

Fig. 2. Stereoview of the crystal packing of the molecules viewed along **b**.

moieties and phenyl ring are not the same. The plane of the inner carboxylic group is at angle of 8.38° to the phenyl ring but that of the outer carboxylic moiety is at an angle of 0.6° . The former is larger than the angles of 3° in ethylene glycol dibenzoate and 7.5° in its di(*p*-chlorobenzoate) derivative, but not as large as 12° in poly(ethylene terephthalate) (Daubeny, Bunn & Brown, 1954).

It is noteworthy that the distance of 10.73 \AA between the centers of the two aromatic rings is approximately equal to that in ethylene glycol dibenzoate (10.75 \AA) and the repeat distances of 10.75 \AA reported by Daubeny, Bunn & Brown (1954) and 10.77 \AA by Tomashpol'skii & Markova (1964) in poly(ethylene terephthalate).

Acta Cryst. (1991). C47, 365–369

Structure Cristalline du Solvate Spirolactone–Acétonitrile (2:1)

PAR V. AGAFONOV, B. LEGENDRE ET N. RODIER

Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, 5 Rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

(Reçu le 21 juin 1989, accepté le 21 mai 1990)

Abstract. 7α -Acetylthio-3-oxo- 17α -pregn-4-ene-21,17 β -carbolactone acetonitrile solvate, $2C_{24}H_{32}O_4S.C_2H_3N$, $M_r = 874.38$, monoclinic, $P2_1$, $a = 11.858(4)$, $b = 19.665(3)$, $c = 11.346(3) \text{ \AA}$, $\beta = 118.17(3)^\circ$, $V = 2332(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_x = 1.24 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107 \text{ \AA}$, $\mu =$

The molecular arrangement in the crystal viewed along **b** is illustrated in Fig. 2. The molecules are packed in a herringbone manner held together by van der Waals forces.

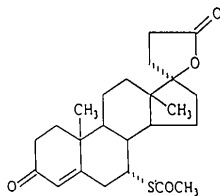
References

- ARNOTT, S. & WONACOTT, A. J. (1966). *Polymer*, **7**, 157–166.
 BOCELLI, G. & GRENIER-LOUSTALOT, M. F. (1982a). *Acta Cryst.* **B38**, 2072–2075.
 BOCELLI, G. & GRENIER-LOUSTALOT, M. F. (1982b). *Acta Cryst.* **B38**, 3135–3139.
 BOCELLI, G. & GRENIER-LOUSTALOT, M. F. (1983a). *Acta Cryst.* **C39**, 633–636.
 BOCELLI, G. & GRENIER-LOUSTALOT, M. F. (1983b). *Acta Cryst.* **C39**, 1663–1665.
 BOCELLI, G. & GRENIER-LOUSTALOT, M. F. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 679–683.
 BRISSE, F., MOLHANT, N. & PÉREZ, S. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1825–1829.
 BRISSE, F. & PÉREZ, S. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2110–2115.
 DAUBENY, R. DE P., BUNN, C. W. & BROWN, C. J. (1954). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **226**, 531–542.
 GILMORE, C. J. (1983). *MITHRIL. A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Data*. Univ. of Glasgow, Scotland.
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
 JOHNSON, C. K. (1974). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 Molecular Structure Corporation (1985). *TEXSAN. TEXRAY Structure Analysis Package*. MSC, 3200A Research Forest Drive, The Woodlands, TX77381, USA.
 PÉREZ, S. & BRISSE, F. (1975). *Can. J. Chem.* **53**, 3551–3556.
 PÉREZ, S. & BRISSE, F. (1976a). *Acta Cryst.* **B32**, 470–474.
 PÉREZ, S. & BRISSE, F. (1976b). *Acta Cryst.* **B32**, 1518–1521.
 PÉREZ, S. & BRISSE, F. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3259–3262.
 SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distance and Configuration in Molecules and Ions*, Publication No. 18. London: The Chemical Society.
 TOMASHPOL'SKII, Y. Y. & MARKOVA, G. S. (1964). *Polym. Sci. USSR*, **6**, 316–324.

0.16 mm^{-1} , $F(000) = 940$, $T = 294(1) \text{ K}$, final $R = 0.036$ for 3196 unique reflections. Bond lengths and angles are consistent with values found in analogous steroids. The two independent spironolactone molecules have the same *A*, *B* and *C* rings but different *D* and *E* rings. One *D* ring is intermediate between a

β -envelope and a half-chair ($\Delta = 15.4$, $\varphi_m = 46.1^\circ$) and the other is practically a half-chair ($\Delta = -1.6$, $\varphi_m = 45.3^\circ$). C(20) in the first molecule, and C(20) and C(21) in the second molecule statistically occupy two positions. Therefore, the *E* ring has two conformations in each molecule: a β - or α -envelope in the first case and two opposite half-chairs in the second case. The cohesion of the structure is due to van der Waals interactions.

Introduction. La spironolactone est un diurétique antagoniste de l'aldostérone, que l'Organisation Mondiale de la Santé considère comme un médicament essentiel. Sa formule chimique est représentée ci-après. La littérature fait mention de trois variétés polymorphiques et de cinq formes solvatées cristallisées (El-Dalsh, El-Sayed, Badawi, Khatlab & Fouli, 1983; Salole & Al-Sarraj, 1985). La détermination de la structure du solvate qu'elle forme avec l'acétonitrile s'inscrit dans le cadre de l'étude du polymorphisme de ce stéroïde. Des cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution dans l'acétonitrile.



Partie expérimentale. Cristal prismatique: $0,25 \times 0,35 \times 0,40$ mm. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. Dimensions de la maille déterminées avec 25 réflexions telles que $5,58 \leq \theta \leq 12,89^\circ$, $0,039 \leq (\sin \theta)/\lambda \leq 0,595 \text{ \AA}^{-1}$; $-14 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 23$, $0 \leq l \leq 13$. Balayage $\theta/2\theta$ d'amplitude $s^\circ = 0,80 + 0,35 \tan \theta$. Réflexions de contrôle de l'intensité: 213, 064 et 473. Diminution de l'intensité au cours des mesures: 7%. Corrections de décroissance. 3196 réflexions indépendantes mesurées, 1033 réflexions inobservées [$I < 3\sigma(I)$]. Méthodes directes, programme MULTAN11/82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982). H des CH₃: série de Fourier des ΔF . Autres H: positions calculées. Affinement basé sur les *F*. Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV, pp. 99, 149).

Les longueurs anormalement courtes calculées, dans les molécules de stéroïde, pour les liaisons C(20)—C(21) et C(21)—C(22), et l'agitation thermique élevée des atomes entre lesquelles elles s'établissent, nous ont conduit à attribuer deux positions à C(121), C(220) et C(221), c'est-à-dire à admettre que le cycle lactonique peut changer de forme. Les taux d'occupation des positions caractérisées par l'indice *a* sont de 0,42 (2) dans la molécule (1) et de 0,44 (2) dans la molécule (2). Ces positions ne se sont jamais complètement stabilisées au cours des affinements. Paramètres affinés: coordonnées de tous les atomes à l'exception de celles des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone issus du dédoublement de C(121), C(220) et C(221), *B* de ces derniers et β_{ij} des autres atomes de carbone, des atomes d'oxygène et des atomes de soufre. $B(H) = B_{\text{eq}}$ de l'atome lié à H + 1 \AA^2 . $R = 0,036$, $wR = 0,039$, $w = 1/\sigma^2(F)$, $S = 1,31$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 1,17$, $|\Delta\rho|_{\text{max}} = 0,16 (3) \text{ e \AA}^{-3}$. Les valeurs de Δ/σ les plus élevées s'observent pour les paramètres des atomes présents sur plusieurs positions. Programmes de calcul du système *SDP* (B. A. Frenz & Associates, Inc., 1982). Angles des plans moyens: *BP7C* (Ito & Sugawara, 1983). Angles de torsion: *ORFFE* (Busing, Martin & Lévy, 1964). Fig. 1: *ORTEPII* (Johnson, 1976). Fig. 2: *MOLDRAW* (Cense, 1989).

Discussion. Les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotropes équivalents sont rapportés dans le Tableau 1,* les longueurs et les angles des liaisons dans le Tableau 2. Les deux molécules de spironolactone présentes dans l'unité asymétrique sont nommées respectivement molécule (1) et molécule (2). La Fig. 1 représente une vue en perspective de la première et indique les numéros attribués aux atomes des molécules de stéroïde.

On ajoute à ces numéros les nombres 100 ou 200 selon que les atomes concernés appartiennent à la molécule (1) ou à la molécule (2). Pour la même raison, les lettres utilisées pour désigner les cycles (Fig. 1) et les noms des plans moyens sont accompagnés éventuellement des chiffres (1) ou (2). Par la suite, lorsque les valeurs de deux grandeurs homologues sont citées simultanément, la première concerne la molécule (1), la deuxième la molécule (2).

Les valeurs extrêmes des angles de torsion endocycliques autour des liaisons voisines C(3)—C(4) et C(4)—C(5) [$-7,5 (5)$ et $2,3 (6)^\circ$] indiquent que les cycles *A* ont la forme sofa (Bucourt & Hainaut, 1965). Les valeurs absolues des mêmes angles vont de $43,6 (4)$ à $54,9 (3)^\circ$ dans les cycles *B*, de $51,7 (3)$ à $60,4 (3)^\circ$ dans les cycles *C* et leurs signes changent lorsqu'on passe d'une liaison à la liaison voisine. Les cycles *B* et *C* possèdent donc la conformation chaise. Les paramètres Δ et φ_m relatifs au cycle *D* (Altona,

* Les listes des facteurs de structure observés et calculés, des coefficients d'agitation thermique anisotrope, des paramètres des atomes d'hydrogène, des longueurs des liaisons C—H, des angles de torsion endocycliques, des distances interatomiques intermoléculaires et des distances des atomes aux plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 53243: 35 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives ($\times 10^4$), facteurs de température isotropes équivalents et écarts-type

Les atomes signalés par un astérisque sont présents sur plusieurs positions; leur agitation thermique a été supposée isotrope. $B_{eq} = \frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}abc\cos\gamma + \beta_{13}accos\beta + \beta_{23}bccos\alpha)$.

	x	y	z	$B_{iso}^*/B_{eq}(\text{Å}^2)$
C(101)	7653 (3)	7223 (2)	2980 (3)	5,3 (1)
C(102)	6505 (3)	6834 (3)	2916 (4)	6,8 (1)
C(103)	5621 (3)	6601 (2)	1542 (4)	5,47 (9)
C(104)	6169 (3)	6473 (2)	659 (3)	4,67 (9)
C(105)	7417 (3)	6532 (2)	1035 (3)	3,88 (8)
C(106)	7940 (3)	6277 (2)	146 (3)	4,19 (8)
C(107)	8811 (3)	6786 (2)	-29 (3)	3,46 (7)
C(108)	9861 (3)	7027 (2)	1324 (3)	3,36 (7)
C(109)	9316 (3)	7314 (2)	2205 (3)	3,65 (7)
C(110)	8371 (3)	6821 (2)	2378 (3)	3,95 (8)
C(111)	10399 (3)	7575 (2)	3543 (3)	4,99 (9)
C(112)	11303 (3)	8071 (2)	3377 (3)	5,0 (1)
C(113)	11867 (3)	7760 (2)	2540 (3)	4,08 (8)
C(114)	10756 (3)	7540 (2)	1199 (3)	3,64 (7)
C(115)	11381 (3)	7366 (2)	340 (3)	4,83 (9)
C(116)	12508 (3)	7869 (2)	811 (4)	5,5 (1)
C(117)	12582 (3)	8233 (2)	2042 (4)	4,9 (1)
C(118)	12754 (3)	7157 (2)	3289 (4)	5,4 (1)
C(119)	9096 (3)	6211 (2)	3295 (4)	6,1 (1)
C(120)	12123 (3)	8969 (2)	1737 (4)	5,7 (1)
C(121a)	13285 (7)	9392 (6)	2416 (8)	5,3 (2)*
C(121b)	13099 (5)	9372 (4)	2853 (5)	4,6 (1)*
C(122)	14273 (3)	8942 (2)	3417 (3)	4,68 (9)
C(123)	7589 (3)	7231 (2)	-2658 (3)	5,4 (1)
C(124)	6854 (5)	7747 (3)	-3698 (4)	8,6 (2)
O(125)	15348 (2)	9087 (2)	4219 (3)	6,79 (8)
O(126)	13941 (2)	8307 (1)	3045 (3)	6,37 (8)
O(127)	7932 (3)	6694 (2)	-2857 (3)	8,30 (9)
O(128)	4487 (2)	6489 (2)	1184 (3)	7,45 (8)
S(129)	7887,1 (7)	7500†	-1048,8 (8)	4,03 (2)
C(201)	8886 (3)	9388 (2)	3571 (3)	4,48 (8)
C(202)	10080 (3)	9721 (2)	4692 (3)	5,4 (1)
C(203)	10894 (3)	10051 (2)	4181 (3)	4,78 (9)
C(204)	10283 (3)	10271 (2)	2817 (3)	4,51 (9)
C(205)	9020 (3)	10209 (2)	1975 (3)	3,89 (8)
C(206)	8440 (3)	10527 (2)	617 (4)	4,56 (9)
C(207)	7572 (3)	10052 (2)	-487 (3)	3,87 (8)
C(208)	6551 (3)	9748 (2)	-178 (3)	3,46 (7)
C(209)	7140 (2)	9410 (2)	1204 (3)	3,41 (7)
C(210)	8124 (3)	9852 (2)	2384 (3)	3,78 (8)
C(211)	6071 (3)	9120 (2)	1467 (3)	4,93 (9)
C(212)	5164 (3)	8652 (2)	381 (4)	5,29 (9)
C(213)	4563 (3)	9004 (2)	-991 (3)	4,25 (8)
C(214)	5672 (3)	9247 (2)	-1226 (3)	3,61 (7)
C(215)	5022 (3)	9452 (2)	-2693 (3)	5,04 (9)
C(216)	3966 (4)	8919 (2)	-3361 (4)	6,2 (1)
C(217)	3824 (3)	8555 (2)	-2250 (4)	5,5 (1)
C(218)	3690 (3)	9591 (2)	-1044 (4)	5,4 (1)
C(219)	7444 (3)	10414 (2)	2776 (4)	6,0 (1)
C(220a)	4106 (7)	7796 (5)	-1825 (8)	5,0 (2)*
C(220b)	4246 (5)	7812 (3)	-2313 (5)	4,0 (1)*
C(221a)	2939 (9)	7425 (6)	-2740 (9)	6,9 (2)*
C(221b)	3232 (6)	7434 (4)	-2069 (6)	5,6 (1)*
C(222)	2036 (3)	7908 (2)	-2692 (3)	5,9 (1)
C(223)	8907 (3)	9748 (3)	-1872 (4)	6,3 (1)
C(224)	9625 (4)	9271 (4)	-2304 (4)	9,6 (2)
O(225)	936 (2)	7803 (2)	-3012 (3)	8,99 (9)
O(226)	2453 (2)	8526 (1)	-2612 (3)	7,12 (9)
O(227)	8608 (3)	10321 (2)	-2279 (3)	9,8 (1)
O(228)	12035 (2)	10155 (2)	4924 (3)	6,71 (8)
S(229)	8500,2 (7)	9371,9 (6)	-722,8 (8)	4,56 (2)
C(30)	5024 (5)	5769 (3)	-5098 (4)	7,7 (1)
C(31)	4948 (4)	6047 (2)	-3979 (4)	6,1 (1)
N(32)	4901 (4)	6257 (3)	-3083 (4)	9,2 (1)

† Coordonnée choisie arbitrairement.

Geise & Romers, 1968) valent respectivement 15,4 et 46,1° dans la molécule (1), et -1,6 et 45,3° dans la molécule (2). Ainsi, $D(1)$ est intermédiaire entre la forme enveloppe et la forme demi-chaise, tandis que $D(2)$ est pratiquement demi-chaise. Dans l'une des variétés de spironolactone, appelée ici variété (I)

(Dideberg & Dupont, 1972), on trouve $\Delta = -18,4$ et $\varphi_m = 46,6^\circ$, et dans une autre, dite variété (II) (Agafonov, Legendre & Rodier, 1989), $\Delta = 32,5$ et $\varphi_m = 45,9^\circ$. Autrement dit, le cycle D présente une très grande flexibilité. Les atomes C(117), C(120), C(122) et O(126) sont pratiquement coplanaires car le paramètre χ^2 relatif au plan moyen correspondant {plan $P[E(1)]$ } est égal à 192. C(121a) et C(121b) se trouvent de part et d'autre de $P[E(1)]$ et à des distances comparables [0,229 (9) et 0,331 (6) Å]. On peut donc dire que $E(1)$ tend vers la conformation enveloppe β ou α . Lorsque les atomes C(220) et C(221) passent de la position a à la position b , ils traversent en sens inverse le plan $P[E(2)]$ défini par C(217), C(222) et O(226). Leurs distances à $P[E(2)]$ appartiennent à l'intervalle 0,233 (5)-0,344 (8) Å. Ainsi, dans les deux cas, $E(2)$ présente la conformation demi-chaise.

Dans les molécules de spironolactone, on peut distinguer trois parties. La première, constituée par les cycles A , B , C et D , est, comme le suggère la Fig. 2, grossièrement plane, puisque les distances des atomes qui la constituent au plan moyen $P(ABCD)$, calculé à l'aide des mêmes atomes, ne dépassent pas 0,481 (3) Å dans la molécule (1) et 0,499 (4) Å dans la molécule (2). La deuxième comprend le cycle

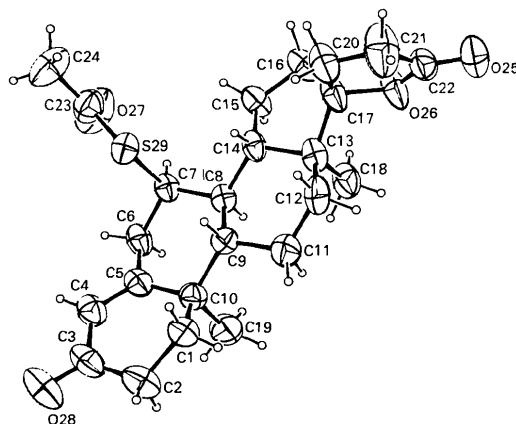


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule (1) et numéros attribués aux atomes des molécules de stéroïde.

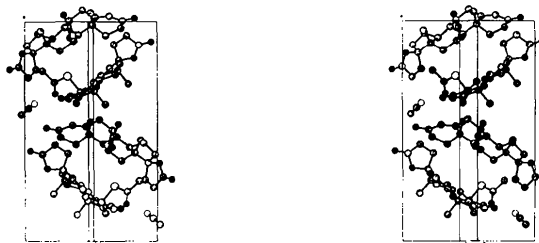


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la structure.

Tableau 2. Longueurs (Å), angles des liaisons (°) et écarts-type

	Molécule 1	Molécule 2		Molécule 1	Molécule 2
C(1)—C(2)	1,533 (6)	1,533 (4)	C(13)—C(18)	1,546 (5)	1,533 (5)
C(1)—C(10)	1,537 (6)	1,521 (4)	C(14)—C(15)	1,516 (6)	1,522 (4)
C(2)—C(3)	1,482 (5)	1,489 (6)	C(15)—C(16)	1,542 (5)	1,531 (5)
C(3)—C(4)	1,451 (6)	1,431 (5)	C(16)—C(17)	1,536 (6)	1,526 (7)
C(3)—O(28)	1,226 (4)	1,227 (4)	C(17)—C(20)	1,527 (5)	—
C(4)—C(5)	1,338 (5)	1,349 (4)	C(17)—C(20a)	—	1,554 (10)
C(5)—C(6)	1,498 (6)	1,496 (5)	C(17)—C(20b)	—	1,555 (8)
C(5)—C(10)	1,515 (4)	1,516 (5)	C(17)—O(26)	1,477 (3)	1,479 (4)
C(6)—C(7)	1,518 (5)	1,511 (4)	C(20)—C(21a)	1,477 (9)	—
C(7)—C(8)	1,525 (3)	1,533 (5)	C(20)—C(21b)	1,479 (6)	—
C(7)—S(29)	1,820 (3)	1,830 (4)	C(20a)—C(21a)	—	1,472 (11)
C(8)—C(9)	1,532 (5)	1,534 (4)	C(20b)—C(21b)	—	1,545 (11)
C(8)—C(14)	1,519 (5)	1,517 (4)	C(21a)—C(22)	1,479 (9)	1,451 (12)
C(9)—C(10)	1,563 (5)	1,560 (4)	C(21b)—C(22)	1,490 (7)	1,559 (8)
C(9)—C(11)	1,541 (4)	1,542 (5)	C(22)—O(25)	1,200 (4)	1,196 (5)
C(10)—C(19)	1,555 (5)	1,552 (6)	C(22)—O(26)	1,317 (5)	1,299 (5)
C(11)—C(12)	1,526 (6)	1,507 (5)	C(23)—C(24)	1,487 (6)	1,495 (8)
C(12)—C(13)	1,524 (6)	1,538 (5)	C(23)—O(27)	1,191 (6)	1,206 (6)
C(13)—C(14)	1,532 (4)	1,535 (5)	C(23)—S(29)	1,769 (4)	1,753 (5)
C(13)—C(17)	1,534 (6)	1,551 (5)	C(30)—C(31)	1,424 (7)	—
			C(31)—N(32)	1,123 (7)	—
C(2)—C(1)—C(10)	112,9 (4)	114,1 (3)	C(8)—C(14)—C(15)	119,0 (3)	119,4 (3)
C(1)—C(2)—C(3)	112,1 (4)	112,2 (3)	C(13)—C(14)—C(15)	104,5 (3)	103,9 (2)
C(2)—C(3)—C(4)	117,1 (3)	117,5 (3)	C(14)—C(15)—C(16)	103,8 (3)	103,5 (3)
C(2)—C(3)—O(28)	121,6 (4)	120,8 (3)	C(15)—C(16)—C(17)	106,4 (3)	107,2 (3)
C(4)—C(3)—O(28)	121,2 (3)	121,6 (4)	C(13)—C(17)—C(16)	104,4 (3)	105,0 (3)
C(3)—C(4)—C(5)	123,6 (3)	124,4 (4)	C(13)—C(17)—C(20)	117,2 (3)	—
C(4)—C(5)—C(6)	120,2 (3)	120,6 (4)	C(13)—C(17)—C(20a)	—	108,4 (4)
C(4)—C(5)—C(10)	122,8 (4)	122,0 (3)	C(13)—C(17)—C(20b)	—	121,5 (3)
C(6)—C(5)—C(10)	116,9 (3)	117,4 (2)	C(13)—C(17)—O(26)	111,6 (3)	110,3 (4)
C(5)—C(6)—C(7)	113,0 (3)	113,4 (3)	C(16)—C(17)—C(20)	112,0 (3)	—
C(6)—C(7)—C(8)	110,8 (3)	110,7 (3)	C(16)—C(17)—C(20a)	—	128,0 (5)
C(6)—C(7)—S(29)	110,5 (3)	110,6 (2)	C(16)—C(17)—C(20b)	—	103,9 (4)
C(8)—C(7)—S(29)	111,1 (2)	110,0 (2)	C(16)—C(17)—O(26)	108,6 (3)	108,9 (3)
C(7)—C(8)—C(9)	112,1 (3)	112,1 (2)	C(20)—C(17)—O(26)	103,0 (3)	—
C(7)—C(8)—C(14)	112,7 (3)	113,5 (3)	C(20a)—C(17)—O(26)	—	95,6 (4)
C(9)—C(8)—C(14)	110,1 (3)	109,4 (3)	C(20b)—C(17)—O(26)	—	106,7 (3)
C(8)—C(9)—C(10)	113,6 (3)	115,5 (3)	C(17)—C(20)—C(21a)	105,7 (4)	—
C(8)—C(9)—C(11)	110,7 (3)	109,8 (2)	C(17)—C(20a)—C(21a)	—	105,3 (6)
C(10)—C(9)—C(11)	113,3 (3)	113,0 (3)	C(17)—C(20)—C(21b)	105,2 (3)	—
C(1)—C(10)—C(5)	109,4 (2)	109,8 (2)	C(17)—C(20b)—C(21b)	—	98,6 (5)
C(1)—C(10)—C(9)	108,5 (3)	108,4 (3)	C(20)—C(21a)—C(22)	105,6 (7)	—
C(1)—C(10)—C(19)	110,3 (3)	110,2 (3)	C(20a)—C(21a)—C(22)	—	96,5 (8)
C(5)—C(10)—C(9)	110,3 (3)	110,1 (3)	C(20)—C(21b)—C(22)	105,0 (5)	—
C(5)—C(10)—C(19)	107,3 (3)	107,0 (3)	C(20b)—C(21b)—C(22)	—	104,4 (4)
C(9)—C(10)—C(19)	111,1 (3)	111,3 (2)	C(21a)—C(22)—O(25)	127,8 (5)	126,5 (6)
C(9)—C(11)—C(12)	113,5 (3)	113,7 (3)	C(21b)—C(22)—O(25)	129,3 (4)	131,5 (5)
C(11)—C(12)—C(13)	111,2 (3)	111,3 (3)	C(21a)—C(22)—O(26)	108,2 (4)	110,6 (6)
C(12)—C(13)—C(14)	107,9 (3)	106,9 (2)	C(21b)—C(22)—O(26)	108,8 (3)	107,0 (4)
C(12)—C(13)—C(17)	117,9 (3)	117,8 (3)	O(25)—C(22)—O(26)	121,2 (3)	120,5 (4)
C(12)—C(13)—C(18)	110,5 (3)	111,1 (3)	C(24)—C(23)—O(27)	125,5 (4)	124,7 (5)
C(14)—C(13)—C(17)	99,9 (3)	100,1 (3)	C(24)—C(23)—S(29)	111,7 (4)	112,3 (4)
C(14)—C(13)—C(18)	111,9 (3)	112,1 (3)	O(27)—C(23)—S(29)	122,8 (3)	123,0 (4)
C(17)—C(13)—C(18)	108,4 (3)	108,4 (2)	C(17)—O(26)—C(22)	113,1 (3)	112,8 (3)
C(8)—C(14)—C(13)	113,9 (3)	113,2 (3)	C(7)—S(29)—C(23)	101,1 (2)	101,3 (2)
C(30)—C(31)—N(32)	178,7 (5)	—			

lactonique et la troisième la chaîne thioacétyle. Les angles dièdres $P(ABCD)P[E(1)]$ et $P(ABCD)P[E(2)]$ mesurent respectivement 78,8 (2) et 74,0 (3)°. L'ensemble formé par l'atome C(7) et la chaîne S—C(=O)—CH₃ est presque plan et son plan moyen [plan $P(F)$] est, aux incertitudes près, perpendiculaire à $P(ABCD)$ puisque le dièdre $P(ABCD)P(F)$ vaut 90,6 (2)° dans la molécule (1) et 90,3 (2)° dans la molécule (2).

Le Tableau 2 montre que les longueurs et les angles des liaisons qui se correspondent dans les deux molécules de spironolactone ne présentent pas, à quelques exceptions près, de différences significatives, c'est-à-dire supérieures à trois fois l'écart-type. Parmi les exceptions se trouvent la plupart des liaisons et des angles dans lesquels interviennent les

atomes C(20), C(21), C(22) et O(26) du cycle lactonique, ainsi que les angles C(8)—C(7)—S(29), C(8)—C(9)—C(10) et C(12)—C(13)—C(14).

La géométrie de la molécule d'acétonitrile est comparable à celles des mêmes molécules présentes dans d'autres solvates. Par exemple, dans l'amino-4 *N*-(chloro-5 quinoxaliny-2)benzènesulfonamide acétonitrile (1:1) (Deutsch, Van Derveer & Zalkow, 1985), la liaison C—C mesure 1,448 (8) et la liaison C—N 1,128 (7) Å. Dans le composé étudié, les longueurs des mêmes liaisons sont respectivement de 1,424 (7) et de 1,127 (7) Å.

La Fig. 2 représente une vue stéréoscopique de la structure. Les plans moyens $P(ABCD)$ des deux molécules de spironolactone indépendantes font entre eux un angle de 40,1 (2)°. Il n'y a pas de liaison

hydrogène. La cohésion de la structure est due aux interactions de van der Waals.

Références

- AGAFONOV, V., LEGENDRE, B. & RODIER, N. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 1661–1663.
- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 13–32.
- B. A. FRENZ & ASSOCIATES, INC. (1982). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas, EU.
- BUCOURT, R. & HAINAUT, D. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1366–1378.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Rapport ORNL-TM306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- CENSE, J. M. (1989). *Tetrahedron Comput. Methodol.* **2**, 65–75.
- DEUTSCH, H. M., VAN DERVEER, D. G. & ZALKOW, L. H. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 1116–1118.
- DIDEBERG, O. & DUPONT, L. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3014–3022.
- EL-DALSH, S. S., EL-SAYED, A. A., BADAWI, A. A., KHATTAB, F. I. & FOULI, A. (1983). *Drug Dev. Ind. Pharm.* **9**, 877–894.
- ITO, T. & SUGAWARA, Y. (1983). *BP7C*. Institut de Recherches en Physique et en Chimie, Wako-Shi, Saitama 351, Japon.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- 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.
- SALOUE, E. G. & AL-SARRAJ, F. A. (1985). *Drug Dev. Ind. Pharm.* **11**, 855–864.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 369–373

Structural Investigations of Benzo[c]cinnoline Derivatives. I. Structures of 1-Piperidinobenzo[c]cinnoline and 3-Piperidinobenzo[c]cinnoline

BY TUNCER HÖKELEK*

Department of Physics, Hacettepe University, 06532 Beytepe, Ankara, Turkey

AND EMİNE KILIÇ AND CELAL TÜZÜN

Department of Chemistry, Ankara University, Tandoğan, Ankara, Turkey

(Received 28 December 1989; accepted 30 April 1990)

Abstract. (1) $C_{17}H_{17}N_3$, $M_r = 263.34$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 8.473$ (3), $b = 11.556$ (4), $c = 13.933$ (6) Å, $\beta = 92.09$ (3)°, $V = 1363.3$ (3) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.27$, $D_x = 1.283$ g cm⁻³, $\lambda(Cu K\alpha) = 1.54180$ Å, $\mu = 5.689$ cm⁻¹, $F(000) = 560$, $T = 293$ K, $R = 0.070$ for 1701 observed reflections [$I \geq 3\sigma(I)$]. (2) $C_{17}H_{17}N_3$, $M_r = 263.34$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 8.646$ (3), $b = 13.064$ (4), $c = 13.338$ (4) Å, $\alpha = 100.91$ (3), $\beta = 99.50$ (3), $\gamma = 106.03$ (3)°, $V = 1383.5$ (4) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.25$, $D_x = 1.264$ g cm⁻³, $\lambda(Cu K\alpha) = 1.54180$ Å, $\mu = 5.606$ cm⁻¹, $F(000) = 560$, $T = 293$ K, $R = 0.059$ for 2040 observed reflections [$I \geq 3\sigma(I)$]. The rings in the benzo[c]cinnoline skeleton of (1) and (2) are close to planar, while the skeleton itself is non-planar. The dihedral angles between the rings in the benzo[c]cinnoline skeleton are between 6.59 (6) and 14.32 (6)° in (1) and between 1.0 (1) and 3.4 (1)° in the more planar (2). The difference is caused by steric interactions between the piperidino and benzo[c]cinnoline groups in (1). These interactions also cause the piperidino group in (1) to rotate out of the plane of the benzo[c]cinnoline group, while in (2) the whole molecule is close to planar.

The piperidino group adopts a slightly distorted chair conformation in both (1) and (2).

Introduction. Benzo[c]cinnoline and some of its derivatives can have mutagenic (Leary, Lafleur, Liber & Blemann, 1983), antirheumatic (Matter, 1957; Erlenmeyer, 1958) and carcinogenic (Ashby, Styles & Paton, 1980) physiological properties. They have also been used as bleaching catalysts in the processing of photographic silver-dye bleach materials (Jan, 1980). The structure of benzo[c]cinnoline (van der Meer, 1972) has been reported previously. The crystal structures of 1-morpholinobenzo[c]cinnoline (Hökelek, Watkin, Kılıç & Tüzün, 1990) and 2- and 4-pyrrolidinobenzo[c]cinnoline (Hökelek, Kılıç & Tüzün, 1991) have also been described. The structure determinations of the title compounds were undertaken to permit comparisons of the crystal structures of the benzo[c]cinnoline derivatives.

Experimental. (1): 1 mmol of 1-bromobenzo[c]cinnoline, prepared by bromination of benzo[c]cinnoline (Barton & Lapham, 1979), was mixed with 15 ml piperidine containing 5 ml Me₂SO and refluxed for 6 days. The product was purified by column chroma-

* To whom correspondence should be addressed.