

(Jones *et al.*, 1988). The bond distances and bond angles indicate that the molecule is a planar conjugated system. The r.m.s. of the least-squares plane C(1) through O(13) is 0.03 Å.

The crystal structure of phenazine has been determined (Herbstein & Schmidt, 1955) and further refined (Glazer, 1970). It has been shown that the phenazine molecule has D_{2h} symmetry within experimental error. This symmetry to a large extent remains in 1-phenazinecarboxylic acid with one important exception. The bond distance C(1)—C(10a) is significantly different from C(4)—C(4a), while C(9)—C(9a) and C(6)—C(5a) are equal. These structural features reflect the influence of the carboxylic group substitution at position 1, while the approximate symmetry observed in the present low-temperature structure was not apparent in the room-temperature structure (Jones *et al.*, 1988). In the crystal, the molecules of 1-phenazinecarboxylic acid are parallel to each other and packed along the *c* axis (Fig. 2). The distance between adjacent molecular planes is 3.34 Å.

The pK_a of the compound was found to be 5.2 in ethanol/water (50/50, 298 K, 0.1 M NaClO₄) and is

consistent with the structurally determined location of the acidic proton and with known pK_a values (4.2 in water, 5.5 in 50/50 ethanol/water) of benzoic acid (Grunwald & Berkowitz, 1951).

This research was supported by grant GM21822 from the National Institutes of Health.

References

- BLESSING, R. H. (1987). *Crystallogr. Rev.* **1**, 3–58.
 BRISBANE, P. G., JANIK, L. J., TATE, M. E. & WARREN, R. F. O. (1987). *Antimicrob. Agents Chemother.* **31**, 1967–1971.
 GLAZER, A. M. (1970). *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A*, **266**, 593–622.
 GRUNWALD, E. & BERKOWITZ, B. J. (1951). *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4939–4944.
 GURUSIDDAIAH, S., WELLER, D. M., SARKAR, A. & COOK, R. J. (1986). *Antimicrob. Agents Chemother.* **29**, 488–495.
 HERBSTEIN, F. H. & SCHMIDT, G. M. J. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 406–412.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 JONES, G. P., LEWIS, D. G., TATE, M. E., SNOW, M. R. & TIEKINK, E. R. T. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 2220–2222.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

Acta Cryst. (1992). **C48**, 111–115

Structure du 2-Acétylamino-2'-(diacétylamino)biphényle

PAR J. P. REBOUL

Groupe d'Enseignement et de Recherche en Chimie Thérapeutique, Organique et Physique, Faculté de Pharmacie, 27 Boulevard Jean Moulin, 13385 Marseille CEDEX 5, France

G. PÈPE ET D. SIRI

Centre de Recherches sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline, Université d'Aix-Marseille III, Campus Luminy, Case 913, 13288 Marseille CEDEX 2, France

Y. ODDON

Laboratoire de Chimie Biorganique, Faculté des Sciences, 33 rue Louis Pasteur, 84000 Avignon, France

ET H. RAHAL, J. C. SOYFER ET J. BARBE

Groupe d'Enseignement et de Recherche en Chimie Thérapeutique, Organique et Physique, Faculté de Pharmacie, 27 Boulevard Jean Moulin, 13385 Marseille CEDEX 5, France

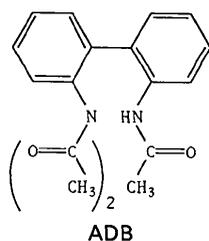
(Reçu le 17 février 1991, accepté le 25 juin 1991)

Abstract. 2-Acetyl-amino-2'-(diacetyl-amino)biphenyl, C₁₈H₁₈N₂O₃, $M_r = 310.34$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 9.185$ (4), $b = 13.657$ (5), $c = 13.130$ (6) Å, $\beta = 105.75$ (4)°, $V = 1587.48$ (7) Å³, $Z = 4$, $D_m =$

1.31 (2), $D_x = 1.298$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 7.38$ cm⁻¹, $F(000) = 656$, $T = 293$ K, $R = 0.053$ for 1179 independent reflections. The torsion angle between the benzene rings is 72.2 (6)°.

Conformational parameters are calculated and compared with those of some other 2,2'-biphenyl molecules.

Introduction. L'attention a été depuis longtemps attirée sur les variations de l'angle de torsion entre les cycles aromatiques du biphenyle, en fonction de la nature et de la position des substituants portés par ces cycles. Compte tenu du rôle joué par cet angle dans la recherche de substances dérivées du squelette biphenylé (Shukla, Galy, Brouant, Galy, Soyfer & Barbe, 1985), qui soient actives sur le système nerveux central, on a étudié le triacétamido biphenyle pour disposer des informations structurales nécessaires à l'établissement des relations structure-activité dans le domaine pharmacologique évoqué.



Partie expérimentale. Cristaux blancs du 2-acétylamino-2'-(diacétylamino)biphenyle (ADB) sous forme parallélipédique, obtenus par évaporation lente à la température de 273 K d'une solution d'acétone saturée en 2,2'-[bis-*N,N'*-(acétamido biphenyle)] ou BAB. Un réarrangement moléculaire s'est produit entre l'acétone et le BAB pour donner le ADB. Ce type de réaction a déjà été observé dans le cas de l'acétylation de la phénylacétamide par l'acétone (Badr, Aly, Fahmy & Abdel-Latif, 1982). Le BAB a été synthétisé au laboratoire (HR). La masse volumique a été mesurée par flottaison du cristal dans un mélange eau/DMSO. Dimension du cristal utilisé < 1,35 mm. Paramètres cristallins affinés sur diffractomètre automatique à quatre cercles CAD-4 Enraf-Nonius à l'aide de 25 réflexions indépendantes à température ambiante avec $0 < \theta < 45^\circ$ en balayage $\theta/2\theta$ avec une vitesse de $10^\circ \text{ min}^{-1}$ et une amplitude $\Delta\theta = (3,5 + 1,40\text{tg}\theta)^\circ$. Deux réflexions de référence 102 et 214; pas de déviation significative à l'enregistrement. Pas de correction d'absorption. 2734 réflexions mesurées avec $-8 \leq h \leq 8$, $0 \leq k \leq 12$, $-12 \leq l \leq 12$; $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0,459 \text{ \AA}^{-1}$; 1179 réflexions indépendantes avec $I > 3\sigma(I)$. Corrections de Lorentz et de polarisation, absorption ignorée. Structure déterminée par les méthodes directes (MULTAN80; Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980); paramètres affinés par la méthode des moindres carrés de SHELX76 (Sheldrick, 1976); facteurs de

diffusion de Cromer & Mann (1968) pour C et valeurs données par Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour H; atomes affectés de facteurs d'agitation thermique anisotropes C; H (calculés théoriquement) isotropes. Fonction $\sum ||F_o| - |F_c||^2$ minimisée; 270 paramètres affinés; $R = 0,049$; pondération unitaire; $S = 1,3$; hauteurs des pics résiduels sur la Fourier différence $\Delta\rho = \pm 0,25 \text{ e \AA}^{-3}$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,3$. Tous les programmes utilisés ont été implanté sur un MicroVAXII du laboratoire.

Discussion. Les coordonnées sont données dans le Tableau 1, les distances, angles interatomiques et quelques angles de torsion dans le Tableau 2.* La Fig. 1 est une vue de la molécule avec la numérotation atomique adoptée. La Fig. 2 est une projection moléculaire vue selon la liaison C(1)—C(1').

L'affinement de la structure a conduit à affecter l'atome O(10) de trois coefficients d'occupation: 0,53 pour O(10), 0,25 pour O(10a) et 0,21 pour O(10b). La valeur du déplacement maximum des atomes à leur plan moyen (0,015 Å) traduit la planéité des deux cycles aromatiques (A) et (B). Les atomes N(7) et N(7') sont respectivement à 0,138 (5) et 0,073 (4) Å des plans moyens des cycles benzéniques sur lesquels ils sont greffés. La somme des angles de valence autour des atomes N(7) et N(7') étant très voisine de 360° traduit l'état d'hybridation sp^2 de ces deux atomes. Si l'on compare les distances C(2)—N(7) = 1,404 (7) et C(2')—N(7') = 1,443 (6) Å à la distance homologue $C_{\text{phényle}}-\text{N} = 1,417$ (2) Å de l'acétanilide (Wasserman, Ryan & Layne, 1985) on constatera que la moitié de la molécule (partie monoacétylée) du ADB est approximativement analogue à l'acétanilide. En effet des distances relativement courtes sont observées dans la partie monoacétylée du ADB [C(3)⋯C(10) = 2,929 (5); H(3)⋯O(10) = 2,47 (5) Å] ainsi que dans l'acétanilide [C(3)⋯C(10) = 2,862 (2); H(3)⋯O(10) = 2,28 (1) Å]. Ce constat va dans le sens d'une stabilisation des deux molécules par formation d'un pseudo cycle à six chaînons entre les atomes N(7), C(8), O(10), H(3), C(3) et C(2). Un calcul de l'angle dièdre entre les plans moyens du cycle benzénique (A) et du plan moyen du pseudo cycle à six chaînons donne $15,5$ (2) $^\circ$ pour le ADB et $12,2$ (1) $^\circ$ pour l'acétanilide.

D'autre part, la distance C(1)—C(1') = 1,492 (7) Å dépasse de 0,015 Å (soit $2,14\sigma$) la valeur théorique estimée correspondante 1,477 Å (Dewar &

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des paramètres, distances, angles et quelques angles de torsion des atomes d'hydrogène, et plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 54380: 14 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 et facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes correspondant au squelette moléculaire*

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

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
C(1)	0,2629 (6)	0,3902 (4)	0,5071 (4)	2,4 (2)
C(2)	0,3949 (6)	0,3438 (4)	0,5006 (4)	2,6 (2)
C(3)	0,4657 (8)	0,3766 (5)	0,4260 (5)	3,2 (3)
C(4)	0,4123 (8)	0,4543 (5)	0,3622 (5)	3,4 (3)
C(5)	0,2846 (8)	0,5024 (5)	0,3693 (5)	3,6 (3)
C(6)	0,2121 (7)	0,4702 (4)	0,4429 (4)	3,1 (3)
N(7)	0,4562 (5)	0,2696 (4)	0,5737 (4)	3,3 (2)
C(8)	0,5460 (8)	0,1944 (5)	0,5630 (6)	5,4 (4)
C(9)	0,5965 (14)	0,1306 (9)	0,6555 (8)	7,3 (6)
O(10)	0,5818 (14)	0,1783 (8)	0,4816 (7)	3,7 (6)
C(1')	0,1807 (5)	0,3600 (4)	0,5856 (4)	2,3 (2)
C(2')	0,0930 (6)	0,2762 (4)	0,5746 (4)	2,5 (2)
C(3')	0,0114 (7)	0,2543 (4)	0,6461 (5)	3,1 (3)
C(4')	0,0200 (8)	0,3154 (5)	0,7307 (5)	3,7 (3)
C(5')	0,1081 (7)	0,3971 (5)	0,7449 (5)	3,6 (3)
C(6')	0,1853 (7)	0,4191 (5)	0,6725 (5)	3,2 (3)
N(7')	0,0875 (4)	0,2085 (3)	0,4893 (3)	2,5 (2)
C(8')	0,0024 (6)	0,2300 (4)	0,3865 (5)	3,1 (3)
C(9')	-0,1152 (9)	0,3081 (6)	0,3748 (6)	4,2 (4)
O(10')	0,0182 (5)	0,1869 (3)	0,3106 (3)	4,9 (2)
C(8'')	0,1646 (7)	0,1192 (4)	0,5208 (5)	3,7 (3)
C(9'')	0,1581 (13)	0,0430 (6)	0,4372 (7)	7,3 (6)
O(10'')	0,2270 (5)	0,1057 (3)	0,6123 (4)	4,7 (2)
O(10a)	0,4967 (21)	0,1520 (14)	0,4594 (15)	4,5 (6)
O(10b)	0,6434 (26)	0,2080 (17)	0,5042 (20)	3,0 (7)

Tableau 2. *Distances (Å), angles interatomiques (°) et quelques angles de torsion (°) avec leurs écarts-type*

C(1)—C(2)	1,391 (7)	C(4)—C(5)	1,369 (9)
C(1)—C(6)	1,381 (7)	C(4')—C(5')	1,361 (9)
C(1)—C(1')	1,492 (7)	C(8)—N(7)	1,348 (8)
C(1')—C(2')	1,384 (7)	C(8)—C(9)	1,464 (13)
C(1')—C(6')	1,389 (7)	C(8)—O(10)	1,220 (12)
C(2)—C(3)	1,389 (8)	C(8')—N(7')	1,395 (6)
C(2)—N(7)	1,404 (7)	C(8')—C(9')	1,496 (9)
C(2')—C(3')	1,384 (7)	C(8')—O(10')	1,200 (6)
C(2')—N(7')	1,443 (6)	C(8'')—N(7'')	1,415 (6)
C(3)—C(4)	1,358 (9)	C(8'')—C(9'')	1,502 (10)
C(3')—C(4')	1,374 (8)	C(8'')—O(10'')	1,197 (7)
C(1')—C(1)—C(2)	122,0 (4)	C(3')—C(4')—C(5')	120,7 (6)
C(2)—C(1)—C(6)	118,6 (5)	C(9)—C(8)—N(7)	115,6 (7)
C(1)—C(1')—C(2')	123,1 (4)	N(7)—C(8)—O(10)	123,1 (7)
C(1)—C(1')—C(6')	119,9 (4)	C(9')—C(8')—N(7')	116,7 (5)
C(1)—C(2)—C(3)	118,6 (5)	N(7')—C(8')—O(10')	122,6 (5)
C(1)—C(2)—N(7)	118,8 (4)	C(9'')—C(8'')—N(7'')	117,8 (5)
C(1')—C(2')—C(3')	121,0 (5)	N(7'')—C(8'')—O(10'')	119,5 (5)
C(1')—C(2')—N(7')	120,5 (4)	C(2)—N(7)—C(8)	128,4 (5)
C(2)—C(3)—C(4)	121,8 (6)	C(2)—N(7')—C(8')	120,6 (4)
C(2')—C(3')—C(4')	119,6 (5)	C(2')—N(7')—C(8'')	114,6 (4)
C(3)—C(4)—C(5)	120,4 (6)		
C(1)—C(1')—C(2')—C(3')	-176,0 (5)	C(2)—C(3)—C(4)—C(5)	-0,6 (3)
C(1)—C(1')—C(2')—N(7')	5,4 (2)	C(2)—N(7)—C(8)—C(9)	177,8 (6)
C(1)—C(2)—C(3)—C(4)	2,2 (3)	C(2)—N(7)—C(8)—O(10)	-3,5 (3)
C(1)—C(2)—N(7)—C(8)	155,0 (5)	C(2')—C(3')—C(4')—C(5')	-0,1 (3)
C(1')—C(2')—C(1)—C(3)	-179,5 (3)	C(2')—N(7')—C(8')—C(9')	-17,6 (3)
C(1')—C(2')—C(3')—C(4')	-1,5 (3)	C(2')—N(7')—C(8')—O(10')	164,4 (5)
C(1')—C(2')—N(7')—C(8')	-76,4 (4)	C(2')—N(7')—C(8')—C(9'')	177,3 (5)
C(1')—C(2')—N(7')—C(8'')	107,8 (4)	C(2')—N(7')—C(8'')—O(10'')	0,0 (3)
C(2)—C(1)—C(1')—C(2')	-75,3 (4)	C(3)—C(2)—C(1)—C(6)	-3,3 (3)
C(2)—C(1)—C(1')—C(6')	107,3 (4)	C(6)—C(1)—C(2)—N(7)	172,9 (5)

Schmeising, 1959; Cruickshank & Sparks, 1960). Cette différence significative suggère une atténuation de conjugaison très probablement due à des répulsions stériques entre les substituants en position 2 et 2'.

Afin d'évaluer les différentes ruptures de conjugaison dans la molécule de ADB nous avons envisagé cinq plans moyens (*A*), (*B*), (*C*), (*D*), (*E*) de différents groupements réputés plans. Ces plans moyens sont définis à partir des atomes suivants: plan (*A*)→C(1→6), plan (*B*)→C(1'→6'), plan (*C*)→N(7), C(8), C(9), O(10), plan (*D*)→N(7'), C(8'), C(9'), O(10'), plan (*E*)→N(7''), C(8''), C(9''), O(10''). D'une manière générale, et afin de normaliser les positions relatives (*twisting*) de deux plans (*X*) et (*Y*), nous avons défini un angle de torsion $\tau(X,Y)$ à partir de deux paires de pseudo-atomes, chaque paire étant spécifique du plan moyen donné (*X*) ou (*Y*). Ainsi la paire de pseudo-atomes spécifique de (*X*) est d'une part, le centroïde O_1 des atomes définissant (*X*) et, d'autre part, l'extrémité N_1 d'un vecteur de

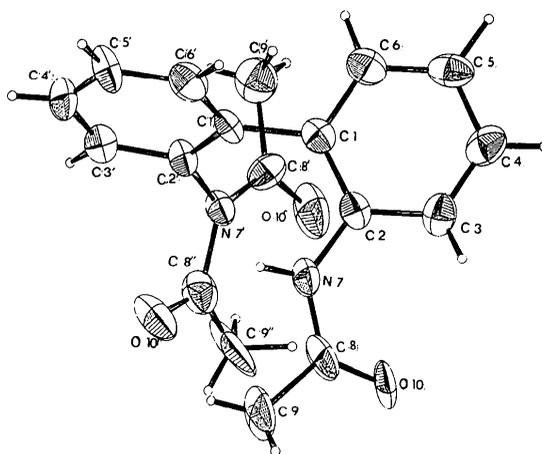


Fig. 1. Géométrie moléculaire du 2-acétamido-2'-(diacétamido)-biphényle obtenue à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965). Les ellipsoïdes de vibration des atomes non hydrogène ont une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des sphères de rayon arbitraire.

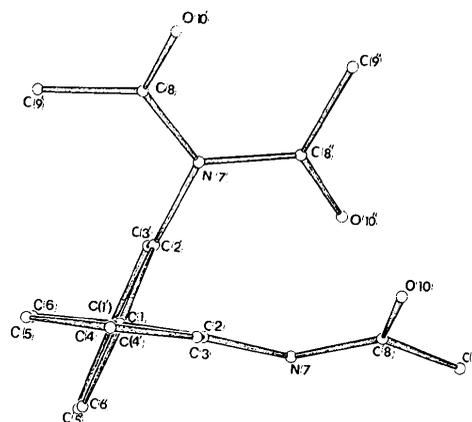
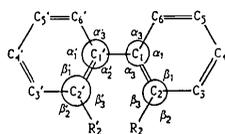


Fig. 2. Molécule de 2-acétamido-2'-(diacétamido)biphényle vue selon la liaison central C(1)—C(1').

Tableau 3. Comparaison de quelques paramètres moléculaires de dérivés 2,2'-biphényles



τ_1 = angle de torsion (*twisting*) des deux cycles benzéniques calculé à partir de leur plan moyen.

τ_2 = angle de torsion calculé à partir des quatre atomes C(2')—C(1')—C(1)—C(2).

Composés	$R_2 = R'_2$ =H	$R_2 = R'_2$ =Cl	$R_2 = R'_2$ =NH ₂	$R_2 = R'_2$ =COCl	$R_2 = R'_2$ =COOH (I)	$R_2 = R'_2$ =COOH (II)	$R_2 = \text{HNAc}$ $R'_2 = \text{N(Ac)}_2$	Acétanilide
Réf.	a	b	c	d	e	e	f	g
τ_1	0,0 (2)	66,7 (3)	59,1 (1)	83,2 (4)	110,1 (2)	97,1 (2)	72,2 (6)	—
τ_2	1,0 (2)	69,3 (2)	59,8 (1)	86,6 (2)	119,3 (2)	106,3 (2)	75,3 (4)	—
C(1')—C(1)	1,493 (3)	1,489 (5)	1,490 (1)	1,496 (4)	1,498 (3)	1,500 (3)	1,492 (7)	—
α_1	117,3 (2)	116,2 (2)	118,5 (5)	117,6 (3)	118,3 (2)	118,3 (2)	118,5 (5)	—
α_2	121,6 (2)	123,0 (2)	122,1 (4)	124,3 (3)	124,7 (2)	124,7 (2)	122,0 (5)	—
α_3	121,1 (2)	120,8 (2)	119,3 (4)	118,0 (3)	116,6 (2)	116,6 (2)	119,3 (5)	—
β_1	121,5 (2)	122,4 (2)	119,3 (5)	120,4 (3)	118,9 (2)	118,4 (2)	118,7 (5)	119,6 (1)
β_2	118,5 (2)	117,6 (2)	120,5 (5)	120,6 (3)	117,9 (2)	117,5 (2)	122,5 (5)	123,7 (1)
β_3	119,9 (2)	120,0 (2)	120,2 (6)	118,9 (3)	123,1 (2)	124,0 (2)	118,7 (5)	116,7 (1)
α_1'	117,3 (2)	116,2 (2)	118,5 (5)	117,6 (3)	117,9 (2)	118,3 (2)	117,0 (5)	—
α_2'	121,6 (2)	123,0 (2)	122,1 (4)	124,3 (3)	124,7 (2)	125,0 (2)	123,1 (4)	—
α_3'	121,1 (2)	120,8 (2)	119,3 (4)	118,0 (3)	116,9 (2)	116,6 (2)	119,9 (5)	—
β_1'	121,5 (2)	122,4 (2)	119,3 (5)	120,4 (3)	119,9 (2)	119,0 (2)	121,0 (5)	—
β_2'	118,5 (2)	117,6 (2)	120,5 (5)	120,6 (3)	116,5 (2)	116,1 (2)	118,5 (5)	—
β_3'	119,9 (2)	120,0 (2)	120,2 (6)	118,9 (3)	123,6 (2)	124,9 (2)	120,6 (4)	—

Références: (a) Charbonneau & Delugeard (1977), (b) Romming, Seip & Aanesen Oymo (1974), (c) Ottersen (1977), (d) Leser & Rabinovich (1978), (e) Fronczek, Davis, Gehrig & Gandour (1987), (f) présent travail, (g) Wasserman, Ryan & Layne (1985).

module 1 Å, perpendiculaire à X et passant par O_1 . Le plan moyen (Y) est à son tour caractérisé d'une manière analogue par une paire de pseudo-atomes O_2 et N_2 . L'angle $\tau(X, Y)$ est défini comme étant l'angle de torsion entre les pseudo-atomes N_1, O_1, O_2, N_2 .

L'encombrement stérique important dû aux groupements N -acétyles provoquent une rotation notable des cycles benzéniques [définis par les plans (A) et (B)], autour de la liaison C(1)—C(1') [$\tau(A, B) = -72,2 (6)^\circ$], affaiblissant ainsi fortement la conjugaison entre les deux cycles aromatiques. Cette observation va dans le sens d'une augmentation de la distance C(1)—C(1') signalée précédemment et d'une fermeture des angles C(6)—C(1)—C(2) = 118,5 (5) et C(6')—C(1')—C(2') = 117,0 (5)°. Des valeurs similaires sont observées pour des composés analogues (Tableau 3).

Seul le groupement acétamide (C) semble moins perturbé avec un angle de torsion $\tau(A, C) = -29,7 (6)^\circ$. En effet l'angle de torsion homologue calculé pour l'acétanilide est de 13,2 (1)°. Les groupements acétamides (D) et (E) [acétyles portés par le même azote N(7)], se trouvent quasiment en position *trans* coplanaires [$\tau(D, E) = 165,2 (7)^\circ$], et approximativement perpendiculaires au cycle benzénique (B) comme en attestent les angles de torsion $\tau(B, D) = -88,3 (6)$ et $\tau(B, E) = 110,2^\circ$ ainsi que les Figs. 1 et 2. Cette observation suggère une forte perturbation de la conjugaison de l'azote biacétylé se traduisant également par un accroissement de dis-

tance C(2')—N(7') mentionnée précédemment. Les contraintes stériques imposées par les groupements N -acétyles se répercutent sur l'ouverture des angles C(2)—C(1)—C(1') = 122,0 (5) et C(2')—C(1')—C(1) = 123,1 (4)° rendant ainsi non linéaire la séquence C(4)—C(1)—C(1')—C(4') comme en témoigne la Fig. 2. Un constat analogue est observé pour tous les biphényles 2,2'-disubstitués (Tableau 3). La conformation *syn* [$\tau(A, B) < 90^\circ$] préférentielle des dérivés biphényles 2,2'-disubstitués décrite par plusieurs auteurs (Romming, Seip & Aanesen Oymo, 1974; Ottersen, 1977) implique que des interactions entre les substituants doivent jouer un rôle important. D'une manière générale trois facteurs essentiels semblent influencer la conformation moléculaire de ces dérivés: une conjugaison entre les atomes C(1)—C(1'), des interactions inter ou intra moléculaires entre les substituants 2,2', et des effets de packing moléculaire. Dans les cas du 2,2'-diaminobiphényle (Ottersen, 1977) le facteur déterminant la conformation moléculaire semble être dû à une liaison hydrogène intramoléculaire intervenant entre les substituants en 2 et 2' responsables de la configuration *syn*. L'acide diphénique (Fronczek, Davis, Gehrig & Gandour, 1987) est à ce jour le seul dérivé 2,2'-disubstitué dont la structure cristalline a été publiée, présentant une conformation *anti*. Des liaisons hydrogènes intermoléculaires sont très probablement responsables de cette géométrie d'après les auteurs. Dans le cas du chlorure d'acide de l'acide

diphénique (Leser & Rabinovich, 1978) ce sont des interactions dipôle-dipôle ($^+C=O^-$) intramoléculaires qui imposent la conformation *syn* observée.

Enfin dans le cas du ADB il existe des liaisons hydrogène intermoléculaires du type $N-H\cdots O$ [$N(7)\cdots O^i(10') = 3,064$ (6) Å; $N(7)-H(7)\cdots O^i(10') = 158$ (4)° où $O^i(10')$ est en position $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$] responsables en partie de la cohésion cristalline. Un calcul des distances interatomiques entre les molécules du cristal fait ressortir de nombreux contacts dont les plus importants sont du type $C\cdots C$ [3,400 (7) Å], $C\cdots O$ [3,190 (5) Å] et $C\cdots H$ [2,88 (10) Å] qui assurent également la cohésion cristalline. Les liaisons hydrogène semblent être les seules en cause pour expliquer la conformation *syn* observée. Une analyse conformationnelle théorique menée à l'aide du programme *GENMOL* (Pèpe & Siri, 1990) pour le ADB, conduit à deux minima énergétiques correspondant aux deux conformations possibles *syn* et *anti*, mais avec une préférence pour le conformère *syn* de plus basse énergie.

Nous tenons à remercier Monsieur J. P. Astier du Centre du Centre de Recherches sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline (CRMC2, Université d'Aix-Marseille III, Campus Luminy, Case 913, 13288 Marseille CEDEX 2, France) pour l'assistance technique qu'il nous a apporté lors de l'enregistrement des intensités diffractées.

Acta Cryst. (1992). **C48**, 115–120

Structures of the Schiff-Base Ligands 1-[(1-Adamantylamino)methylene]-2(1*H*)-naphthalenone (1) and 1-[(2-Adamantylamino)methylene]-2(1*H*)-naphthalenone (2), and their Corresponding Copper(II) Complexes

BY ELIAS ACEVEDO-ARAUZ, JUAN M. FERNÁNDEZ-G.,* MARÍA J. ROSALES-HOZ AND R. A. TOSCANO
Instituto de Química, UNAM, Circuito Exterior, Cd. Universitaria, Coyoacan 04510, México DF

(Received 3 December 1990; accepted 25 June 1991)

Abstract. (1) $C_{21}H_{23}NO$, $M_r = 305.42$, monoclinic, $P2_1/a$, $a = 10.904$ (3), $b = 11.690$ (3), $c = 13.666$ (2) Å, $\beta = 111.72$ (2)°, $V = 1618$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.25$ g cm⁻³, $\lambda(Cu K\alpha) = 1.54178$ Å, $\mu = 5.54$ cm⁻¹, $F(000) = 656$, $T = 296$ K, $R = 0.049$ for 1632 unique observed reflections [$I > 3\sigma(I)$]. (2) $C_{21}H_{23}NO$, $M_r = 305.42$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 6.513$ (2), $b = 10.554$ (3), $c = 23.455$ (6) Å, $\beta = 91.95$ (3)°, $V = 1611.1$ (8) Å³, $Z = 4$, $D_x =$

Références

- BADR, M. Z. A., ALY, M. M., FAHMY, A. M. & ABDEL-LATIF, F. F. (1982). *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **109**, 223–228.
CHARBONNEAU, G. P. & DELUGEARD, Y. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1586–1588.
CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **B32**, 836–842.
CRUICKSHANK, D. W. & SPARKS, R. A. (1960). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **258**, 270–275.
DEWAR, M. J. S. & SCHMEISING, H. N. (1959). *Tetrahedron*, **5**, 166–170.
FRONCZEK, F. R., DAVIS, S. T., GEHRIG, L. M. B. & GANDOUR, R. D. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 1615–1618.
JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
LESER, J. & RABINOVICH, D. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2260–2263.
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*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
OTTERSEN, T. (1977). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **31**, 480–484.
PÈPE, G. & SIRI, D. (1990). *Stud. Phys. Theor. Chem.* **71**, 93–101.
ROMMING, C., SEIP, H. M. & AANESSEN OYMO, I.-M. (1974). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **28**, 507–514.
SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
SHUKLA, A. P., GALY, A. M., BROUANT, P., GALY, J. P., SOYFER, J. C. & BARBE, J. (1985). *Seventh International Symposium on Medicinal Chemistry, Proceedings*, Tome 2, pp. 213–214. Stockholm: Swedish Pharmaceutical Press.
STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
WASSERMAN, H. J., RYAN, R. R. & LAYNE, S. P. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 783–785.

1.26 g cm⁻³, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 0.71$ cm⁻¹, $F(000) = 656$, $T = 296$ K, $R = 0.058$ for 1722 unique observed reflections [$I > 3\sigma(I)$]. (I) Bis{(1-adamantyl)[(2-oxo-1*H*-naphth-1-ylidene)methyl]aminato}-copper(II), $[Cu(C_{21}H_{22}NO)_2]$, $M_r = 672.28$, monoclinic, $P2_1/a$, $a = 18.139$ (4), $b = 10.227$ (3), $c = 19.543$ (5) Å, $\beta = 100.66$ (2)°, $V = 3563$ (3) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.26$ g cm⁻³, $\lambda(Cu K\alpha) = 1.54178$ Å, $\mu = 11.14$ cm⁻¹, $F(000) = 1428$, $T = 296$ K, $R = 0.056$ for 3381 unique observed reflections [$I > 3\sigma(I)$]. (II) Bis{(2-adamantyl)[(2-oxo-1*H*-naphth-1-ylidene)-

* To whom correspondence should be addressed.