

*Acta Cryst.* (1995). **C51**, 961–963

**Ethyl 3-(4-Chlorophényl)-3a-méthyl-5-phényl-3,3a,4,11-tétrahydro-3H-[1,2,4]-triazolo[4,3-*a*][1,5]benzodiazépine-1-carboxylate, C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>**

ANGÈLE CHIARONI ET CLAUDE RICHE

*Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91198 Gif sur Yvette CEDEX, France*

ABDESSELAM BAOUID, AHMED BENHARREF ET AÏSSA HASNAOUI

*Laboratoire des Substances Naturelles et des Hétérocycles, Faculté des Sciences, BP S15, Université Cadi Ayyad, Semlalia-Marrakech, Maroc*

JEAN-PIERRE LAVERGNE

*Laboratoire de Synthèse et d'Etudes Physico-chimiques d'Aminoacides et de Peptides, URA CNRS 468, Université Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, 34095 Montpellier CEDEX 2, France*

(Reçu le 12 septembre 1994, accepté le 10 octobre 1994)

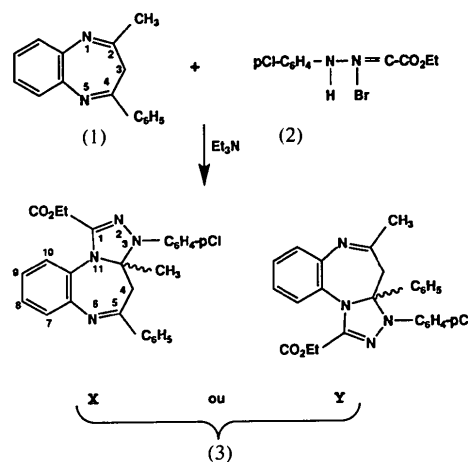
**Abstract**

Condensation of *N-p*-chlorophenyl-*C*-ethoxycarbonylnitrilimine with 3*H*-2-methyl-4-phenyl[1,5]benzodiazepine leads to the title compound ethyl 3-(4-chlorophenyl)-3a-methyl-5-phenyl-3,3a,4,11-tetrahydro-3*H*-[1,2,4]-triazolo[4,3-*a*][1,5]benzodiazepine-1-carboxylate. It has been established that 1,3-dipolar cycloaddition occurs on the N1=C2 double bond of the benzodiazepine. The oxadiazoline ring is practically planar while the diazepine ring adopts a boat conformation. The ethyl chain in the ethoxy group adopts an unusual conformation [torsional angle 118.7 (8)°] induced by short contacts in the packing of the hypothetical extended conformation.

**Commentaire**

Dans le but d'élargir les résultats obtenus par notre équipe de recherche en série 1,2,4-triazépine et 1,4-diazépine vis-à-vis des réactions de cycloaddition dipolaire-1,3 (Hasnaoui, El Messaoudi & Lavergne, 1985; El Mouhtadi, Hasnaoui, Goupil, El Messaoudi & Lavergne, 1988; El Messaoudi, Hasnaoui, El Mouhtadi & Lavergne, 1992; Hasnaoui, Baouid & Lavergne, 1991), nous décrivons ici le comportement de la *N-p*-chlorophényl-*C*-éthoxycarbonylnitrilimine avec la 3*H*-2-méthyl-4-phényl-1,5-benzodiazépine (1). Cette dernière présente deux sites polarophiles N1=C2 et C4=N5 pouvant réagir avec les dipôles-1,3. Après 20 h

d'agitation à une température inférieure à 278 K de la *N-p*-chlorophényl-*C*-éthoxycarbonylnitrilimine [engendrée *in situ* à partir de la *N-p*-chlorophénylhydrazone- $\alpha$ -bromoglyoxylate d'éthyle (2) (Huisgen & Koch, 1955; Sharp & Hamilton, 1946)] et d'un léger excès de la benzodiazépine (1) (Bartrop, Richards, Russel & Ryback, 1959) en présence de triéthylamine, un seul produit de cycloaddition (3) (*X* ou son isomère *Y*) est obtenu avec un bon rendement. L'analyse des spectres de <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C NMR et de masse ne permettant pas d'attribuer au composé (3) l'une des deux structures *X* ou *Y*, la structure de (3) a été établie par la diffraction des rayons X. Cette structure représentée sur la Fig. 1, montre que la condensation s'est effectuée sur le dipolarophile N1=C2 de la benzodiazépine (1) pour donner la 1-éthoxycarbonyl-3-(4-chlorophényl)-3a-méthyl-5-phényl-3,3a,4,11-tétrahydro-3*H*-[1,2,4]triazolo[4,3-*a*][1,5]benzodiazépine *X*. Cette cycloaddition est



donc à la fois régio- et périsélective. La conformation de la molécule (Fig. 1) est semblable à celle de la 1-mésityl-3a-méthyl-5-phényl-3,3a,4,11-tétrahydro-3*H*-[1,2,4]oxadiazolo[4,5-*a*][1,5]benzodiazépine (4) (Chiaroni, Riche, Baouid, Benharref, Hasnaoui & Lavergne, 1995) déterminée récemment. Le cycle diazépine est dans une conformation bateau: les quatre atomes C3a, C5, N6 et N11 sont approximativement dans un même plan [déviations respectives des atomes au plan moyen: -0,102 (4), 0,122 (4), -0,108 (3) et 0,088 (3) Å] qui fait un angle de 132,2° [135° dans (4)] avec le plan moyen des atomes N6, C6a, C7, C8, C9, C10a et N11, et de 132,7° [131° dans (4)] avec le plan constitué par les atomes C3a, C4 et C5. Le cycle triazoline est dans une conformation enveloppe très aplatie, l'atome C3a s'écartant de 0,257 Å du plan moyen des quatre atomes N11, C1, N2 et N3. On notera l'inversion de l'enveloppe dans (4): C3a étant à -0,251 Å du plan moyen des quatre autres atomes constituant le cycle. La fonction CO<sub>2</sub>-éthyle est dans le plan du cycle triazoline alors que le groupement mésityle très encombrant forme un angle de 83° avec

le plan de l'oxadiazoline dans (4). Il est surprenant de constater que dans cette fonction le groupement éthyle est dans une conformation inhabituelle et *a priori* très instable caractérisée par un angle de torsion C16—C15—O14—O12 de 118,7(8)°. En imposant un angle de torsion de 180°, correspondant à un minimum d'énergie, on introduit dans la structure cristalline un atome fictif C16f. L'analyse de l'environnement de cet atome (Fig. 2) met en évidence des contacts très courts: C16f...C16f(-x, 1 - y, -z) 3,40, C16f...C7(-x, 1 - y, 1 - z) 3,30, C16f...N6(-x, 1 - y, 1 - z) 3,35 Å. Le relachement de ces interactions de van der Waals [distances observées pour l'atome C16 dans le cristal: 4,44 (1), 4,07 (1) et 3,68 (1) Å, respectivement] s'effectue ainsi au détriment d'une perte d'énergie interne de torsion de la molécule.

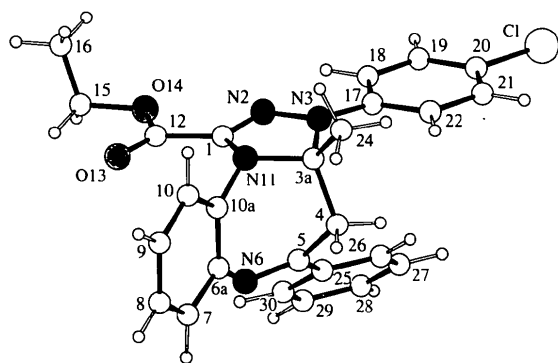


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule.

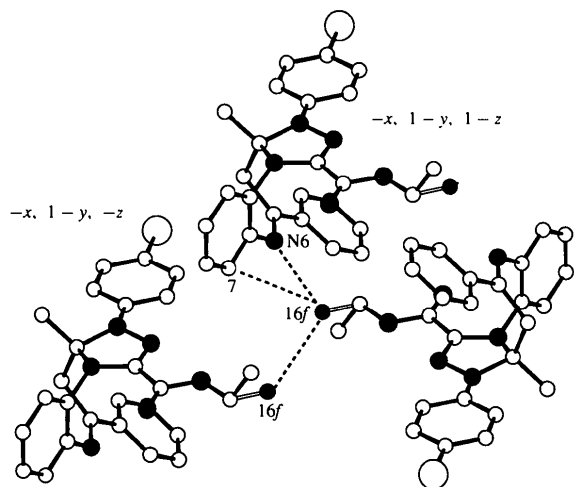


Fig. 2. Contacts courts observés dans l'environnement de l'atome fictif C16f (angle de torsion C16—C15—O14—C12 = 180°): C16f...C16f 3,40, C16f...C7 3,30, C16f...N6 3,356 Å.

## Partie expérimentale

### Données cristallines

C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>  
M<sub>r</sub> = 458,95

Cu Kα radiation  
λ = 1,5418 Å

Monoclinique  
P2<sub>1</sub>/c  
a = 10,207 (8) Å  
b = 26,978 (12) Å  
c = 8,744 (6) Å  
β = 106,96 (3)°  
V = 2303,1 (26) Å<sup>3</sup>  
Z = 4  
D<sub>x</sub> = 1,32 Mg m<sup>-3</sup>

### Collection des données

Diffractomètre Nonius  
CAD-4  
Balayage θ/2θ  
Pas de correction  
d'absorption  
4863 réflexions mesurées  
3817 réflexions  
indépendantes  
2520 réflexions observées  
[I > 3,0σ(I)]

### Affinement

Affinement basé sur les F  
R = 0,060  
wR = 0,059  
S = 1,99  
2510 réflexions  
298 paramètres  
Paramètres des atomes  
d'hydrogène en position  
théorique  
Pondération avec les écarts-  
type estimés

Paramètres de la maille à  
l'aide de 25 réflexions  
θ = 11,2–18,3°  
μ = 1,71 mm<sup>-1</sup>  
T = 293 K  
Prisme  
0,50 × 0,35 × 0,25 mm  
Jaune  
Source du cristal: synthèse

R<sub>int</sub> = 0,022  
θ<sub>max</sub> = 64,71°  
h = -10 → 9  
k = -18 → 31  
l = 0 → 11  
3 réflexions de référence  
fréquence: 60 min  
variation d'intensité: néant

(Δ/σ)<sub>max</sub> = 0,04  
Δρ<sub>max</sub> = 0,30 e Å<sup>-3</sup>  
Δρ<sub>min</sub> = -0,41 e Å<sup>-3</sup>  
Pas de correction  
d'extinction  
Facteurs de diffusion des  
International Tables for  
X-ray Crystallography  
(1974, Tome IV, Tableau  
2,2B)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å<sup>2</sup>)

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	U <sub>eq</sub>
C1	0,1383 (4)	0,6253 (2)	0,4668 (5)	0,043 (5)
N2	0,2281 (3)	0,6265 (1)	0,3900 (4)	0,047 (4)
N3	0,3134 (3)	0,6664 (1)	0,4522 (4)	0,047 (4)
C3a	0,2854 (4)	0,6873 (1)	0,5973 (5)	0,042 (5)
C4	0,3898 (4)	0,6707 (1)	0,7542 (5)	0,043 (5)
C5	0,3830 (4)	0,6152 (2)	0,7837 (5)	0,042 (5)
N6	0,2853 (3)	0,5961 (1)	0,8285 (4)	0,046 (4)
C6a	0,1750 (4)	0,6258 (2)	0,8412 (5)	0,045 (5)
C7	0,1251 (4)	0,6199 (2)	0,9714 (5)	0,060 (6)
C8	0,0140 (5)	0,6467 (2)	0,9834 (6)	0,074 (7)
C9	-0,0512 (5)	0,6795 (2)	0,8643 (6)	0,073 (7)
C10	-0,0049 (4)	0,6850 (2)	0,7320 (5)	0,058 (6)
C10a	0,1067 (4)	0,6582 (2)	0,7195 (5)	0,043 (5)
N11	0,1509 (3)	0,6632 (1)	0,5784 (4)	0,041 (4)
C12	0,0236 (5)	0,5895 (2)	0,4318 (6)	0,054 (6)
O13	-0,0611 (3)	0,5882 (1)	0,4985 (4)	0,098 (5)
O14	0,0295 (3)	0,5592 (1)	0,3151 (4)	0,089 (5)
C15	-0,0799 (7)	0,5225 (2)	0,2646 (8)	0,116 (10)
C16	-0,1482 (11)	0,5271 (4)	0,1232 (10)	0,27 (2)
C17	0,4321 (4)	0,6722 (2)	0,4055 (5)	0,041 (5)
C18	0,4526 (4)	0,6412 (2)	0,2867 (5)	0,054 (5)
C19	0,5655 (5)	0,6472 (2)	0,2324 (5)	0,062 (6)
C20	0,6597 (4)	0,6838 (2)	0,2951 (5)	0,053 (6)
C21	0,6409 (4)	0,7143 (2)	0,4113 (5)	0,053 (5)
C22	0,5284 (4)	0,7090 (1)	0,4667 (5)	0,050 (5)
C1	0,8027 (1)	0,6907 (1)	0,2268 (2)	0,086 (2)
C24	0,2661 (4)	0,7436 (1)	0,5914 (5)	0,057 (5)
C25	0,4900 (4)	0,5820 (2)	0,7571 (5)	0,051 (5)

C26	0,6061 (5)	0,5977 (2)	0,7258 (6)	0,073 (7)
C27	0,7005 (5)	0,5652 (3)	0,6950 (7)	0,095 (8)
C28	0,6764 (7)	0,5166 (3)	0,6916 (9)	0,140 (12)
C29	0,5627 (7)	0,5000 (2)	0,7242 (13)	0,231 (19)
C30	0,4684 (6)	0,5323 (2)	0,7541 (10)	0,168 (14)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

C1—N2	1,285 (5)	C10a—N11	1,438 (5)
C1—N11	1,395 (5)	C12—O13	1,176 (6)
C1—C12	1,478 (6)	C12—O14	1,323 (6)
N2—N3	1,392 (5)	O14—C15	1,460 (7)
N3—C3a	1,489 (5)	C15—C16	1,236 (11)
N3—C17	1,396 (5)	C17—C18	1,394 (6)
C3a—C4	1,538 (5)	C17—C22	1,392 (6)
C3a—N11	1,483 (5)	C18—C19	1,378 (6)
C3a—C24	1,532 (5)	C19—C20	1,377 (6)
C4—C5	1,524 (6)	C20—C21	1,364 (6)
C5—N6	1,281 (5)	C20—C1	1,741 (5)
C5—C25	1,481 (6)	C21—C22	1,378 (6)
N6—C6a	1,413 (5)	C25—C26	1,360 (7)
C6a—C7	1,385 (6)	C25—C30	1,358 (7)
C6a—C10a	1,396 (6)	C26—C27	1,387 (8)
C7—C8	1,375 (7)	C27—C28	1,332 (10)
C8—C9	1,380 (7)	C28—C29	1,350 (11)
C9—C10	1,379 (7)	C29—C30	1,380 (10)
C10—C10a	1,380 (6)		
N2—C1—N11	114,3 (4)	C10—C10a—N11	119,4 (4)
N2—C1—C12	123,4 (4)	C1—N11—C3a	107,0 (3)
N11—C1—C12	122,1 (4)	C1—N11—C10a	122,8 (3)
C1—N2—N3	106,0 (3)	C3a—N11—C10a	117,3 (3)
N2—N3—C3a	111,8 (3)	C1—C12—O13	124,6 (4)
N2—N3—C17	118,0 (3)	C1—C12—O14	110,6 (4)
C3a—N3—C17	127,3 (3)	O13—C12—O14	124,7 (4)
N3—C3a—C4	113,3 (3)	C12—O14—C15	116,7 (4)
N3—C3a—N11	98,1 (3)	O14—C15—C16	113,2 (7)
N3—C3a—C24	113,6 (3)	N3—C17—C18	118,9 (4)
C4—C3a—N11	110,5 (3)	N3—C17—C22	122,9 (4)
C4—C3a—C24	111,6 (3)	C18—C17—C22	118,1 (4)
N11—C3a—C24	108,9 (3)	C17—C18—C19	120,6 (4)
C3a—C4—C5	112,5 (3)	C18—C19—C20	120,2 (4)
C4—C5—N6	121,6 (4)	C19—C20—C21	119,8 (4)
C4—C5—C25	119,6 (3)	C19—C20—C1	119,9 (3)
N6—C5—C25	118,8 (4)	C21—C20—C1	120,4 (3)
C5—N6—C6a	120,4 (3)	C20—C21—C22	120,8 (4)
N6—C6a—C7	119,5 (4)	C17—C22—C21	120,4 (4)
N6—C6a—C10a	121,8 (4)	C5—C25—C26	124,7 (4)
C7—C6a—C10a	118,5 (4)	C5—C25—C30	118,4 (4)
C6a—C7—C8	120,8 (4)	C26—C25—C30	116,7 (5)
C7—C8—C9	120,5 (5)	C25—C26—C27	122,5 (5)
C8—C9—C10	119,6 (5)	C26—C27—C28	119,6 (6)
C9—C10—C10a	120,2 (4)	C27—C28—C29	119,1 (7)
C6a—C10a—C10	120,5 (4)	C28—C29—C30	121,3 (8)
C6a—C10a—N11	120,1 (4)	C25—C30—C29	120,7 (6)
N11—C1—N2—N3	2,0 (3)	C6a—N6—C5—C4	4,5 (4)
C1—N2—N3—C3a	9,2 (3)	N6—C5—C4—C3a	-74,6 (4)
N2—N3—C3a—N11	-15,1 (3)	C5—C4—C3a—N11	43,2 (3)
N3—C3a—N11—C1	15,3 (3)	N6—C5—C25—C26	-172,8 (6)
C4—C3a—N11—C10a	39,3 (3)	N2—N3—C17—C18	6,8 (3)
C3a—N11—C10a—C6a	-68,6 (4)	N2—C1—C12—O14	1,4 (4)
N11—C10a—C6a—N6	-2,1 (4)	C1—C12—O14—C15	-178,4 (6)
C10a—C6a—N6—C5	47,9 (4)	C12—O14—C15—C16	118,7 (8)

Une forte agitation thermique est observée pour les atomes du groupement phényle en C5 et pour l'atome terminal du groupe carboéthoxy. Facteur de température des atomes d'H égal 1,1 fois  $U_{eq}$  de l'atome auquel il est lié.

Collection des données: CAD-4 Software (Enraf-Nonius, 1989). Réduction des données: NONIUS (Riche, 1989). Programme(s) pour la solution de la structure: SHELXS86 (Sheldrick, 1985). Programme(s) pour l'affinement de la structure: SHELXL76 (Sheldrick, 1976). Les dessins ont été obtenus à l'aide de R3M (Riche, 1983), ORTEP (Johnson, 1965). Programme(s) pour la préparation du manuscrit: ACTACIF (Riche, 1992).

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des coordonnées des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: PA1148). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

## Références

- Bartrop, J. A., Richards, C. G., Russel, D. M. & Ryback, G. (1959). *J. Chem. Soc.* pp. 1132–1142.
- Chiaroni, A., Riche, C., Baouid, A., Benharref, A., Hasnaoui, A. & Lavergne, J.-P. (1995). *Acta Cryst.* C51. In the press.
- El Messaoudi, M., Hasnaoui, A., El Mouhadi, M. & Lavergne, J.-P. (1992). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **101**, 977–985.
- El Mouhadi, M., Hasnaoui, A., Goupil, J. M., El Messaoudi, M. & Lavergne, J.-P. (1988). *J. Heterocycl. Chem.* **25**, 453–457.
- Enraf-Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, Pays-Bas.
- Hasnaoui, A., Baouid, A. & Lavergne, J.-P. (1991). *J. Heterocycl. Chem.* **28**, 73–76.
- Hasnaoui, A., El Messaoudi, M. & Lavergne, J.-P. (1985). *Recl Trav. Chim. Pays-Bas*, **104**, 129–131.
- Huisgen, R. & Koch, H. J. (1955). *Ann. Chem.* **591**, 200–231.
- Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Riche, C. (1983). *R3m. Logiciel de Représentation et Manipulation de Modèles Moléculaires*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, France.
- Riche, C. (1989). *NONIUS. Program for Data Reduction for Nonius CAD-4 Diffractometer*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, France.
- Riche, C. (1992). *ACTACIF. Logiciel de Préparation des Fichiers CIF*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, France.
- Sharp, R. & Hamilton, C. S. (1946). *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 588–591.
- Sheldrick, G. M. (1976). *SHELXL76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. de Göttingen, Allemagne.

*Acta Cryst.* (1995). C51, 963–967

## Azoles. 38.† Struktur der Molekularverbindung von 3,5-Dinitroindazol, 5-Nitro-3-piperazinoindazol und Methanol

ANDRZEJ GZELLA UND URSZULA WRZECIONO

*Lehrstuhl für Organische Chemie der Medizinischen, Karol-Marcinkowski-Akademie, Poznań, Polen*

(Eingegangen am 8. März 1994; angenommen am 1. August 1994)

### Abstract

The title molecular complex, 4-(5-nitro-1*H*-indazol-3-yl)piperazin-1-ium 3,5-dinitroindazolide,  $C_{11}H_{14}N_5O_7^+ \cdot C_7H_3N_4O_4^- \cdot CH_3OH$ , (5), was obtained by treatment

† 37. Mitteilung; Gzella, Wrzeciono & Lukaszewski (1994).