

Fig. 2. Unit-cell contents projected down (a) *a* and (b) *c*.

sheets, approximately perpendicular to *c*, by a network of hydrogen bonds, with principal contacts between O(23)···O(117), O(13)···O(217), O(117)···O(120) and O(217)···O(220). Thus both phenolic

hydroxyl groups form hydrogen bonds to an O(17) hydroxyl group in nonequivalent molecules which in turn are intermolecularly hydrogen bonded to epoxide O atoms in equivalent molecules. There is no hydrogen bonding between O(217) and O(120) or O(117) and O(220). As expected there is also no intramolecular hydrogen bonding despite contacts of 2.630 (4) and 2.768 (4) Å respectively, since the geometry is unfavourable and the H atoms involved are pointing towards epoxide O atoms in different molecules.

References

- GILL, J. C., LOCKEY, P. M., MARPLES, B. A. & TRAYNOR, J. R. (1986). *J. Med. Chem.* **29**, 1537–1540.
 International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 KASPAR, P. & WITZEL, H. (1985). *J. Steroid Biochem.* **23**, 611–616.
 PAYNE, G. B. (1962). *J. Org. Chem.* **27**, 3819–3822.
 SHELDRIK, G. M. (1976). SHELX76. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 SHELDRIK, G. M. (1986). SHELXS86. Program for crystal structure determination. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany.
 STEWART, J. H. & HALL, S. R. (1983). The XTAL system. Tech. Rep. TR-1364. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland, USA.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 1327–1329

Structure Cristalline de la Chloro-4 Bis(chlorométhyl)-3,6 Pyridazine

PAR F. ABRAHAM, B. MERNARI, M. LAGRENÉE ET S. SUEUR

Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide, UA CNRS 452,
 Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, BP 108,
 59652 Villeneuve d'Ascq CEDEX, France

(Reçu le 20 juin 1988; accepté le 16 janvier 1989)

Abstract. C₆H₅Cl₃N₂, *M_r* = 211.5, monoclinic, *Cc*, *a* = 9.580(5), *b* = 12.010(6), *c* = 8.413(7) Å, β = 119.75(6)°, *V* = 840(1) Å³, *Z* = 4, *D_m* = 1.65 (3), *D_x* = 1.67 g cm⁻³, Mo *Kα*, λ = 0.7107 Å, μ = 10 cm⁻¹, *F*(000) = 424, *T* = 298 K, *R* = 0.026, *wR* = 0.024 (*w* = 1) for 1074 independent reflexions. There is no indication that the substitution on C(4) has any significant effect on the bond lengths in the pyridazine moiety, at most the C(4)—C(5) bond is shortened.

Introduction. Nous avons précédemment décrit la synthèse, les études structurales et spectroscopiques de pyridazines bis(hydroxyméthyl) en positions 3,6

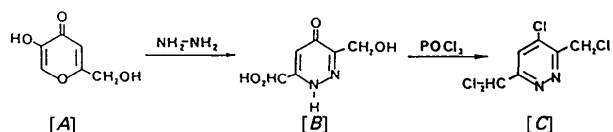
(Abraham, Mernari, Lagrenée & Sueur, 1988). Leurs dérivés dicarbaldéhyde-dioxime ainsi que les dérivés dicarboxyliques (Sueur, Lagrenée, Abraham & Brémard, 1987) sont des ligands permettant la formation de complexes binucléaires symétriques dont les atomes métalliques présentent un fort couplage antiferromagnétique (Abraham, Brémard, Lagrenée, Mernari & Sueur, 1986).

Nous envisageons maintenant la synthèse de complexes binucléaires à partir de pyridazines chélatantes dissymétriques substituées en position 4 par un atome de chlore.

L'obtention de la chloro-4 bis(chlorométhyl)-3,6 pyridazine constitue une étape intermédiaire dans la

synthèse du ligand dicarbaldéhyde-dioxime correspondant. L'étude structurale de ce dérivé chloré permet de déterminer l'influence d'un substituant attracteur d'électrons sur la géométrie de l'hétérocycle et sur le couplage antiferromagnétique des atomes métalliques dans les complexes binucléaires dérivés.

Partie expérimentale. La bis(hydroxyméthyl)-3,6 oxo-4 dihydro-1,4 pyridazine [B] est préparée par réaction de l'acide kojique [A] avec de l'hydrazine selon une méthode décrite précédemment (Ichimoto, Fujii & Tatsumi, 1967).



A 5g de [B], 50ml de POCl_3 sont ajoutés. Le mélange est chauffé à 373K sous agitation pendant 30min. Après élimination de POCl_3 et hydrolyse, le produit est recueilli par extraction avec du chloroforme, puis séché sur Na_2SO_4 . Après évaporation du chloroforme, l'huile noirâtre obtenue est traitée de façon répétitive par l'éther de pétrole à reflux. Les solutions d'éther de pétrole refroidies dans l'azote liquide laissent déposer de petits cristaux blancs de [C] qui sont filtrés. L'évaporation lente du filtrat conduit à des cristaux utilisables pour l'étude radio-cristallographique.

Analyse: % exp. (% théor.) C: 33,87 (34,04), H: 2,43 (2,36), N: 13,14 (13,24), Cl: 50,59 (50,35). RMN ^1H : 4,85 (s, 2H); 4,92 (s, 2H); 7,75 (s, 1H).

Monocristal en forme de parallélépipède (0,455 × 0,195 × 0,065 mm). Masse volumique mesurée par flottation. Paramètres de maille obtenus par affinement sur 25 réflexions. Diffractomètre Philips quatre cercles PW 1100, radiation $\text{Mo K}\alpha$, monochromateur au graphite. 2562 réflexions mesurées pour $2 < \theta < 20^\circ$ et $-13 \leq h \leq 13$, $-16 \leq k \leq 16$ et $0 \leq l \leq 10$, dont 2169 avec $I > 3\sigma(I)$; 3 réflexions de contrôle ($\bar{3}11$, $\bar{3}13$, 022) testées toutes les 82 mesures, $\Delta I/I < 0,04$, absorption ignorée; 1074 réflexions indépendantes ($R_{\text{int}} = 0,018$). Positionnement des atomes de

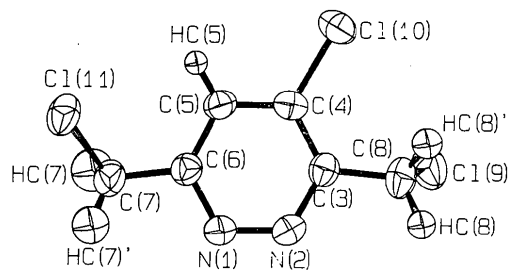


Fig. 1. Configuration de la molécule.

Tableau 1. Coordonnées des atomes non-H ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents

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

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
N(1)	-324 (3)	4700 (2)	3352 (4)	3,59 (8)
N(2)	871 (3)	4878 (2)	2996 (4)	3,56 (8)
C(3)	1890 (4)	4068 (2)	3213 (4)	3,04 (8)
C(4)	1717 (4)	3004 (2)	3740 (4)	3,07 (8)
C(5)	493 (4)	2809 (2)	4097 (5)	3,22 (9)
C(6)	-490 (4)	3699 (2)	3912 (4)	3,10 (8)
C(7)	-1778 (5)	3659 (3)	4426 (6)	4,27 (13)
C(8)	3212 (4)	4405 (3)	2859 (5)	4,09 (11)
Cl(9)	5000	4673 (1)	5000	4,95 (3)
Cl(10)	3007 (2)	1949 (1)	3927 (2)	4,33 (3)
Cl(11)	-2864 (1)	2382 (1)	3755 (2)	4,39 (3)

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

N(1)—N(2)	1,337 (5)	C(6)—C(7)	1,497 (7)
N(2)—C(3)	1,325 (4)	C(3)—C(8)	1,494 (6)
C(3)—C(4)	1,389 (4)	C(4)—Cl(10)	1,722 (4)
C(4)—C(5)	1,367 (6)	C(7)—Cl(11)	1,781 (4)
C(5)—C(6)	1,381 (4)	C(8)—Cl(9)	1,794 (3)
C(6)—N(1)	1,329 (4)		
C(6)—N(1)—N(2)	119,4 (6)	N(1)—C(6)—C(7)	113,1 (7)
N(1)—N(2)—C(3)	120,4 (7)	C(6)—C(7)—Cl(11)	111,8 (5)
N(2)—C(3)—C(4)	121,5 (5)	C(4)—C(3)—C(8)	124,1 (7)
C(3)—C(4)—C(5)	118,6 (7)	N(2)—C(3)—C(8)	114,4 (6)
C(4)—C(5)—C(6)	117,0 (7)	C(3)—C(8)—Cl(9)	109,3 (4)
C(5)—C(6)—N(1)	123,0 (6)	C(3)—C(4)—Cl(10)	120,8 (4)
C(5)—C(6)—C(7)	123,8 (9)	C(5)—C(4)—Cl(10)	120,6 (6)

chlore par la méthode de l'atome lourd. Autres atomes obtenus par Fourier différence; affinement matrice complète anisotrope *SFLS-5* (Prewitt, 1966) basé sur *F*, affinement de l'ensemble des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique anisotrope pour C, N, Cl et isotrope pour H, $R = 0,026$, $wR = 0,024$ avec $w = 1$, valeur maximale du rapport $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$ au dernier cycle = 0,004, valeur minimale et maximale de la densité électronique dans la dernière synthèse de Fourier différence -0,08 et $0,12 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Facteur de diffusion atomique Cromer & Waber (1965). * Ordinateur: CII-Mini 6.

Discussion. Les coordonnées atomiques pour les atomes non-hydrogène sont répertoriées dans le Tableau 1; les distances et les angles dans le Tableau 2. La molécule est représentée sur la Fig. 1.

Les distances et angles à l'intérieur du cycle pyridazine sont proches des valeurs déterminées pour la pyridazine elle-même (Almenningen, Bjornsen, Ottersen, Seip & Strand, 1977) et pour les dérivés disubstitués en 3,6 tels que la dicarboxylique (Sueur *et al.*, 1987) et la bis(hydroxyméthyl) (Abraham *et*

* Les listes des facteurs de structure, des coefficients 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 51862: 10 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.

al., 1988). La substitution par le chlore sur l'atome C(4) se traduit cependant par un renforcement de la liaison C(4)—C(5). Le cycle pyridazine est pratiquement plan; les atomes de chlore Cl(10) et d'hydrogène HC(5) sont proches du plan [0,038(1) et 0,03(3) Å respectivement]; par contre, les atomes de carbone des groupements chlorométhyl sont plus éloignés du plan moyen [0,151(4) et 0,079(4) Å pour C(7) et C(8) respectivement]. Enfin, la distance C aromatique—Cl(10) [1,722(4) Å] et très proche de la distance correspondante dans la dichloro-3,6 pyridazine déterminée à partir des résultats de diffraction électronique par Almenningen *et al.* (1977). Les deux distances C méthylique—Cl sont voisines des valeurs généralement calculées. La distance C aromatique—H vaut 0,93(4) Å alors que les distances C méthylique—H sont comprises entre 0,98(5) et 1,04(4) Å. La cohésion cristalline est assurée par con-

tacts de van der Waals; la plus courte distance intermoléculaire vaut 3,186(3) Å [entre N(2) et Cl(11)].

Références

- ABRAHAM, F., BRÉMARD, C., LAGRENÉE, M., MERNARI, B. & SUEUR, S. (1986). Proceedings of the XXIV International Conference on Coordination Chemistry, Athènes, 24–29 août, p. 300.
- ABRAHAM, F., MERNARI, B., LAGRENÉE, M. & SUEUR, S. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1267–1269.
- ALMENNINGEN, A., BJORSEN, G., OTTERSEN, T., SEIP, R. & STRAND, T. G. (1977). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **31**, 63–68.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- ICHIMOTO, I., FUJII, K. & TATSUMI, C. (1967). *Agric. Biol. Chem.* **31**(8), 979–989.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- SUEUR, S., LAGRENÉE, M., ABRAHAM, F. & BRÉMARD, C. (1987). *J. Heterocycl. Chem.* **24**, 1285–1289.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 1329–1333

Structures of Two Methyl β -D-Glucoseptanoside Derivatives

BY S. J. FOSTER AND V. J. JAMES

School of Physics, University of New South Wales, PO Box 1, Kensington, NSW, Australia 2033

AND J. D. STEVENS

School of Chemistry, University of New South Wales, PO Box 1, Kensington, NSW, Australia 2033

(Received 10 February 1988; accepted 13 January 1989)

Abstract. Methyl 3-*O*-benzoyl-4,5-*O*-isopropylidene- β -D-glucoseptanoside, (1), $C_{17}H_{22}O_7$, $M_r = 338.4$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 6.086$ (2), $b = 9.514$ (3), $c = 29.313$ (10) Å, $V = 1697.3$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.32$ (2) (by flotation in carbon tetrachloride/light petroleum), $D_x = 1.324$ (3) Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha_1) = 1.54056$ Å, $\mu = 0.824$ mm⁻¹, $F(000) = 720$, $T = 293$ K, $R = 0.031$ for 1376 observed reflexions [$I \geq 2.58\sigma(I)$]. Methyl 2,3:4,5-di-*O*-isopropylidene- β -D-glucoseptanoside, (2), $C_{13}H_{22}O_6$, $M_r = 274.3$, monoclinic, $P2_1$, $a = 9.914$ (3), $b = 16.852$ (3), $c = 9.232$ (3) Å, $\beta = 108.70$ (2)°, $V = 1461.0$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.233$ (by flotation in aqueous solution of potassium iodide), $D_x = 1.247$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha_1) = 1.54056$ Å, $\mu = 0.785$ mm⁻¹, $F(000) = 592$, $T = 293$ K, $R = 0.034$ for 2306 observed reflexions [$I \geq 2.58\sigma(I)$]. In both structures, the angles in the five-membered rings are significantly smaller than tetrahedral and the angles in the seven-membered rings are generally larger than tetrahedral. The five-

membered rings all have envelope conformations and in both structures the septanoside ring has a twist-chair conformation, ^{5,6} $TC_{3,4}$.

Introduction. Studies on the selective acid-catalysed hydrolysis of the *O*-isopropylidene acetal groups in compound (2) (Tran, 1979) and in the C(1) isomer of (2), methyl 2,3:4,5-di-*O*-isopropylidene- α -D-glucoseptanoside (3) (Stevens, 1975) showed that whereas the C(2), C(3) acetal in (3) could be removed selectively, in (2) it is the C(4), C(5) acetal group which is more readily removed. X-ray diffraction studies on

