

C(28)	1,1869 (2)	0,4254 (6)	0,6283 (6)	0,048 (5)
C(29)	1,1277 (3)	0,3685 (7)	0,5524 (6)	0,055 (5)
C(30)	1,1824 (2)	0,4174 (7)	0,8177 (7)	0,053 (5)
C(31)	1,4803 (2)	0,7001 (7)	0,2945 (6)	0,054 (5)
C(32)	1,4264 (2)	0,6496 (7)	0,0299 (7)	0,053 (5)
N(33)	1,5279 (2)	0,7431 (7)	0,3516 (6)	0,075 (5)
N(34)	1,4312 (2)	0,6501 (7)	-0,1192 (6)	0,071 (5)
N(35)	1,0802 (2)	0,3244 (7)	0,4949 (6)	0,084 (6)
N(36)	1,1784 (2)	0,4096 (6)	0,9668 (6)	0,069 (5)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

S(5)—C(4a)	1,754 (4)	S(5)—C(5a)	1,726 (4)
C(1)—C(2)	1,378 (6)	C(12)—N(13)	1,252 (5)
C(1)—C(12a)	1,395 (6)	C(21)—C(22)	1,447 (6)
C(2)—C(3)	1,374 (7)	C(21)—C(26)	1,440 (6)
C(3)—C(4)	1,376 (7)	C(21)—C(27)	1,373 (6)
C(4)—C(4a)	1,401 (6)	C(22)—C(23)	1,348 (6)
C(4a)—C(12a)	1,394 (6)	C(23)—C(24)	1,438 (6)
C(5a)—N(6)	1,310 (5)	C(24)—C(25)	1,445 (6)
C(5a)—N(11)	1,372 (5)	C(24)—C(28)	1,374 (6)
N(6)—C(6a)	1,398 (5)	C(25)—C(26)	1,328 (6)
C(6a)—C(7)	1,389 (6)	C(27)—C(31)	1,439 (6)
C(6a)—C(10a)	1,393 (6)	C(27)—C(32)	1,429 (6)
C(7)—C(8)	1,384 (7)	C(28)—C(29)	1,437 (7)
C(8)—C(9)	1,390 (7)	C(28)—C(30)	1,438 (7)
C(9)—C(10)	1,384 (7)	C(29)—N(35)	1,138 (7)
C(10)—C(10a)	1,384 (6)	C(30)—N(36)	1,132 (7)
C(10a)—N(11)	1,413 (5)	C(31)—N(33)	1,134 (6)
N(11)—C(12)	1,414 (5)	C(32)—N(34)	1,138 (6)
C(12)—C(12a)	1,492 (6)		
C(4a)—S(5)—C(5a)	101,9 (2)	C(1)—C(12a)—C(4a)	116,7 (4)
C(2)—C(1)—C(12a)	121,7 (4)	C(1)—C(12a)—C(12)	118,3 (4)
C(1)—C(2)—C(3)	120,5 (5)	C(4a)—C(12a)—C(12)	125,0 (4)
C(2)—C(3)—C(4)	120,0 (4)	C(22)—C(21)—C(26)	117,8 (4)
C(3)—C(4)—C(4a)	119,2 (4)	C(22)—C(21)—C(27)	120,8 (4)
C(4)—C(4a)—C(12a)	121,9 (4)	C(26)—C(21)—C(27)	121,4 (4)
N(6)—C(5a)—N(11)	114,9 (4)	C(21)—C(22)—C(23)	120,9 (4)
C(5a)—N(6)—C(6a)	103,8 (3)	C(22)—C(23)—C(24)	121,0 (4)
N(6)—C(6a)—C(7)	128,1 (4)	C(23)—C(24)—C(25)	117,5 (4)
N(6)—C(6a)—C(10a)	111,2 (4)	C(23)—C(24)—C(28)	120,9 (4)
C(7)—C(6a)—C(10a)	120,6 (4)	C(25)—C(24)—C(28)	121,6 (4)
C(6a)—C(7)—C(8)	117,6 (4)	C(24)—C(25)—C(26)	121,8 (4)
C(7)—C(8)—C(9)	121,0 (4)	C(21)—C(26)—C(25)	121,0 (4)
C(8)—C(9)—C(10)	122,2 (4)	C(21)—C(27)—C(31)	121,8 (4)
C(9)—C(10)—C(10a)	116,4 (4)	C(21)—C(27)—C(32)	122,7 (4)
C(6a)—C(10a)—C(10)	122,2 (4)	C(31)—C(27)—C(32)	115,5 (5)
C(6a)—C(10a)—N(11)	104,8 (3)	C(24)—C(28)—C(29)	122,2 (4)
C(10)—C(10a)—N(11)	133,0 (4)	C(24)—C(28)—C(30)	122,0 (4)
C(5a)—N(11)—C(10a)	105,3 (3)	C(29)—C(28)—C(30)	115,7 (5)
C(5a)—N(11)—C(12)	128,0 (3)	C(28)—C(29)—N(35)	178,7 (5)
C(10a)—N(11)—C(12)	126,6 (3)	C(28)—C(30)—N(36)	179,3 (5)
N(11)—C(12)—C(12a)	116,4 (3)	C(27)—C(31)—N(33)	178,5 (5)
N(11)—C(12)—N(13)	116,4 (4)	C(27)—C(32)—N(34)	179,1 (5)
C(12a)—C(12)—N(13)	127,2 (4)		

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. La structure a été résolue à l'aide du programme *SHELX76* (Sheldrick, 1976). L'affinement des paramètres x , y , z , β_{ij} pour les atomes non hydrogène et U_{iso} pour les atomes d'hydrogène, basé sur les F , a été effectué à l'aide du programme *SHELXS86* (Sheldrick, 1986). Les dessins de la structure ont été obtenus à l'aide du programme *MACORTEP* (Michalowicz & André, 1991). Les angles dièdres ont été calculés à l'aide du programme *BEST PLANES* (Ito & Sugawara, 1983).

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des distances des atomes d'hydrogène, des contacts de van der Waals et des plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: PA1168). 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

- Herbstein, F. H. (1971). *Perspect. Struct. Chem.* **4**, 166–395.
 Hoekstra, A., Spoelder, T. & Vos, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 14–25.
 Ito, T. & Sugawara, Y. (1983). *BEST PLANES*. Version 3 (BP7C). The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-Shi, Saitama 351, Japon.
 Kistenmacher, T. J., Emge, T. J., Bloch, A. N. & Cowan, D. O. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1193–1199.
 Kobayashi, H. (1973). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 2675–2683.
 Long, R. E., Sparks, R. A. & Trueblood, K. N. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 932–939.
 Michalowicz, A. & André, D. (1991). *MACORTEP. Logiciels pour la Chimie*, pp. 148–149. Paris: Société Française de Chimie.
 Nguyen-Huy Dung, Viossat, B., Lancelot, J. C. & Robba, M. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 843–847.
 Rodier, N., Mettey, Y. & Vierfond, J.-M. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 1058–1060.
 Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. de Cambridge, Angleterre.
 Sheldrick, G. M. (1986). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. de Göttingen, Allemagne.
 Viossat, B., Nguyen-Huy Dung & Daran, J. C. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1797–1800.

Acta Cryst. (1995). **C51**, 1898–1900

1-Mésityl-3a-méthyl-5-phényl-3a,4-dihydro[1,2,4]oxadiazolo[4,5-a]-[1,5]benzodiazépine

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 11 juillet 1994, accepté le 9 septembre 1994)

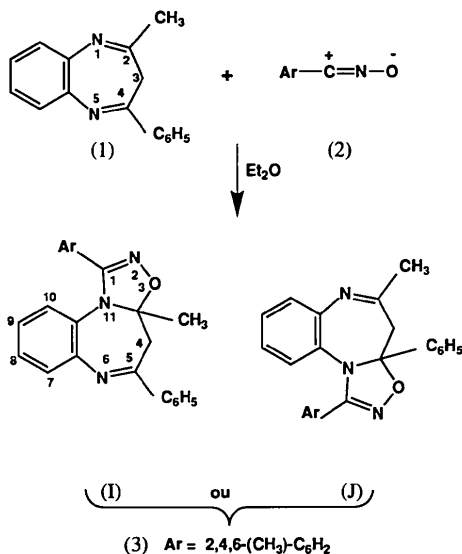
Abstract

Condensation of mesitylenecarbonitrile oxide with 2-methyl-4-phenyl-3H-[1,5]benzodiazepine leads to the title compound, C₂₆H₂₅N₃O. It has been established that 1,3-dipolar cycloaddition occurs on the N1=C2

double bond of the benzodiazepine. The oxadiazole ring is practically planar while the diazepine ring adopts a boat conformation.

Commentaire

La synthèse des systèmes bihétérocycliques à partir des 1,2,4-triazépines et 1,4-diazépines par les réactions de cycloaddition dipolaires-1,3 des nitrilimines et oxydes de nitrile a été étudiée par notre équipe (Hasnaoui, Baouid & Lavergne, 1991; El Messaoudi, Hasnaoui, El Mouhtadi & Lavergne, 1992). En développant ce genre de synthèse, nous avons condensé l'oxyde de mésitonitrile (2) (Grundmann & Dean, 1965) avec la 2-méthyl-4-phényl-3*H*-[1,5]benzodiazépine (1) (Bartrop, Richards, Russel & Ryback, 1959). La réaction a été réalisée par condensation de l'oxyde de mésitonitrile (2) avec la benzodiazépine (1) par simple agitation à température ambiante pendant une semaine. Un seul type de cycloadduit (3) [(I) ou son isomère (J)] est obtenu avec un bon rendement, correspondant à une monocondensation sur l'un des deux sites dipolarophiles C=N. L'analyse spectrale par RMN ¹H (360 MHz), RMN ¹³C (DEPT) et la spectrométrie de masse ne nous permettant pas d'attribuer au composé (3) l'une des deux structures (I) ou (J), 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-mésityl-3a-méthyl-5-phényl-3,4-dihydro[1,2,4]oxadiazolo[4,5-*a*][1,5]benzodiazépine, (I).



Le cycle oxadiazole est pratiquement plan, l'atome C3a s'écartant de 0,251(5) Å du plan formé par les quatre atomes N11, C1, N2 et O3 [déviations maximum du plan moyen 0,017(4) Å]. Le groupe mésityle lié à l'atome C1 est tourné de 83,1(2)° par rapport à ce plan. Le cycle diazépine est dans une conformation

bateau: les quatre atomes C3a, C5, N6 et N11 forment approximativement un plan [déviations de ces atomes au plan moyen de respectivement 0,075(5), -0,089(5), 0,078(4) et -0,064(4) Å] dont les atomes C4 d'une part, C6a et C10a d'autre part, sont respectivement distants de 0,643(5), 0,917(4) et 0,816(4) Å. Ce plan médian fait un angle dièdre de 134,9(2)° avec le plan défini par les atomes N6, C6a, C7, C8, C9, C10, C10a et N11, et un angle de 131,1(3)° avec celui des trois atomes C3a, C4 et C5. Le groupe phényle lié à C5 est tourné de 29,6(2)° par rapport au plan de la double liaison (atomes C4, C5, N6 et C6a). L'angle du cycle oxadiazole et du plan des atomes C4, C3a, N11 et C10a est de 139,6(2)°.

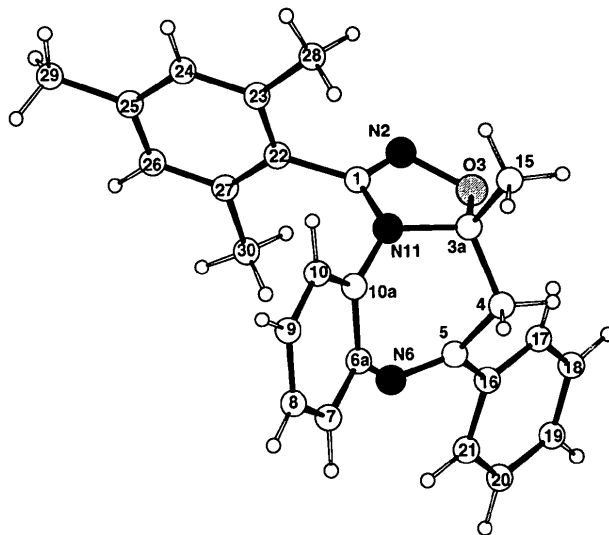


Fig. 1. Vue en perspective de (I) montrant la numérotation utilisée.

Partie expérimentale

Données cristallines

C₂₆H₂₅N₃O
M_r = 395,51
 Orthorhombique
*P*2₁2₁
a = 8,521(3) Å
b = 15,367(6) Å
c = 16,892(6) Å
V = 2211,9(14) Å³
Z = 4
D_x = 1,19 Mg m⁻³

Mo K α radiation
 λ = 0,7107 Å
 Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
 θ = 9,6–12,3°
 μ = 0,07 mm⁻¹
T = 293 K
 Prisme
 0,80 × 0,80 × 0,50 mm
 Jaune

Collection des données

Diffractomètre Philips
 PW100
 Balayage $\theta/2\theta$
 Pas de correction
 d'absorption
 2222 réflexions mesurées
 2222 réflexions indépendantes

1914 réflexions observées
 $[I > 3,0\sigma(I)]$
 θ_{max} = 24,99°
 h = 0 → 10
 k = 0 → 18
 l = 0 → 20
 3 réflexions de référence
 fréquence: 180 min
 variation d'intensité: néant

Affinement

Affinement à partir des *F**R* = 0,056*wR* = 0,063*S* = 1,02

1909 réflexions

172 paramètres

Paramètres des atomes

d'hydrogène en position
théorique*w* = 1/*σ*²(*F*) $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,02$ $\Delta\rho_{\max} = 0,18 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ $\Delta\rho_{\min} = -0,27 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

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 (Å²)
$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C1	0,5908 (5)	0,4104 (3)	0,1108 (3)	0,036 (4)
N2	0,5862 (5)	0,4507 (3)	0,0440 (2)	0,048 (4)
O3	0,5308 (5)	0,5383 (2)	0,0640 (2)	0,050 (3)
C3a	0,4713 (6)	0,5373 (3)	0,1430 (3)	0,042 (5)
C4	0,5301 (6)	0,6176 (3)	0,1879 (3)	0,040 (4)
C5	0,7097 (6)	0,6159 (3)	0,1978 (3)	0,038 (4)
N6	0,7790 (5)	0,5641 (2)	0,2460 (2)	0,041 (4)
C6a	0,6920 (6)	0,5016 (3)	0,2909 (3)	0,036 (4)
C7	0,7260 (6)	0,4940 (3)	0,3702 (3)	0,042 (5)
C8	0,6499 (7)	0,4328 (3)	0,4176 (3)	0,047 (5)
C9	0,5422 (7)	0,3771 (3)	0,3824 (3)	0,054 (5)
C10	0,5072 (6)	0,3828 (3)	0,3035 (3)	0,047 (5)
C10a	0,5787 (5)	0,4454 (3)	0,2558 (3)	0,036 (4)
N11	0,5387 (5)	0,4553 (2)	0,1747 (2)	0,038 (4)
C15	0,2906 (6)	0,5324 (4)	0,1414 (4)	0,066 (7)
C16	0,8061 (6)	0,6834 (3)	0,1569 (3)	0,039 (4)
C17	0,7606 (6)	0,7193 (3)	0,0858 (3)	0,044 (5)
C18	0,8504 (7)	0,7855 (3)	0,0497 (3)	0,057 (6)
C19	0,9842 (8)	0,8158 (3)	0,0870 (4)	0,062 (6)
C20	1,0328 (8)	0,7790 (4)	0,1573 (4)	0,074 (7)
C21	0,9455 (7)	0,7123 (4)	0,1921 (3)	0,064 (6)
C22	0,6494 (5)	0,3177 (3)	0,1138 (3)	0,039 (4)
C23	0,5390 (6)	0,2495 (3)	0,1096 (3)	0,043 (4)
C24	0,5959 (6)	0,1636 (3)	0,1079 (3)	0,051 (5)
C25	0,7552 (6)	0,1450 (3)	0,1119 (3)	0,052 (5)
C26	0,8617 (6)	0,2143 (4)	0,1148 (3)	0,053 (5)
C27	0,8110 (6)	0,3003 (3)	0,1155 (3)	0,045 (5)
C28	0,3630 (6)	0,2659 (4)	0,1046 (4)	0,057 (6)
C29	0,8117 (8)	0,0506 (4)	0,1117 (4)	0,075 (7)
C30	0,9323 (6)	0,3733 (4)	0,1186 (4)	0,066 (6)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

C1—N2	1,288 (6)	C10—C10a	1,394 (7)
C1—N11	1,355 (6)	C10a—N11	1,420 (6)
C1—C22	1,510 (6)	C16—C17	1,377 (7)
N2—O3	1,466 (5)	C16—C21	1,400 (8)
O3—C3a	1,428 (6)	C17—C18	1,412 (7)
C3a—C4	1,532 (7)	C18—C19	1,383 (9)
C3a—N11	1,486 (6)	C19—C20	1,378 (9)
C3a—C15	1,542 (7)	C20—C21	1,397 (9)
C4—C5	1,539 (7)	C22—C23	1,411 (7)
C5—N6	1,283 (6)	C22—C27	1,403 (7)
C5—C16	1,493 (7)	C23—C24	1,406 (7)
N6—C6a	1,431 (6)	C23—C28	1,523 (7)
C6a—C7	1,376 (6)	C24—C25	1,389 (8)
C6a—C10a	1,424 (6)	C25—C26	1,400 (7)
C7—C8	1,395 (7)	C25—C29	1,528 (8)
C8—C9	1,389 (8)	C26—C27	1,389 (7)
C9—C10	1,368 (7)	C27—C30	1,527 (7)
N2—C1—N11	116,3 (4)	C1—N11—C3a	105,7 (4)
N2—C1—C22	119,5 (4)	C1—N11—C10a	129,5 (4)
N11—C1—C22	124,2 (4)	C3a—N11—C10a	122,1 (4)

C1—N2—O3	104,5 (4)	C5—C16—C17	121,7 (4)
N2—O3—C3a	108,6 (3)	C5—C16—C21	119,4 (4)
O3—C3a—C4	109,8 (4)	C17—C16—C21	118,8 (5)
O3—C3a—N11	102,0 (4)	C16—C17—C18	120,8 (5)
O3—C3a—C15	109,8 (4)	C17—C18—C19	119,5 (5)
C4—C3a—N11	112,2 (4)	C18—C19—C20	120,1 (5)
C4—C3a—C15	112,0 (4)	C19—C20—C21	120,2 (6)
N11—C3a—C15	110,5 (4)	C16—C21—C20	120,4 (5)
C3a—C4—C5	111,4 (4)	C1—C22—C23	118,6 (4)
C4—C5—N6	122,5 (4)	C1—C22—C27	120,4 (4)
C4—C5—C16	119,0 (4)	C23—C22—C27	120,9 (4)
N6—C5—C16	118,1 (4)	C22—C23—C24	118,0 (4)
C5—N6—C6a	121,0 (4)	C22—C23—C28	122,4 (4)
N6—C6a—C7	117,6 (4)	C24—C23—C28	119,6 (4)
N6—C6a—C10a	122,6 (4)	C23—C24—C25	121,9 (5)
C7—C6a—C10a	119,8 (4)	C24—C25—C26	118,6 (5)
C6a—C7—C8	121,2 (5)	C24—C25—C29	120,2 (5)
C7—C8—C9	118,5 (5)	C26—C25—C29	121,2 (5)
C8—C9—C10	121,4 (5)	C25—C26—C27	120,5 (5)
C9—C10—C10a	120,8 (5)	C22—C27—C26	119,1 (5)
C6a—C10a—C10	118,3 (4)	C22—C27—C30	121,6 (4)
C6a—C10a—N11	119,9 (4)	C26—C27—C30	119,3 (5)
C10—C10a—N11	121,7 (4)		

C1—N2—O3—C3a	-13,1 (4)	C4—C5—N6—C6a	3,1 (4)
N2—O3—C3a—N11	16,6 (4)	C5—N6—C6a—C10a	48,7 (5)
O3—C3a—N11—C1	-14,4 (4)	N6—C6a—C10a—N11	-5,4 (4)
C3a—N11—C1—N2	7,2 (4)	C6a—C10a—N11—C3a	-59,9 (4)
N11—C1—N2—O3	3,3 (4)	C10a—N11—C3a—C4	31,1 (4)
N11—C3a—C4—C5	48,1 (4)	C4—C5—C16—C17	-31,0 (4)
C3a—C4—C5—N6	-72,9 (5)	N2—C1—C22—C23	-94,4 (5)

Les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes H sont égaux à 1,10*U*_{eq} des atomes porteurs. Réduction des données: *PHIL* (Riche, 1981). Programme pour la solution de la structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). Programme pour l'affinement de la structure: *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Les dessins ont été obtenus à l'aide de *R3M* (Riche, 1983) et *ORTEP* (Johnson, 1965). Programme 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: PA1141). 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.
- El Messaoudi, M., Hasnaoui, A., El Mouhtadi, M. & Lavergne, J.-P. (1992). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **101**, 977–985.
- Grundman, C. & Dean, J. M. (1965). *J. Org. Chem.* **30**, 2809–2812.
- Hasnaoui, A., Baouid, A. & Lavergne, J.-P. (1991). *J. Heterocycl. Chem.* **28**, 73–76.
- Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Riche, C. (1981). *PHIL. Logiciel de Préparation des Données pour un Diffractomètre Philips PW1100*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, Gif-sur-Yvette, France.
- Riche, C. (1983). *R3M. Représentation et Manipulation de Modèles Moléculaires*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, Gif-sur-Yvette, France.
- Riche, C. (1992). *ACTACIF. Logiciel de Préparation des Fichiers CIF*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, Gif-sur-Yvette, France.
- Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. 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.