

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 Mouhtadi, M. & Lavergne, J.-P. (1992). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **101**, 977–985.
- El Mouhtadi, 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

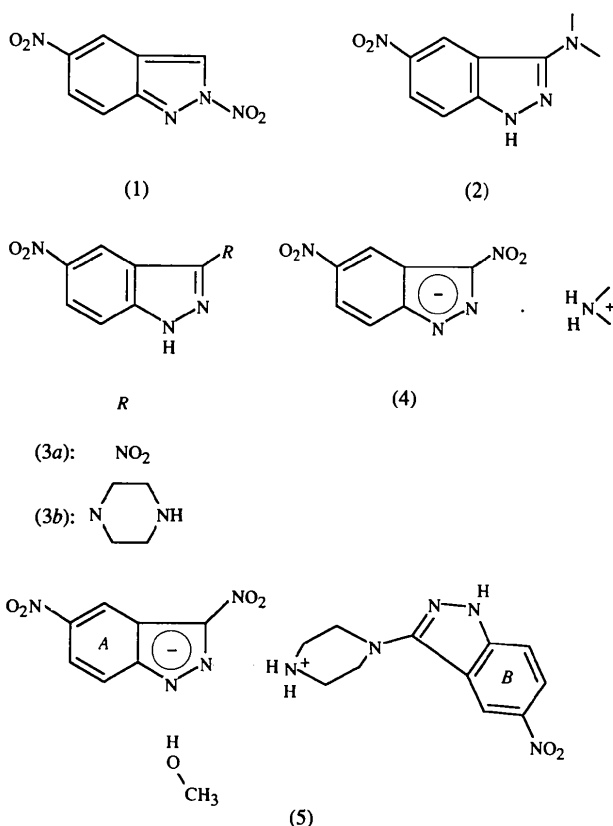
The title molecular complex, 4-(5-nitro-1*H*-indazol-3-yl)piperazin-1-ium 3,5-dinitroindazolide, $C_{11}H_{14}N_5O_7^+ \cdot C_7H_3N_4O_4^- \cdot CH_3OH$, (5), was obtained by treatment

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

of 2,5-dinitroindazole with piperazine in methanol. It consists of 3,5-dinitroindazole (molecule *A*), 5-nitro-3-piperazinoindazole (molecule *B*) and methanol. The structure of (5) is discussed on the basis of X-ray analysis and literature data. Molecule *B* forms a H_2N^+ ammonium cation with a positive charge in the piperazine moiety as a result of the incorporation of the pyrrolic H atom of molecule *A*. The pyridinic and pyrrolic N atoms of molecule *A* are linked by hydrogen bonds to the piperazine N atom of molecule *B* and the O atom of methanol, respectively.

Kommentar

Die Einwirkung von Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin bzw. *N*-Methylpiperazin auf 2,5-Dinitroindazol (1) führt zu den entsprechenden 3-Amino-5-nitroindazolen (2) und den aus 3,5-Dinitroindazol (3a) und den erwähnten cyclischen Aminen bestehenden Molekularverbindungen mit der Formel (4) (Methode A) (Wrzeciono & Linkowska 1980; Gzella, Wrzeciono & Łukaszewski, 1994). Eine Ausnahme bildet die Molekularverbindung von (3a) und Morpholin. Letztere besteht aus einem Molekül Morpholin und zwei Molekülen (3a) (Gzella, Wrzeciono & Borowiak, 1989).



Die Molekularverbindungen können auch durch unmittelbare Behandlung von (3a) mit cyclischen Aminen erhalten werden (Methode B) (Wrzeciono &

Linkowska, 1980). Dementsprechend sollte die Einwirkung von Piperazin auf (1) bzw. (3a) zu derselben Molekularverbindung führen. Es zeigte sich jedoch, daß sich in diesem Falle zwei verschiedene Molekularverbindungen bilden. Die nach Methode B erhaltene besteht aus (3a), Piperazin und Wasser (2/1/2). Sie ist neben anderen, vorangehend beschriebenen Molekularverbindungen von (3a) in Bezug auf potentielle radiosensibilisierende Eigenschaften interessant (Gzella, Wrzeciono & Łukaszewski, 1994) und wurde von uns bereits röntgenographisch untersucht (Gzella & Wrzeciono, 1991a). Die gemäß Methode A synthetisierte Molekularverbindung (5) besteht aus (3a), 5-Nitro-3-piperazinoindazol (3b) und Methanol. Über ihre Struktur soll in dieser Mitteilung berichtet werden.

Obwohl bei der röntgenographischen Strukturmittlung von (5) keine befriedigende Präzision erzielt wurde (vgl. exp. Teil), läßt sich jedoch folgendes über die Struktur dieser Molekularverbindung aussagen.

Im asymmetrischen Teil der Elementarzelle befinden sich je ein Molekül der schon oben erwähnten Komponenten.

Ähnlich wie es bei den von uns bereits beschriebenen Molekularverbindungen von (3a) der Fall war (Gzella, Wrzeciono & Borowiak, 1989; Gzella & Wrzeciono, 1990, 1991a,b,c), scheint auch in (5) (3a) (Molekül A) als Anion, (3b) (Molekül B) als Kation mit der positiven Ladung am N(13B) Atom vorzuliegen (Fig. 1).

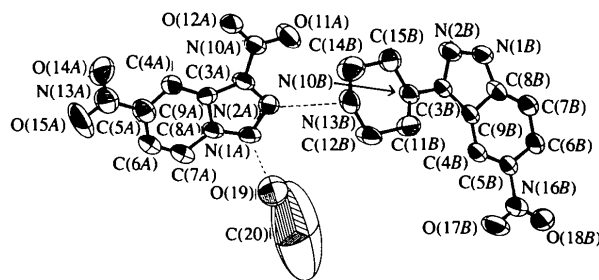


Fig. 1. Molekülstruktur von (5); die Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

Diese Vorstellung läßt sich auf Grund einer Vergleichsanalyse der Winkelwerte von N(2)—N(1)—C(8), N(1)—N(2)—C(3) und N(1)—C(8)—C(9) auf folgende Weise stützen. Aus den in Tabelle 3 zusammengestellten Daten geht eindeutig hervor, daß die oben zitierten Winkelwerte im Indazol-Anion (Reihe 2) und Indazol (neutrales Molekül, Reihe 3) signifikante Unterschiede aufweisen. Die in den Reihen 4 und 5 aufgeführten Winkelwerte für die Indazolmoleküle A und B von (5) stehen im befriedigenden Einklang mit den entsprechenden in Reihen 2 und 3 ersichtlichen Werten.

Einen weiteren Hinweis dafür, daß es sich in (5) um ein ammonium-artiges N(13B) Atom im Piperazinteilstück handelt, liefert der Vergleich der Bindun-

gslängen N(13B)—C(12B)/N(13B)—C(14B) [Mittelwert: 1,51 (1) Å] und N(10B)—C(11B)/N(10B)—C(15B) [Mittelwert: 1,45 (1) Å]. Ähnliche Bindungslängen-Unterschiede im Piperazin-Kation wurden von Allen *et al.* (1987) beobachtet.

Die ermittelten Abstände zwischen den Atomen N(1A)···O(19) [2,769 (16) Å], N(2A)···N(13B) [2,888 (13) Å] und N(13B)···O(19ⁱ) [2,782 (20) Å, (i) $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$] lassen die Vermutung zu, daß sich diese Atome an der Bildung von Wasserstoffbrücken in (5) beteiligen (Fig. 1, 2). In den zwei zuletzt zitierten tritt das N(13B) Atom zwei Mal als Protonen-Donor auf und müßte daher zwei Wasserstoffatome tragen, was mit den schon oben diskutierten Hinweisen auf ein Piperazin-Kation in (5) im Einklang stände.

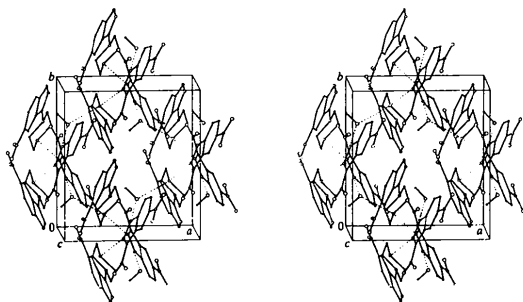


Fig. 2. Kristallstruktur von (5); die Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

Die oben beschriebenen Wasserstoffbrücken binden die Komponente von (5) im Kristallgitter in Ketten, die in zwei verschiedenen Richtungen, d.h. [110] und $[1\bar{1}0]$ anwachsen und gegeneinander um einen halben *c* Parameter verschoben sind.

Der Abstand von 3,066 (9) Å zwischen den Atomen N(1B) und dem zur Nitrogruppe angehörigen O(12Aⁱⁱ) [(ii) $x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$] könnte auf das Auftreten einer zusätzlichen Wasserstoffbrücke zwischen diesen Atomen hinweisen. Letztere würde ein Bindungselement zwischen den Indazol-Molekülen *A* und *B* benachbarter und in den zwei oben zitierten Richtungen anwachsender Molekülketten bilden.

Die Indazol-Moleküle *A* und *B* liegen im Kristallgitter parallel zueinander. Sie überlagern sich teilweise in der Reihenfolge *ABAB* und bilden auf diese Weise Säulen, die in den schon oben erwähnten zwei Richtungen anwachsen. In den Säulen sind die Indazolebenen annähernd senkrecht zu der Richtung [310] bzw. $[3\bar{1}0]$. Die Abstände zwischen den Indazolebenen *A* und *B* von 3,29 (1) Å weisen auf π -Elektronen-Wechselwirkungen zwischen den Indazol-Molekülen hin.

Aus den Torsionswinkeln geht hervor, daß der Piperazinring in der Sesselform vorliegt.

Die Zweiwandwinkel zwischen der Piperazin- und den Indazolebenen *A* und *B* betragen entsprechend 52,1 (4) und 9,2 (4)°.

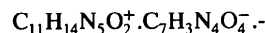
Experimentelles

Zu einer Suspension von (1) (1,25 g, 6 mmol) (Wrzeciono & Linkowska, 1980) in Methanol (10 cm³) wird bei etwa 293 K (Fließwasserbad-Kühlung) unter Rühren eine Lösung von Piperazin-Hexahydrat (1,75 g, 9 mmol) in Methanol (2 cm³) hinzugefügt. Das orangefarbige Reaktionsgemisch wird 24 h bei 278–283 K stehengelassen, der Niederschlag (1,32 g) abgesaugt und mit siedendem Methanol (120 cm³) extrahiert. Aus dem unlöslichen Anteil (0,69 g; Schmp. > 633 K) wird kein einheitliches Reaktionsprodukt isoliert. Aus dem Methanol-Auszug fällt über Nacht bei 278–283 K (5) in dunkelgelben Tafeln mit dem Schmp. 525–527 K aus; Ausbeute 0,28 g (10%). Eine erneute Kristallisation aus Methanol wie auch anderen Lösungsmitteln gelingt nicht. Aus diesem Grund wurden die oben erhaltene Rohkristalle zu den Messungen bei der Röntgenstrukturanalyse eingesetzt. IR (cm⁻¹): 3330 (br., OH, CH₃OH), 3204 (NH), 3000–2000 (viele br. Banden; CH, Methylen; ⁺NH₂) (KBr-Pressling, Specord 71-IR, Fa. VEB Carl Zeiss, Jena). Wegen schlechter Löslichkeit konnte kein ¹H NMR Spektrum angefertigt werden. Elementaranalyse berechnet für C₁₉H₂₁N₉O₇: C 46,82, H 4,34, N 25,86%; gef.: C 47,00, H 4,53, N 26,18%.

Bisherige Freisetzungsversuche von (3b) aus (5) blieben erfolglos.

Verbindung (5)

Kristalldaten



M_r = 487,43

Monoklin

Cc

a = 10,197 (7) Å

b = 10,623 (1) Å

c = 20,080 (3) Å

β = 101,53 (2)°

V = 2131,2 (9) Å³

Z = 4

D_x = 1,519 Mg m⁻³

Cu *K*α Strahlung

λ = 1,54178 Å

Gitterparameter aus 25

Reflexen

θ = 12–25°

μ = 0,907 mm⁻¹

T = 293 (2) K

Tafeln

0,30 × 0,25 × 0,05 mm

Dunkelgelb

Datensammlung

Enraf-Nonius CAD-4

Diffraktometer

ω -2 θ Abtastung

Absorptionskorrektur:

experimentell

T_{min} = 0,51, *T_{max}* = 0,98

2429 gemessene Reflexe

1863 unabhängige Reflexe

1583 beobachtete Reflexe

[*F* ≥ 2 σ (*F*)]

R_{int} = 0,0318

θ_{max} = 75°

h = -12 → 12

k = 0 → 13

l = 0 → 24

2 Kontrollreflexe

gemessen nach je 100

Reflexen

Intensitätsschwankung:

< 6%

Verfeinerung

Verfeinerung auf *F*

R = 0,0889

$\Delta\rho_{\text{max}}$ = 0,40 e Å⁻³

$\Delta\rho_{\text{min}}$ = -0,36 e Å⁻³

$wR = 0,0947$
 $S = 1,8529$
 1583 Reflexe
 315 Parameter
 H-Atom Parameter nicht
 verfeinert (4 H Atome
 vernachlässigt)
 $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0,001F_o^2]$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,02$

Enantiomorph-
 Polaritätsparameter (Flack,
 1983): 0,4 (7)
 Extinktionskorrektur: $F_c' =$
 $F_c(1 - 0,0001\chi F_c^2/\sin \theta)$
 Extinktionskoeffizient:
 $\chi = 0,0055$ (11)
 Atomformfaktoren aus
 SHELX76 (Sheldrick,
 1976)

C(6A)—C(7A)—C(8A)	119 (1)	C(6B)—C(7B)—C(8B)	119 (1)
N(1A)—C(8A)—C(7A)	128 (1)	N(1B)—C(8B)—C(7B)	132 (1)
N(1A)—C(8A)—C(9A)	112 (1)	N(1B)—C(8B)—C(9B)	106 (1)
C(7A)—C(8A)—C(9A)	119 (1)	C(7B)—C(8B)—C(9B)	123 (1)
C(3A)—C(9A)—C(4A)	138 (1)	C(3B)—C(9B)—C(4B)	138 (1)
C(3A)—C(9A)—C(8A)	100 (1)	C(3B)—C(9B)—C(8B)	104 (1)
C(4A)—C(9A)—C(8A)	122 (1)	C(4B)—C(9B)—C(8B)	118 (1)
C(3A)—N(10A)—O(11A)	120 (1)	C(3B)—N(10B)—C(11B)	116 (1)
C(3A)—N(10A)—O(12A)	118 (1)	C(3B)—N(10B)—C(15B)	117 (1)
O(11A)—N(10A)—O(12A)	122 (1)	C(11B)—N(10B)—C(15B)	114 (1)
C(5A)—N(13A)—O(14A)	119 (1)	N(10B)—C(11B)—C(12B)	111 (1)
C(5A)—N(13A)—O(15A)	119 (1)	C(11B)—C(12B)—N(13B)	110 (1)
O(14A)—N(13A)—O(15A)	122 (1)	C(12B)—N(13B)—C(14B)	109 (1)
		N(13B)—C(14B)—C(15B)	112 (1)
		N(10B)—C(15B)—C(14B)	113 (1)
		C(5B)—N(16B)—O(17B)	115 (1)
		C(5B)—N(16B)—O(18B)	120 (1)
		O(17B)—N(16B)—O(18B)	125 (1)

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Verschiebungparameter (\AA^2) für (5)

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

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
N(1A)	0,5114 (12)	1,0786 (6)	0,4591 (5)	0,062 (2)
N(2A)	0,4621 (13)	0,9600 (6)	0,4619 (5)	0,065 (2)
C(3A)	0,4794 (14)	0,9275 (7)	0,5274 (5)	0,060 (3)
C(4A)	0,5816 (13)	1,0440 (8)	0,6423 (5)	0,056 (3)
C(5A)	0,6344 (15)	1,1607 (10)	0,6601 (6)	0,078 (4)
C(6A)	0,6531 (15)	1,2544 (9)	0,6132 (7)	0,081 (4)
C(7A)	0,6169 (15)	1,2353 (8)	0,5483 (7)	0,072 (3)
C(8A)	0,5582 (14)	1,1173 (7)	0,5249 (5)	0,056 (3)
C(9A)	0,5402 (14)	1,0250 (7)	0,5725 (5)	0,055 (3)
N(10A)	0,4465 (13)	0,8051 (6)	0,5458 (5)	0,067 (3)
O(11A)	0,3944 (12)	0,7304 (6)	0,5015 (5)	0,093 (3)
O(12A)	0,4693	0,7776 (5)	0,6065	0,082 (2)
N(13A)	0,6808 (18)	1,1836 (11)	0,7331 (6)	0,120 (5)
O(14A)	0,6588 (16)	1,1052 (10)	0,7737 (5)	0,123 (4)
O(15A)	0,739 (2)	1,2808 (10)	0,7510 (7)	0,218 (5)
N(1B)	0,3929 (13)	0,5020 (6)	0,1028 (5)	0,067 (2)
N(2B)	0,4003 (14)	0,5412 (6)	0,1687 (5)	0,080 (3)
C(3B)	0,3487 (14)	0,6586 (7)	0,1630 (5)	0,058 (3)
C(4B)	0,2551 (15)	0,8023 (8)	0,0575 (5)	0,063 (3)
C(5B)	0,2344 (13)	0,7957 (7)	-0,0109 (5)	0,051 (3)
C(6B)	0,2634 (15)	0,6904 (8)	-0,0488 (5)	0,066 (3)
C(7B)	0,3177 (14)	0,5861 (8)	-0,0136 (5)	0,067 (3)
C(8B)	0,3394 (14)	0,5879 (7)	0,0562 (6)	0,056 (3)
C(9B)	0,3103 (14)	0,6958 (7)	0,0940 (5)	0,053 (2)
N(10B)	0,3529 (13)	0,7259 (6)	0,2230 (5)	0,069 (2)
C(11B)	0,2489 (19)	0,8224 (10)	0,2212 (6)	0,096 (3)
C(12B)	0,2830 (19)	0,9092 (9)	0,2815 (6)	0,104 (3)
N(13B)	0,3019 (14)	0,8347 (8)	0,3457 (5)	0,079 (3)
C(14B)	0,4104 (18)	0,7367 (12)	0,3450 (7)	0,100 (5)
C(15B)	0,3805 (17)	0,6556 (10)	0,2845 (6)	0,086 (3)
N(16B)	0,1801 (14)	0,9086 (7)	-0,0512 (5)	0,080 (3)
O(17B)	0,1456 (14)	0,9955 (7)	-0,0182 (5)	0,114 (3)
O(18B)	0,1731 (14)	0,9102 (7)	-0,1115 (5)	0,096 (3)
O(19)	0,5612 (16)	1,2143 (10)	0,3492 (6)	0,129 (4)
C(20)	0,486 (6)	1,302 (10)	0,286 (7)	0,74 (6)

Tabelle 2. Geometrische Parameter (\AA , $^\circ$) für (5)

N(1A)—N(2A)	1,36 (1)	N(1B)—N(2B)	1,37 (1)
N(1A)—C(8A)	1,37 (1)	N(1B)—C(8B)	1,34 (1)
N(2A)—C(3A)	1,34 (1)	N(2B)—C(3B)	1,35 (1)
C(3A)—C(9A)	1,43 (1)	C(3B)—C(9B)	1,42 (1)
C(3A)—N(10A)	1,41 (1)	C(3B)—N(10B)	1,40 (1)
C(8A)—C(9A)	1,41 (1)	C(8B)—C(9B)	1,44 (1)
		N(10B)—C(11B)	1,47 (1)
		N(10B)—C(15B)	1,42 (1)
		C(12B)—N(13B)	1,49 (1)
		N(13B)—C(14B)	1,52 (2)
N(2A)—N(1A)—C(8A)	107 (1)	N(2B)—N(1B)—C(8B)	114 (1)
N(1A)—N(2A)—C(3A)	108 (1)	N(1B)—N(2B)—C(3B)	105 (1)
N(2A)—C(3A)—C(9A)	113 (1)	N(2B)—C(3B)—C(9B)	112 (1)
N(2A)—C(3A)—N(10A)	120 (1)	N(2B)—C(3B)—N(10B)	117 (1)
C(9A)—C(3A)—N(10A)	127 (1)	C(9B)—C(3B)—N(10B)	131 (1)
C(5A)—C(4A)—C(9A)	115 (1)	C(5B)—C(4B)—C(9B)	117 (1)
C(4A)—C(5A)—C(6A)	124 (1)	C(4B)—C(5B)—C(6B)	126 (1)
C(4A)—C(5A)—N(13A)	116 (1)	C(4B)—C(5B)—N(16B)	118 (1)
C(6A)—C(5A)—N(13A)	119 (1)	C(6B)—C(5B)—N(16B)	116 (1)
C(5A)—C(6A)—C(7A)	121 (1)	C(5B)—C(6B)—C(7B)	118 (1)

Tabelle 3. Ausgewählte Winkelwerte ($^\circ$) im Indazol-Anion und Indazol (neutrales Molekül)

Winkel- Bezeichnung Reihe: 1	Indazol- Anion*		Verbindung (5) Indazol- Molekül A Molekül B	
	2	3	4	5
N(2)—N(1)—C(8)	107,5 (2)	111,7 (1)	107,3 (6)	113,7 (7)
N(1)—N(2)—C(3)	108,2 (1)	105,9 (2)	107,6 (7)	104,7 (7)
N(1)—C(8)—C(9)	110,6 (1)	107,5 (1)	112,1 (7)	105,7 (7)

* Mittelwerte von 6 Strukturen (Gzella, Wrzeciono & Borowiak, 1989; Gzella & Wrzeciono, 1990, 1991a,b,c; Gzella, Wrzeciono & Lukaszewski, 1994).

† Mittelwerte von 3 Strukturen (Gzella, Wrzeciono & Borowiak, 1989; Borowiak & Gawron, 1984; Manszewski, 1984).

Die Struktur wurde mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms SHELXS86 (Sheldrick, 1985) gelöst. Die Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, wobei die voll Matrix Methode der kleinsten Quadrate und das Programm SHELX76 (Sheldrick, 1976) verwendet wurde. Wegen hohen thermischen Schwingungen und/bzw. Fehlordnung der Atome im Kristallgitter [erhöhte Verschiebungsfaktoren: U_{11} -Werte im Bereich 0,056 (6)–0,440 (27) \AA^2 ; $U_{\text{äq}}$ für C(20) = 0,74 (6) \AA^2] konnte die Lage der H Atome nicht mit Hilfe der Differenz-Fourier-Synthese ermittelt werden. 17 H Atome wurden geometrisch berechnet, die CH₃OH H Atome vernachlässigt. Die Werte der R-Faktoren und Standardabweichungen sind verhältnismäßig hoch (vgl. Tabelle 1, 2). Es lagen keine genügend großen Kristalle von (5) für die Messungen vor [5,0 Reflexe für einen verfeinerten Parameter, $F > 2\sigma(F)$]. Die Bindungslängen und Bindungswinkel wurden mit Hilfe des SHELX76 (Sheldrick, 1976), die Torsionswinkel und die Wasserstoffbrückenbindungen anhand des PARST Programms (Nardelli, 1983) berechnet. Die Zeichnungen wurden mit Hilfe der Programme PLUTO (Motherwell & Clegg, 1978) und ORTEPII (Johnson, 1976) angefertigt.

Die Listen der Strukturparameter, anisotropen Verschiebungsfaktoren, H-Atom Koordinaten, und vollständigen geometrischen Daten sind bei der IUCr (Aktenzeichen: SH1092) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Literatur

- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1–S19.
 Borowiak, T. & Gawron, M. (1984). *Acta Cryst. A* **40**, C-100.

- Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
 Gzella, A. & Wrzeciono, U. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 2107–2109.
 Gzella, A. & Wrzeciono, U. (1991a). *Acta Cryst.* **C47**, 599–602.
 Gzella, A. & Wrzeciono, U. (1991b). *Acta Cryst.* **C47**, 980–982.
 Gzella, A. & Wrzeciono, U. (1991c). *Abstracts of the XXXIII Polish Crystallographic Meeting*, Wrocław, Juni 1991, herausgegeben von Z. Gałdecki, S. 45. Komitee für Kristallographie der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Warszawa, Polen.
 Gzella, A., Wrzeciono, U. & Borowiak, T. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 644–647.
 Gzella, A., Wrzeciono, U. & Łukaszewski, Z. (1994). *Pharmazie*, **49**, 319–322.
 Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Bericht ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VSta.
 Manszewski, J. (1984). Diplomarbeit, Adam-Mickiewicz-Univ., Poznań, Polen.
 Motherwell, W. D. S. & Clegg, W. (1978). *PLUTO. Program for Plotting Molecular and Crystal Structures*. Univ. Cambridge, England.
 Nardelli, M. (1983). *Comput. Chem.* **7**, 95–98.
 Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. Cambridge, England.
 Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. Göttingen, Deutschland.
 Wrzeciono, U. & Linkowska, E. (1980). *Pharmazie*, **35**, 593–596.

Acta Cryst. (1995). **C51**, 967–970

(±)-3-Methyl-1,1-diphenyl-2-butyl 3-Acetamidocrotonate and its Hydrogenation Product

ANGÈLE CHIARONI AND CLAUDE RICHE

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

FRANÇOISE DUMAS, DOMINIQUE POTIN AND JEAN D'ANGELO

*BIOCIS, CNRS, Unité de Recherche Associée au
CNRS, Centre d'Etudes Pharmaceutiques, 5 rue Jean-
Baptiste Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX,
France*

(Received 25 February 1993; accepted 8 July 1993)

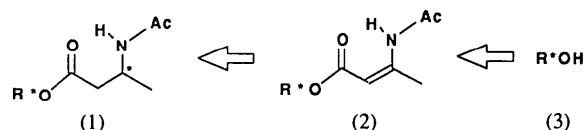
Abstract

Synthesis of (±)-3-methyl-1,1-diphenyl-2-butyl β-acetamidobutanoate, C₂₃H₂₉NO₃, (10), with high diastereoisomeric excess was achieved by asymmetric hydrogenation of the stereogenic title compound, C₂₃H₂₇NO₃, (9), in which the chirality is present in the ester part. The acetamidocrotonate (9) is planar and delimits a pro-*R* and a pro-*S* face. An intramolecular hydrogen bond between the amino group and the carboxylate group is

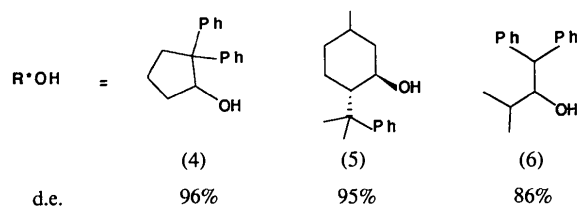
essential to ensure planarity. One of the phenyl rings of the ester hinders one face. The hydrogenation occurs by the opposite face as proved by the crystal structure of its product of hydrogenation, (10).

Comment

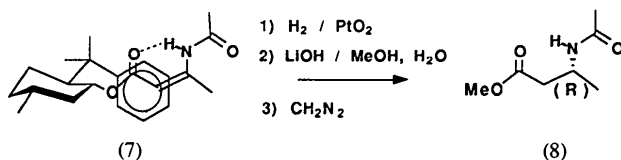
The asymmetric synthesis of β-acetamidobutyrate (1), which are useful synthons in the preparation of β-lactams, has recently been achieved through the hydrogenation of stereogenic β-acetamidocrotonates (2) (Potin, Dumas & d'Angelo, 1990). With this aim in mind, new simplified chiral auxiliaries (3), bearing only one stereogenic centre, were designed.



The cyclopentanol derivative (4) proved to be a highly potent auxiliary, as efficient as (–)-8-phenylmenthol (5), while the related acyclic compound 1,1-diphenyl-3-methyl-2-butanol, (6), gave, by comparison, a lower but still satisfactory diastereoisomeric excess (d.e.).



The π-facial discrimination obtained in the hydrogenation of the enaminoester (7) derived from (5) may be reasonably rationalized in terms of the π-stacking interaction (d'Angelo & Maddaluno, 1986; Giessner-Prettre, Gresh & Maddaluno, 1992). The sense of the induction of this reaction, determined by chemical correlation to the known *R*-(+)-3-acetamidobutyrate (8), supports this proposal.



The crystal structure of the acetamidocrotonate (9), derived from the open-chain auxiliary (6), was undertaken to determine its preferred conformation, while that of its product of catalytic hydrogenation, the related β-acetamidobutyrate (10), was undertaken to determine its relative configuration at C3 versus C11 and so indicate the preferred π-face of hydrogenation.