

Littérature associée. Structure du *N*-(4,6-diméthylpyridin-2-yl)benzamide (Rodier, Piessard, Le Baut & Michelet, 1986). Etude spectrale de quelques *N*-(pyridin-2-yl)benzamides et structure cristalline du *N*-éthyl-*N*-(4,6-diméthylpyridin-2-yl)benzamide (Rodier, Piessard, Le Baut & Brion, 1987).

Références

B. A. FRENZ & ASSOCIATES, INC. (1982). *Structure Determination Package*. College Station, Texas, EU, et Enraf-Nonius, Pays-Bas.
CENSE, J. M. (1989). *Tetrahedron Comp. Methodol.* **2**, 65–71.

DEWAR, J. S., ZOBISCH, E. G., HEALY, E. F. & STEWART, J. P. P. (1985). *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902–3909.
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.
RODIER, N., PIESARD, S., LE BAUT, G. & BRION, J. D. (1987). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 250–254.
RODIER, N., PIESARD, S., LE BAUT, G. & MICHELET, A. (1986). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 418–422.
STEWART, J. P. P. (1983). QCPE Bull. No 455. Disponible dans INSIGHT II (Biosym Technologies, 10065 Barnes Canyon Road, San Diego, CA 92121, EU).

Acta Cryst. (1991). **C47**, 2690–2693

Structures du 11-Formyl-5-(4-méthylpipérazin-1-yl)-11*H*-pyrido-[2,3-*b*][1,5]benzodiazépine et du 6-(4-Méthylpipérazin-1-yl)-11-méthyl-11*H*-pyrido-[2,3-*b*][1,4]benzodiazépine

PAR L. DUPONT, S. ENGLEBERT ET O. DIDEBERG

Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique B5, Université de Liège, Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

ET J. F. LIÉGOIS ET J. DELARGE

Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, Institut de Pharmacie F1, Université de Liège, rue Fusch 3-5, B-4000 Liège, Belgique

(Reçu le 27 mai 1991, accepté le 14 juin 1991)

Abstract. (I) C₁₈H₁₉N₅O, *M_r* = 321.4, m.p. = 467 K, monoclinic, *P*₂₁/*n*, *a* = 12.624 (4), *b* = 10.166 (5), *c* = 12.915 (4) Å, β = 99.78 (4)°, *V* = 1633.3 (1) Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.307 g cm⁻³, λ(Cu *K*α) = 1.5418 Å, μ = 6.03 cm⁻¹, *F*(000) = 680, *T* = 293 (1) K, *R* = 0.047 for 1613 independent reflections. (II) C₁₈H₂₁N₅, *M_r* = 307.4, m.p. = 419 K, monoclinic, *P*₂₁/*n*, *a* = 9.285 (1), *b* = 11.250 (1), *c* = 15.376 (3) Å, β = 91.24 (1)°, *V* = 1605.9 (1) Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.271 g cm⁻³, λ(Mo *K*α) = 0.7107 Å, μ = 0.45 cm⁻¹, *F*(000) = 656, *T* = 293 (1) K, *R* = 0.069 for 1525 independent reflections. In both compounds, the diazepine ring is in a boat conformation. The dihedral angles between the two aromatic rings are 115.1 (1) and 115.0 (1)° respectively. The distances between the N (methylpiperazine) atom and the centres of the two aromatic rings are respectively 6.107 (4) (I), 5.934 (4) (II) and 7.768 (4) (I), 7.726 (4) (II) Å. There is no hydrogen bonding.

Partie expérimentale. Cristal du composé (I) incolore 0,11 × 0,22 × 0,38 mm obtenu par cristallisation

dans un mélange méthanol (50% en volume)–acétone. Paramètres de la maille déterminés à partir de 36 réflexions telles que 5,5 ≤ θ ≤ 31,1°. Diffractomètre Siemens. Balayage ω, 3,0 ≤ 2θ ≤ 110,0°, -13 ≤ h ≤ 13, 0 ≤ k ≤ 10, 0 ≤ l ≤ 13. Réflexions de contrôle de l'intensité: 7682 ≤ *F*_o(136) ≤ 8052, 1828 ≤ *F*_o(701) ≤ 1991. 2467 réflexions mesurées, 2045 réflexions uniques (*R*_{int} = 0,02). Corrections de Lorentz, de polarisation, de décroissance et d'absorption [par méthode semi-empirique, analogue à celle de North, Phillips & Mathews (1968)]. Facteurs de transmission minimum et maximum: 0,88 et 0,99. Structure déterminée par méthode directe avec *SHELXS86* (Sheldrick, 1986). Affinement des paramètres de position et des facteurs de température anisotrope des atomes C, N et O basé sur *F* (matrice entière) avec *SHELXL76* (Sheldrick, 76). Facteurs de diffusion sont ceux de *SHELX*. Les H placés suivant une géométrie standard. Facteur de température *B* global affiné pour les H = 4,9 (2) Å², sauf ceux du méthyl dont le *B* global affiné = 6,5 (5) Å². Facteur *R* final = 0.047 pour 1613 réflexions observées [*I* >

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

$$B_{eq} = (8\pi^2/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{eq} (\text{Å}^2)$
(I)				
C1	3551 (3)	3271 (2)	4644 (2)	4,4 (1)
C2	2446 (3)	3387 (3)	4387 (3)	4,7 (1)
N3	1800 (2)	2433 (2)	3913 (2)	4,0 (1)
C4	2280 (2)	1345 (3)	3667 (2)	3,2 (1)
N5	1597 (2)	314 (2)	3198 (2)	3,2 (1)
C6	1603 (2)	-827 (3)	3852 (2)	3,1 (1)
C7	681 (2)	-1159 (3)	4261 (2)	3,6 (1)
C8	706 (3)	-2220 (3)	4930 (2)	3,9 (1)
C9	1649 (3)	-2960 (3)	5185 (2)	3,7 (1)
C10	2550 (3)	-2632 (3)	4769 (2)	3,5 (1)
C11	2554 (2)	-1533 (3)	4112 (2)	3,0 (1)
N12	3497 (2)	-1293 (2)	3695 (2)	3,1 (1)
C13	3846 (2)	-130 (3)	3534 (2)	2,9 (1)
C14	3384 (2)	1130 (3)	3850 (2)	2,9 (1)
C15	4022 (2)	2128 (3)	4367 (2)	3,6 (1)
N16	4791 (2)	0 (2)	3150 (2)	3,2 (1)
C17	5390 (2)	-1181 (3)	2960 (2)	3,3 (1)
C18	6558 (2)	-838 (3)	3028 (2)	3,6 (1)
N19	6705 (2)	171 (2)	2264 (2)	3,3 (1)
C20	6105 (2)	1351 (3)	2462 (2)	3,3 (1)
C21	4936 (2)	1044 (3)	2397 (2)	3,5 (1)
C22	7842 (2)	442 (3)	2317 (3)	4,5 (1)
C23	879 (2)	543 (3)	2307 (2)	3,7 (1)
O1	195 (2)	-243 (2)	1910 (2)	5,0 (1)
(II)				
C1	-4759 (4)	8458 (4)	6992 (3)	4,6 (1)
C2	-4490 (5)	7258 (4)	6931 (3)	4,8 (1)
C3	-3137 (4)	6838 (4)	6734 (2)	4,3 (1)
C4	-2025 (4)	7632 (3)	6573 (2)	3,3 (1)
N5	-585 (4)	7262 (3)	6413 (2)	3,6 (1)
C6	371 (4)	7601 (3)	7100 (2)	3,2 (1)
N7	1018 (3)	6738 (3)	7546 (2)	4,1 (1)
C8	1930 (4)	7036 (4)	8200 (3)	4,6 (1)
C9	2216 (4)	8194 (4)	8422 (3)	4,5 (1)
C10	1572 (4)	9099 (4)	7933 (3)	3,8 (1)
C11	621 (4)	8813 (3)	7254 (2)	3,2 (1)
N12	125 (3)	9736 (2)	6709 (2)	3,3 (1)
C13	-1170 (4)	9732 (3)	6370 (2)	2,9 (1)
C14	-2310 (4)	8854 (3)	6584 (2)	3,1 (1)
C15	-3668 (4)	9257 (4)	6816 (2)	3,5 (1)
N16	-1583 (3)	10652 (3)	5847 (2)	3,3 (1)
C17	-2734 (4)	10604 (3)	5179 (2)	3,7 (1)
C18	-3634 (4)	11716 (3)	5223 (3)	3,9 (1)
N19	-2749 (3)	12774 (3)	5110 (2)	3,6 (1)
C20	-1614 (4)	12797 (3)	5779 (2)	3,7 (1)
C21	-674 (4)	11699 (3)	5751 (3)	3,7 (1)
C22	-3637 (5)	13847 (4)	5154 (3)	5,2 (1)
C23	-393 (5)	6040 (3)	6086 (3)	5,1 (1)

$\sigma(I)$. $wR = 0,055$ où $w = 1/(\sigma^2 F + 0,0269 F^2)$. Δ/σ des paramètres finals $\leq 0,03$. Limites des $\Delta\rho$ dans la carte de Fourier-différence finale: $-0,29$ et $0,20 \text{ e Å}^{-3}$.

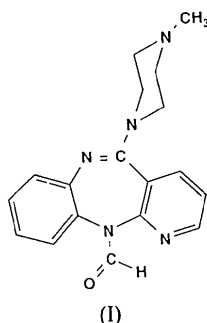


Tableau 2. Distances (Å) et angles des liaisons ($^\circ$) avec les écarts-type

(I)			
C2—C1	1,384 (5)	N12—C11	1,409 (3)
C15—C1	1,380 (4)	C13—N12	1,290 (3)
N3—C2	1,346 (4)	C14—C13	1,494 (4)
C4—N3	1,325 (3)	N16—C13	1,374 (4)
N5—C4	1,425 (3)	C15—C14	1,393 (4)
C14—C4	1,390 (4)	C17—N16	1,462 (3)
C6—N5	1,434 (3)	C21—N16	1,471 (3)
C23—N5	1,359 (4)	C18—C17	1,503 (4)
C7—C6	1,399 (4)	N19—C18	1,457 (4)
C11—C6	1,390 (4)	C20—N19	1,464 (3)
C8—C7	1,379 (4)	C22—N19	1,451 (4)
C9—C8	1,399 (4)	C21—C20	1,498 (4)
C10—C9	1,379 (4)	O1—C23	1,224 (4)
C11—C10	1,403 (4)		
C15—C1—C2	118,1 (3)	C13—N12—C11	123,6 (2)
N3—C2—C1	123,8 (3)	C14—C13—N12	125,6 (2)
C4—N3—C2	116,3 (3)	N16—C13—N12	119,2 (2)
N5—C4—N3	116,5 (2)	N16—C13—C14	114,8 (2)
C14—C4—N3	125,2 (3)	C13—C14—C4	121,0 (2)
C14—C4—N5	118,3 (2)	C15—C14—C4	116,7 (2)
C6—N5—C4	113,7 (2)	C15—C14—C13	122,3 (2)
C23—N5—C4	120,1 (2)	C14—C15—C1	119,8 (3)
C23—N5—C6	125,0 (2)	C17—N16—C13	119,1 (2)
C7—C6—N5	119,7 (2)	C21—N16—C13	121,4 (2)
C11—C6—N5	118,6 (2)	C21—N16—C17	110,9 (2)
C11—C6—C7	121,6 (2)	C18—C17—N16	109,3 (2)
C8—C7—C6	119,6 (3)	N19—C18—C17	111,1 (2)
C9—C8—C7	119,7 (3)	C20—N19—C18	109,3 (2)
C10—C9—C8	120,2 (3)	C22—N19—C18	109,9 (2)
C11—C10—C9	121,1 (3)	C22—N19—C20	111,9 (2)
C10—C11—C6	117,7 (2)	C21—C20—N19	110,7 (2)
N12—C11—C6	124,7 (2)	C20—C21—N16	110,2 (2)
N12—C11—C10	117,3 (2)	O1—C23—N5	124,3 (3)
(II)			
C2—C1	1,377 (6)	C11—C10	1,391 (5)
C15—C1	1,385 (5)	N12—C11	1,405 (4)
C3—C2	1,382 (6)	C13—N12	1,301 (4)
C4—C3	1,391 (5)	C14—C13	1,490 (5)
N5—C4	1,427 (5)	N16—C13	1,362 (4)
C14—C4	1,400 (5)	C15—C14	1,394 (5)
C6—N5	1,418 (4)	C17—N16	1,467 (4)
C23—N5	1,476 (4)	C21—N16	1,458 (4)
N7—C6	1,325 (4)	C18—C17	1,506 (5)
C11—C6	1,403 (5)	N19—C18	1,458 (4)
C8—N7	1,343 (5)	C20—N19	1,457 (4)
C9—C8	1,371 (6)	C22—N19	1,464 (5)
C10—C9	1,393 (5)	C21—C20	1,513 (5)
C15—C1—C2	119,2 (4)	C13—N12—C11	121,6 (3)
C3—C2—C1	121,2 (4)	C14—C13—N12	124,7 (3)
C4—C3—C2	120,0 (4)	N16—C13—N12	118,7 (3)
N5—C4—C3	123,0 (3)	N16—C13—C14	116,2 (3)
C14—C4—C3	119,2 (3)	C13—C14—C4	120,9 (3)
C14—C4—N5	117,8 (3)	C15—C14—C4	119,6 (3)
C6—N5—C4	111,5 (3)	C15—C14—C13	119,5 (3)
C23—N5—C4	116,8 (3)	C14—C15—C1	120,6 (4)
C23—N5—C6	115,2 (3)	C17—N16—C13	125,3 (3)
N7—C6—N5	117,3 (3)	C21—N16—C13	121,1 (3)
C11—C6—N5	119,1 (3)	C21—N16—C17	112,0 (3)
C11—C6—N7	123,7 (4)	C18—C17—N16	109,5 (3)
C8—N7—C6	118,4 (3)	N19—C18—C17	111,0 (3)
C9—C8—N7	122,6 (4)	C20—N19—C18	109,3 (3)
C10—C9—C8	118,8 (4)	C22—N19—C18	110,4 (3)
C11—C10—C9	119,6 (4)	C22—N19—C20	110,6 (3)
C10—C11—C6	116,8 (3)	C21—C20—N19	112,0 (3)
N12—C11—C6	124,6 (3)	C20—C21—N16	108,7 (3)
N12—C11—C10	118,1 (3)		

Cristal du composé (II) incolore $0,15 \times 0,42 \times 0,23 \text{ mm}$ obtenu par cristallisation dans un mélange méthanol (50% en volume)-acétone. Paramètres de la maille déterminés à partir de 40 réflexions telles que $7,8 \leq \theta \leq 17,0^\circ$. Balayage ω , $3,6 \leq 2\theta \leq 50,0^\circ$, $-10 \leq h \leq 10$, $0 \leq k \leq 13$, $0 \leq l \leq 18$. Réflexions de contrôle de l'intensité: $1101 \leq F_o(006) \leq 1166$ et 1186

$\leq F_o(00\bar{6}) \leq 1223$. 3187 réflexions mesurées, 2343 réflexions uniques ($R_{\text{int}} = 0,02$). Même traitement des données que pour (I). Facteurs de transmission minimum et maximum: 0,95 et 0,99. Facteur de température B global affiné pour les H = 5,1 (2) Å², sauf ceux du méthyl dont le B global affiné = 7,4 (5) Å². Facteur R final = 0,069 pour 1525 réflexions observées [$I > \sigma(I)$]. $wR = 0,054$ où $w = 1/(\sigma^2 F + 0,00107 F^2)$. Δ/σ des paramètres finals $\leq 0,01$. Limites des $\Delta\rho$ dans la carte de Fourier-différence finale: -0,28 et 0,27 e Å⁻³. Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1.* La liste des distances et des angles des liaisons se trouve dans le Tableau 2. La

* Les listes des facteurs de structure, des positions des atomes H, des paramètres d'agitation thermique anisotrope, des équations des plans moyens et des distances des atomes à ces plans ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 54350: 10 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.

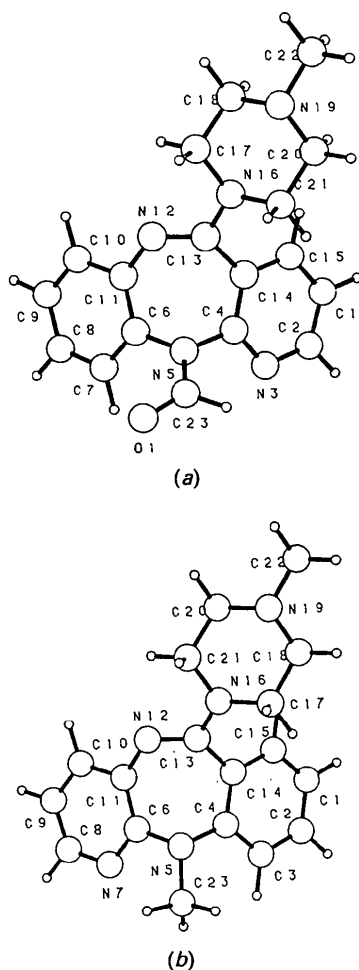
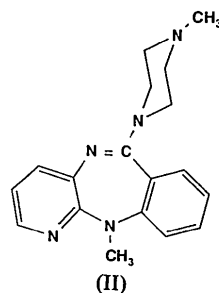


Fig. 1. Vue en perspective des molécules (a) (I) et (b) (II) et numérotation des atomes.

Fig. 1 montre une vue en perspective des composés avec la numérotation atomique. La Fig. 2 représente les structures cristallines.



Littérature associée. Les structures du 11-formyl-5-(4-méthylpipérazin-1-yl)-11H-pyrido[2,3-b][1,5]benzodiazépine et du 6-(4-méthylpipérazin-1-yl)-11-méthyl-11H-pyrido[2,3-b][1,4]benzodiazépine ont été réalisées dans le cadre de notre étude sur les récepteurs à dopamine. Voir par exemple la structure du (méthyl-4 pipérazinyl-1)-10 pyrido[4,3-b][1,4]benzothiazépine (Dupont, Dideberg, Liégeois & Delarge, 1991). Des analogues hétérocycliques originaux sont en voie d'expérimentation.

Les auteurs remercient M. M. Vermeire pour l'assistance technique et le FNRS pour le crédit alloué au programme de recherche dont ce travail constitue une partie.

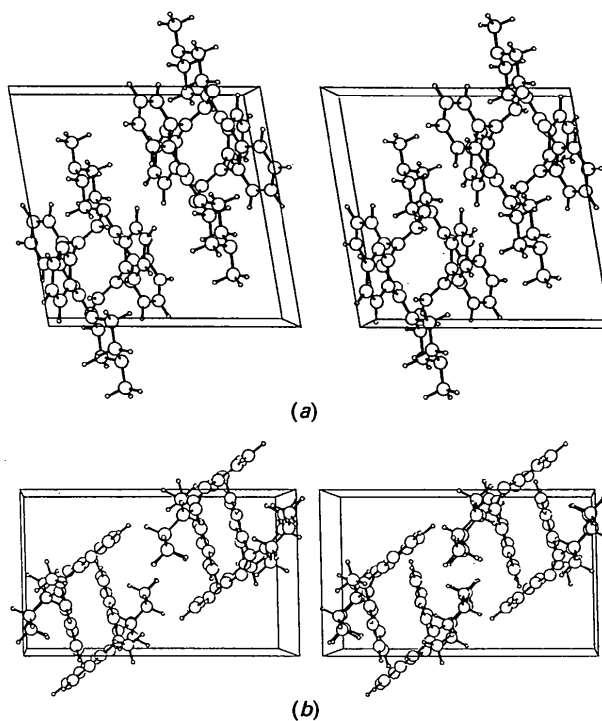


Fig. 2. Vue stéréoscopique des structures (a) (I) et (b) (II) suivant 0y.

Références

- DUPONT, L., DIDEBERG, O., LIÉGEOIS, J. F. & DELARGE, J. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 1740–1742.
 NORTH A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.

- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
 SHELDRICK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Programme pour la résolution des structures cristallines. Univ. de Göttingen, Allemagne.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 2693–2695

Structure of a Lactone, 2,4,6-Trideoxy-4,6-dimethyl-2-(2-oxopropyl)-7-O-(phenylmethyl)-L-glycero-D-manno-heptono-1,5-lactone 3-(3,5-Dinitrobenzoate)

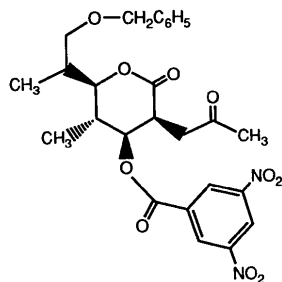
BY HERMAN L. AMMON, PHILIP DESHONG AND DAVID SIMPSON

Department of Chemistry and Biochemistry, University of Maryland, College Park, MD 20742, USA

(Received 19 April 1991; accepted 20 June 1991)

Abstract. $C_{26}H_{28}N_2O_{10}$, $M_r = 528.5$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 9.524$ (1), $b = 11.8187$ (8), $c = 12.615$ (1) Å, $\alpha = 66.512$ (7), $\beta = 83.321$ (9), $\gamma = 88.758$ (8)°, $V = 1293.0$ (4) Å³, $D_x = 1.357$ g cm⁻³, $Z = 2$, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.54178$ Å, $\mu = 8.99$ cm⁻¹, $F(000) = 556$, $T = 293$ K, final $R = 0.039$, $wR = 0.048$ for 2425 reflections with $I > 3\sigma(I)$. The tetra-substituted valerolactone ring has a boat conformation and the relative stereochemistries of the three pairs of adjacent substituents are *cis-trans-trans*.

Experimental. Colorless crystals from ethyl acetate-hexane, $0.1 \times 0.13 \times 0.16$ mm parallelepiped-shaped specimen; Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer controlled with Digital Equipment Corporation MicroVAX II computer and modified Enraf-Nonius programs (*NRCCAD*, LePage, White & Gabe, 1986);



cell parameters and crystal orientation from 25 automatically centered reflections in the range $12.2 < \theta < 20.3^\circ$; 2θ - θ step-scan over $\Delta\theta$ range of $1.5(0.7 + 0.14\tan\theta)^\circ$, ca 0.01° per step, reflection profiles processed on-line; θ scan speed of $4.12^\circ \text{ min}^{-1}$; seven standard reflections monitored at 1 h intervals of X-ray exposure, -1.6 to 0.2% intensity variation, -0.5% average, correction applied; $3.8 < \theta < 55^\circ$,

hkl range for data collection of $h - 9 \rightarrow 0$, $k - 12 \rightarrow 12$, $l - 13 \rightarrow 13$; 3639 total data measured including standards, 3249 unique data, 2425 data with $I > 3\sigma(I)$; $R_{\text{int}} = 0.01$ for 243 twice-measured data; no absorption correction. All crystallographic calculations performed with the *TEXSAN* (1989) program system on DEC MicroVAX II or VAXStation II computers; structure solved with the *MITHRIL* (Gilmore, 1983) direct-methods program incorporated in *TEXSAN*. Full-matrix least-squares refinement, $\sum[w(F_o - F_c)^2]$ minimized with $w = 1/\sigma^2(F_o)$, reflections with $I < 3\sigma(I)$ excluded from refinement; correction for secondary isotropic extinction (Zachariasen, 1968) applied, $g = 0.23$ (4) $\times 10^{-5}$; C, O and N refined with anisotropic temperature factors; H atoms positioned from the C-atom framework, coordinates and individual isotropic temperature factors refined; 456 total variables; atomic scattering factors from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Vol. IV, pp. 155–175); min. and max. $\Delta\rho$ of -0.20 and $0.14 \text{ e } \text{Å}^{-3}$; max. Δ/σ in final least-squares cycle of 0.15 ; R , wR and S of 0.039 , 0.048 and 1.9 . Atomic coordinates are listed in Table 1,* bond lengths, angles and torsion angles are given in Table 2. The *PLOTMD* program (Luo, Ammon & Gilliland, 1989) was used to display the *ORTEP* (Johnson, 1965) drawing on a VAXStation II monitor, label the drawing, and prepare a print file for a Hewlett-Packard Laser-Jet II printer (Fig. 1).

* Lists of structure factors, anisotropic temperature factors and H-atom coordinates have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 54298 (27 pp.). Copies may be obtained through The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.