 (5)
C(15)	1,3713 (2)	0,8311 (3)	0,7634 (3)	5,83 (6)
C(16)	1,3046 (1)	0,9146 (2)	0,8174 (3)	4,59 (5)
N(17)	0,5807 (1)	0,6948 (2)	0,3917 (2)	3,62 (4)
C(18)	0,5500 (2)	0,6342 (3)	0,2031 (3)	5,11 (6)
C(19)	0,5318 (2)	0,8197 (3)	0,4318 (3)	5,53 (6)
C(20)	0,6391 (1)	0,6572 (2)	0,7099 (2)	3,76 (4)
O(21)	0,6299 (1)	0,7300 (2)	0,8376 (2)	5,82 (4)
C(22)	0,7766 (2)	0,5315 (2)	0,9797 (3)	4,70 (5)
C(23)	1,2300 (2)	0,8853 (2)	1,1943 (3)	4,31 (5)

Tableau 2. Distances interatomiques (\AA), angles valencielles ($^\circ$) et écarts types

C(1)–C(1a)	1,403 (2)	C(6)–N(17)	1,441 (2)
C(1)–C(2)	1,378 (3)	C(7)–C(8)	1,377 (2)
C(1)–C(23)	1,505 (2)	C(8)–C(8a)	1,387 (3)
C(1a)–C(4a)	1,423 (2)	C(8a)–N(9)	1,384 (2)
C(1a)–N(9)	1,392 (2)	N(9)–C(10)	1,453 (2)
C(2)–C(3)	1,383 (3)	C(10)–C(11)	1,511 (3)
C(3)–C(4)	1,380 (2)	C(11)–C(12)	1,378 (2)
C(4)–C(4a)	1,408 (3)	C(11)–C(16)	1,386 (2)
C(4)–C(22)	1,500 (3)	C(12)–C(13)	1,389 (3)
C(4a)–C(5a)	1,453 (2)	C(13)–C(14)	1,366 (3)
C(5)–C(5a)	1,414 (2)	C(14)–C(15)	1,368 (3)
C(5)–C(6)	1,391 (2)	C(15)–C(16)	1,386 (3)
C(5)–C(20)	1,489 (3)	N(17)–C(18)	1,458 (2)
C(5a)–C(8a)	1,408 (3)	N(17)–C(19)	1,458 (3)
C(6)–C(7)	1,398 (3)	C(20)–O(21)	1,195 (2)
C(1a)–C(1)–C(2)	115,5 (2)	C(7)–C(6)–N(17)	122,4 (2)
C(1a)–C(1)–C(23)	126,0 (2)	C(6)–C(7)–C(8)	120,8 (2)
C(2)–C(1)–C(23)	118,5 (2)	C(7)–C(8)–C(8a)	118,5 (2)
C(1)–C(1a)–C(4a)	122,3 (2)	C(5a)–C(8a)–C(8)	122,5 (1)
C(1)–C(1a)–N(9)	129,1 (1)	C(5a)–C(8a)–N(9)	109,4 (1)
C(4a)–C(1a)–N(9)	108,5 (1)	C(8)–C(8a)–N(9)	128,1 (2)
C(1)–C(2)–C(3)	123,0 (2)	C(1a)–N(9)–C(8a)	108,9 (1)
C(2)–C(3)–C(4)	122,3 (2)	C(1a)–N(9)–C(10)	128,1 (1)
C(3)–C(4)–C(4a)	116,9 (2)	C(8a)–N(9)–C(10)	123,0 (1)
C(3)–C(4)–C(22)	119,1 (2)	N(9)–C(10)–C(11)	114,1 (1)
C(4a)–C(4)–C(22)	123,7 (1)	C(10)–C(11)–C(12)	122,2 (1)
C(1a)–C(4a)–C(4)	119,6 (1)	C(10)–C(11)–C(16)	119,1 (1)
C(1a)–C(4a)–C(5a)	106,4 (2)	C(12)–C(11)–C(16)	118,7 (2)
C(4)–C(4a)–C(5a)	133,8 (1)	C(11)–C(12)–C(13)	120,8 (2)
C(5a)–C(5)–C(6)	119,7 (2)	C(12)–C(13)–C(14)	119,9 (2)
C(5a)–C(5)–C(20)	124,1 (2)	C(13)–C(14)–C(15)	120,0 (2)
C(6)–C(5)–C(20)	115,6 (1)	C(14)–C(15)–C(16)	120,4 (2)
C(4a)–C(5a)–C(5)	136,1 (2)	C(11)–C(16)–C(15)	120,2 (2)
C(4a)–C(5a)–C(8a)	106,5 (1)	C(6)–N(17)–C(18)	114,3 (2)
C(5)–C(5a)–C(8a)	117,4 (1)	C(6)–N(17)–C(19)	112,4 (1)
C(5)–C(6)–C(7)	120,5 (1)	C(18)–N(17)–C(19)	110,7 (2)
C(5)–C(6)–N(17)	117,0 (2)	C(5)–C(20)–O(21)	122,7 (1)

Les cycles *A*, *B* et *C* ne sont qu'approximativement plans. Les valeurs du paramètre χ^2 , relatives à leurs plans moyens [plans *P(A)*, *P(B)* et *P(C)*], sont respectivement de 1328, 949 et 992. Les distances les plus importantes entre les atomes et les plans moyens correspondants s'observent pour C(5a) et C(4a). Le premier est à 0,041 (2) Å de *P(A)* et à 0,031 (2) Å de *P(B)*, le second à 0,037 (2) Å de *P(C)*. Les angles dièdres *P(A)P(B)* et *P(B)P(C)* sont voisins de 5° et *P(A)P(C)* de 10°. Il en résulte que le noyau carbazole n'est pas plan ($\chi^2 = 31376$). Les distances des atomes qui le constituent à son plan moyen [*P(ABC)*] atteignent 0,160 (2) Å, alors qu'elles sont inférieures à 0,03 Å dans la molécule de carbazole (Kurahashi, Fukuyo, Shimida, Furusaki & Nitta, 1969). Ce fait paraît s'expliquer par l'encombrement créé par les substituants au voisinage du noyau carbazole. Le noyau *D* peut, par contre, être considéré comme parfaitement plan ($\chi^2 = 6$). Aux incertitudes près, son plan moyen *P(D)* est perpendiculaire à *P(B)* [*P(B)P(D)* = 89,85 (7)°].

N(17) et C(20) se trouvent nettement en dehors de *P(A)*. N(17) en est distant de 0,110 (2) Å et C(20) de 0,273 (2) Å. De même, les distances respectives de C(22) et C(23) à *P(C)* sont de 0,214 (2) et de 0,065 (2) Å. Les plans C(5)C(20)O(21) et C(18)-N(17)C(19) sont presque perpendiculaires entre eux [91,5 (2)°] et font avec *P(A)* des angles de 59,5 (2) et de 76,8 (1)°. Les angles de torsion C(5a)-C(5)-C(20)-O(21) [55,2 (4)°] et C(5)-C(6)-N(17)-C(18) [-143,5 (4)°] indiquent les orientations des groupements formyle et diméthylamino par rapport au cycle *A*.

Les distances C-C entre deux atomes voisins ont pour longueurs extrêmes 1,377 (2) et 1,414 (2) Å dans le cycle *A* [moyenne: 1,396 (6) Å], 1,378 (3) et 1,423 (2) Å dans le cycle *C* [moyenne: 1,396 (7) Å], 1,366 (3) et 1,389 (3) Å dans le cycle *D* [moyenne: 1,379 (4) Å]. Dans le cycle *B*, C(1a)-C(4a) [1,423 (2) Å], C(4a)-C(5a) [1,453 (2) Å] et C(5a)-

C(8a) [1,408 (3) Å] ont sensiblement les mêmes longueurs que leurs homologues dans le diméthyl-5,11 6*H*-pyrido[4,3-*b*]carbazole (Courseille, Busetta & Hospital, 1974), soit respectivement 1,443 (4), 1,454 (4) et 1,411 (4) Å. Les liaisons *Csp*²-*Csp*³ C(1)-C(23), C(4)-C(22) et C(10)-C(11) ainsi que la liaison *Csp*²-*Csp*² C(5)-C(20) peuvent être considérées comme 'normales'.

Les distances N-C du cycle *B* [1,384 (2) et 1,392 (2) Å] ne sont pas significativement différentes de celles rencontrées dans le carbazole [1,394 (6) Å]. N(9)-C(10) et les trois liaisons issues de N(17) ont des longueurs comprises entre 1,441 (2) et 1,458 (3) Å [moyenne: 1,452 (4) Å]. Il n'y a donc pas d'interaction entre le doublet non partagé de N(17) et les électrons π du cycle *A* ou ceux de la liaison C(20)-O(21). La longueur un peu courte trouvée pour cette dernière [1,195 (2) Å] peut s'expliquer par l'agitation thermique relativement élevée de O(21).

Les valeurs des angles C(1a)-C(1)-C(2) [115,5 (2)°] et C(3)-C(4)-C(4a) [116,9 (2)°] traduisent un allongement du cycle *C* dans la direction C(1)-C(4). Des déformations comparables ont été observées dans les cycles benzéniques du carbazole et dans le cycle *para*-diméthylbenzénique du diméthyl-5,11 6*H*-pyrido[4,3-*b*]carbazole. Les valeurs extrêmes des angles formés par trois atomes de carbone contigus sont de 117,4 (1) et 122,5 (1)° dans le cycle *A*, de 118,7 (2) et de 120,8 (2)° dans le cycle *D*.

La Fig. 2 montre que la structure peut être considérée comme formée, soit de couches de molécules ayant pour positions moyennes les plans (100), soit de colonnes de molécules édifiées autour des axes [001]. Dans une même colonne, la distance entre les plans de deux cycles *C* voisins est de 2,95 Å.

Références

- COURSEILLE, C., BUSETTA, B. & HOSPITAL, M. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2628-2630.
- FRENZ, B. A. (1982). *Structure Determination Package*. B. A. Frenz & Associates Inc., College Station, Texas, et Enraf-Nonius, Delft.
- FRITSCH, P. (1893). *Ber.* 26, 419-422.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, Tableaux 2.2B, p. 99 et 2.3.1, p. 149. Birmingham: Kynoch Press (Distributeur actuel: D. Reidel, Dordrecht).
- ITO, T. & SUGAWARA, Y. (1983). *Best-Plane Program*, 3^e version (BP7C). The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-Shi, Saitama 351, Japon.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KURAHASHI, M., FUKUYO, M., SHIMIDA, A., FURUSAKI, A. & NITTA, I. (1969). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42, 2174-2179.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
- POMERANZ, C. (1893). *Monatsh. Chem.* 14, 116-119.
- VILSMEIER, A. & HAACK, A. (1927). *Ber.* 60, 119-112.

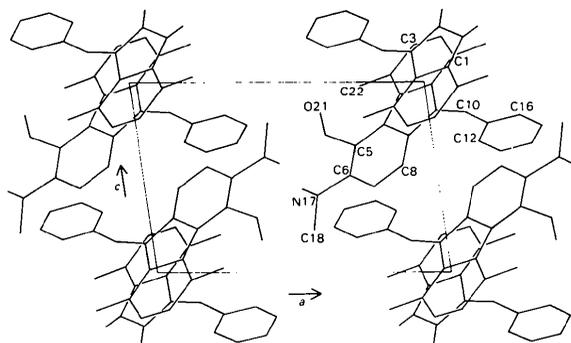


Fig. 2. Représentation de la structure vue parallèlement à l'axe *b*.