

Data collection

Siemens SMART CCD area-detector diffractometer
 ω scans
 Absorption correction: none
 7790 measured reflections
 2817 independent reflections

1553 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.054$
 $\theta_{\text{max}} = 28.29^\circ$
 $h = -24 \rightarrow 22$
 $k = -13 \rightarrow 12$
 $l = -18 \rightarrow 19$

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.063$
 $wR(F^2) = 0.197$
 $S = 1.018$
 2817 reflections
 172 parameters
 H atoms constrained
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1040P)^2]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.197 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.228 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 Extinction correction: none
 Scattering factors from *International Tables for Crystallography* (Vol. C)

Table 1. Selected geometric parameters (Å, °)

| | | | |
|----------|-----------|-----------|-----------|
| N1—C1 | 1.341 (3) | N4—C3 | 1.280 (3) |
| N1—C2 | 1.353 (3) | N5—C8 | 1.336 (3) |
| N1—N4 | 1.410 (3) | N5—C7 | 1.337 (3) |
| N2—C1 | 1.299 (3) | N6—C9 | 1.321 (3) |
| N2—N3 | 1.381 (3) | N6—C10 | 1.349 (3) |
| N3—C2 | 1.289 (3) | | |
| C1—N1—C2 | 104.5 (2) | C3—N4—N1 | 116.0 (2) |
| C1—N1—N4 | 124.9 (2) | N4—C3—C13 | 134.6 (2) |
| C2—N1—N4 | 129.5 (2) | | |

Table 2. Hydrogen-bonding geometry (Å, °)

| D—H...A | D—H | H...A | D...A | D—H...A |
|----------------------------|------|-------|-----------|---------|
| C1—H1A...N5 ⁱ | 0.93 | 2.57 | 3.381 (4) | 145 |
| C2—H2A...N5 ⁱⁱ | 0.93 | 2.50 | 3.361 (4) | 153 |
| C5—H5A...N2 ⁱⁱⁱ | 0.93 | 2.62 | 3.513 (4) | 162 |

Symmetry codes: (i) $1-x, y, \frac{1}{2}-z$; (ii) $1-x, 1-y, -z$; (iii) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, -z$.

Data collection: SMART (Siemens, 1996). Cell refinement: SAINT (Siemens, 1996). Data reduction: SAINT. Program(s) used to solve structure: SHELXTL (Sheldrick, 1997). Program(s) used to refine structure: SHELXTL. Molecular graphics: SHELXTL. Software used to prepare material for publication: SHELXTL, PARST (Nardelli, 1995) and PLATON (Spek, 1990).

This work was supported financially by the State Science and Technology Commission and the National Nature Science Foundation of China. The authors would like to thank the Malaysian Government and Universiti Sains Malaysia for research grant R&D No. 190-9609-2801. SSSR thanks the Universiti Sains Malaysia for a Visiting Postdoctoral Fellowship.

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: NA1425). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

Duan, C.-Y., Zhu, L.-G. & You, X.-Z. (1992). *Acta Chim. Sin.* **50**, 715–720.

Fun, H.-K., Sivakumar, K., Zhu, D.-R. & You, X.-Z. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 2076–2078.
 Houlton, A., Jasim, N., Roberts, R. M. G., Silver, J., Cunningham, D., McArdle, P. & Higgins, T. (1992). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2235–2241.
 Lu, Z.-L., Duan, C.-Y., Tian, Y.-P., You, X.-Z., Fun, H.-K. & Sivakumar, K. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 2078–2080.
 Lu, Z.-L., Shan, B.-Z., Duan, C.-Y., Tian, Y.-P., You, X.-Z., Fun, H.-K. & Sivakumar, K. (1996). *Acta Cryst.* **C52**, 1720–1722.
 Nardelli, M. (1995). *J. Appl. Cryst.* **28**, 659.
 Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXTL Software Reference Manual*. Version 5.1. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 Siemens (1996). *SMART and SAINT. Area Detector Control and Integration Software*. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 Spek, A. L. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, C-34.
 Wang, Y., Perez, W. J., Zheng, G. Y., Rillema, D. P. & Huber, C. L. (1998). *Inorg. Chem.* **37**, 2227–2234.
 Wang, Y. & Rillema, D. P. (1997). *Tetrahedron*, **53**, 12377–12390.

Acta Cryst. (1999). **C55**, 1528–1530

8-Méthyl-1,3-diphényl-4,5,6,6a,7,8-hexahydrocyclopenta[*b*][1,2,4]triazolo[4,3-*a*]-benzodiazépin-7-one

A. AATIF,^a A. BAOUID,^a H. HASNAOUI,^a A. BENHARREF^a ET M. PIERROT^b

^aLaboratoire de Chimie des Substances Naturelles, Département de Chimie, Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc, et ^bLBS-UMR 6517, Centre Scientifique Saint-Jérôme, 13397 Marseille, CEDEX 20, France. E-mail: marcel.pierrot@lbs.u-3mrs.fr

(Reçu le 1 mars 1999, accepté le 17 mai 1999)

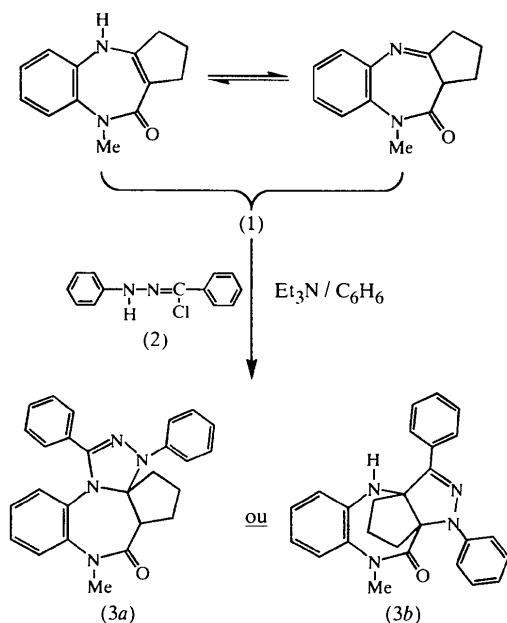
Abstract

The structure of the title compound, C₂₆H₂₄N₄O, shows that the dipolar cycloaddition reactions of nitrilamines with benzodiazepines are peri- and regioselective. The central seven-membered ring is fused with a triazolo ring, a five- and a six-membered ring to form the core of the molecule.

Commentaire

La péri- et la régiosélectivité des réactions de cycloaddition dipolaires-1,3 des nitrilamines avec des 1,5- et 1,4-benzodiazépines ont déjà été mises en évidence à plusieurs reprises par notre équipe (Benelbaghdadi *et al.*, 1998; Essaber, Baouid, Hasnaoui, Benharref & Lavergne, 1998; Baouid *et al.*, 1996; Essaber, Baouid, Hasnaoui, Giorgi & Pierrot, 1998; Chiaroni, Riche,

Baouid, Benharref *et al.*, 1995; Chiaroni, Riche, Baouid, Hasnaoui *et al.*, 1995). Poursuivant le même objectif, nous avons synthétisé des nouveaux systèmes hétérocycliques similaires à des molécules montrant des propriétés pharmacologiques intéressantes (Bartsch & Erker, 1988; Bellantuano *et al.*, 1980). Nous avons développé cette étude en greffant un groupement carbonyle sur le cycle diazépinique, afin d'ajouter, en plus des sites C=N et C=C, un troisième site dipolarophile pouvant être affecté par une attaque dipolaire. Pour cela, nous avons réalisé la condensation de la benzodiazépnone, (1) (Rossi *et al.*, 1960), avec la diphenylnitrilamine générée *in situ* à partir du chlorobenzylidène phénylhydrazone, (2) (Huisgen *et al.*, 1962), en présence de la triéthylamine. Un seul type de monocycloadduit, (3a) ou (3b), est obtenu avec un rendement de 68%. Ici, on discute la composée (3a).



L'étude cristallographique du cycloadduit révèle la stéréochimie du produit obtenu (Fig. 1). Il s'agit de l'adduit (3a) qui résulte de l'attaque du dipôle sur le dipolarophile C=N, de telle sorte que le sens de cette attaque est unique (l'atome d'azote du dipôle est lié à l'atome de carbone du dipolarophile C=N).

Le coeur de la molécule est constitué par le cycle à sept chaîons sur lequel se rattachent les trois autres cycles. Ce cycle à sept chaîons est constitué d'un fragment plan, N4/C4a/C8a/N9 (déviations r.c.m. 0,00133 Å), coplanaire avec le cycle aromatique C4a—C8a (déviations r.c.m. 0,0034 Å) [l'angle entre ces deux plans est 2,6(3)°], et d'un fragment gauche, N4/C13a/C10a/C10 [l'angle dièdre est 35,6(1)°]. Le premier fragment, N4/C4a/C8a/N9, forme un angle de 39(3)° avec le plan basal, N4/N9/C10, alors que le

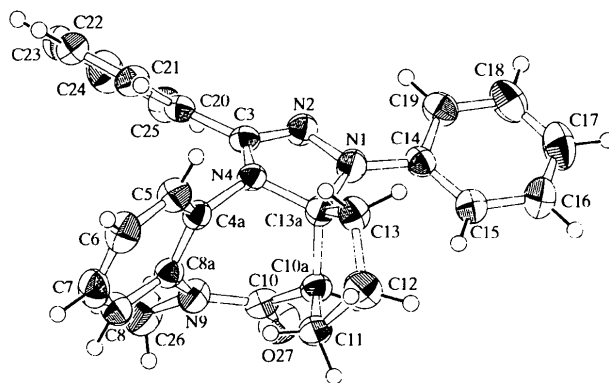


Fig. 1. Un dessin ORTEP (Johnson, 1976) du composé (3a). Les ellipsoïdes de vibration des atomes ont une probabilité de 50%.

plan moyen du second fragment, N4/C13a/C10a/C10 (déviations r.c.m. 0,0715 Å), forme un angle de 30(3)° avec le plan N4/N9/C10.

Le cycle triazolique, N1/N2/C3/N4/C13a, présente une conformation enveloppe: le fragment N1/N2/C3/N4, qui contient la double liaison N2=C3, est plan (déviations r.c.m. 0,00543 Å) et l'atome C13a est à 0,3270(6) Å du plan moyen.

L'autre cycle à cinq chaîons, C11/C12/C13/C13a/C10a, présente également une conformation enveloppe: C11 est à 0,5549(7) Å du plan moyen C12/C13/C13a/C10a (déviations r.c.m. 0,0130 Å).

Les distances et les angles de liaison trouvés pour ces trois cycles sont reportés dans le Tableau 1. Certains des angles de liaison montrent des variations significatives par rapport à leurs valeurs usuelles, traduisant les tensions qui existent dans ces cycles.

En conclusion, nous avons montré une nouvelle fois que les réactions de cycloaddition dipolaires des nitrilamines avec les benzodiazépines sont à la fois péri- et régiosélectives.

Partie expérimentale

A une solution de (1) (1,1 g, 5 mmol) et (2) (1,11 g, 4,8 mmol) dans de benzène anhydre (25 ml) est ajoutée lentement sous agitation à température ambiante une solution de triéthylamine (1 ml, 7,2 mmol) dans benzène anhydre (5 ml). Le mélange réactionnel est alors agité pendant 48 h à température ambiante. La solution obtenue est lavée plusieurs fois avec de l'eau pour éliminer les sels. Après séchage et concentration des solvants, le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de gel de silice (éluant: 40% hexane/AcOEt) (rendement: 68%; m.p. 553 K). Les cristaux sont préparés par évaporation à température ambiante dans un mélange 20:80 dichlorométhane/éthanol.

Données cristallines

C₂₆H₂₄N₄O
M_r = 408,5

Mo K α radiation
 λ = 0,71073 Å

Triclinique

$P\bar{1}$
 $a = 8,8118$ (4) Å
 $b = 11,6060$ (6) Å
 $c = 12,1748$ (7) Å
 $\alpha = 115,234$ (2)°
 $\beta = 107,660$ (3)°
 $\gamma = 95,643$ (3)°
 $V = 1035,1$ (2) Å³
 $Z = 2$
 $D_x = 1,311$ Mg m⁻³
 D_m pas mesurée

Paramètres de la maille à

l'aide de 7400 réflexions
 $\theta = 1,0\text{--}25,4^\circ$
 $\mu = 0,082$ mm⁻¹
 $T = 298$ K
 Cube
 $0,30 \times 0,25 \times 0,20$ mm
 Incolore

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: GS1040). Les processus d'accès à ces archives sont donnés au dos de la couverture.

Collection des données

Diffractomètre KappaCCD
 détecteur bidimensionnel
 Balayage φ
 Correction d'absorption:
 aucun
 7400 réflexions mesurées
 3807 réflexions
 indépendantes

3211 réflexions avec
 $I > 3\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0,021$
 $\theta_{\text{max}} = 25,41^\circ$
 $h = 0 \rightarrow 10$
 $k = -14 \rightarrow 14$
 $l = -15 \rightarrow 13$

Affinement

Affinement à partir des F
 $R = 0,050$
 $wR = 0,078$
 $S = 1,268$
 3211 réflexions
 280 paramètres
 Les paramètres des atomes
 d'hydrogène en position
 théorique

Statistique de comptage
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,040$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,58$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,19$ e Å⁻³
 Correction d'extinction:
 aucun
 Facteurs de diffusion des
 Waasmaier & Kirfel
 (1995)

Tableau 1. Paramètres géométriques (Å, °)

| | | | |
|--------------|-----------|---------------|-----------|
| N1—N2 | 1,404 (1) | C4a—C8a | 1,387 (1) |
| N1—C13a | 1,467 (1) | C10—C10a | 1,521 (1) |
| N2—C3 | 1,293 (1) | C10a—C11 | 1,539 (1) |
| N4—C3 | 1,384 (1) | C10a—C13a | 1,560 (1) |
| N4—C4a | 1,435 (1) | C11—C12 | 1,522 (1) |
| N4—C13a | 1,474 (1) | C12—C13 | 1,516 (1) |
| N9—C8a | 1,424 (1) | C13—C13a | 1,546 (1) |
| N9—C10 | 1,368 (1) | | |
| N2—N1—C13a | 111,5 (1) | C10—C10a—C13a | 114,9 (1) |
| N1—N2—C3 | 105,5 (1) | C11—C10a—C13a | 105,0 (1) |
| C3—N4—C4a | 123,9 (1) | C10a—C11—C12 | 102,8 (1) |
| C3—N4—C13a | 107,5 (1) | C11—C12—C13 | 107,1 (1) |
| C4a—N4—C13a | 117,1 (1) | C12—C13—C13a | 107,0 (1) |
| C8a—N9—C10 | 123,8 (1) | N1—C13a—N4 | 97,8 (1) |
| N2—C3—N4 | 113,2 (1) | N1—C13a—C10a | 113,1 (1) |
| N4—C4a—C8a | 121,0 (1) | N1—C13a—C13 | 116,6 (1) |
| N9—C8a—C4a | 120,5 (1) | N4—C13a—C10a | 113,1 (1) |
| N9—C10—C10a | 120,0 (1) | N4—C13a—C13 | 111,8 (1) |
| C10—C10a—C11 | 118,3 (1) | C10a—C13a—C13 | 104,8 (1) |

Les atomes d'hydrogène du groupement méthyl en position C26 ont été localisés sur la carte de densité différence en six positions de degré d'occupation égal à 0,5.

Collection des données: *Kappa-CCD Reference Manual* (Nonius, 1998). Réduction des données: *MAXUS* (Mackay *et al.*, 1998). Programme(s) pour la solution de la structure: *MAXUS*. Programme(s) pour l'affinement de la structure: *MAXUS*. Graphisme moléculaire: *ORTEPII* (Johnson, 1976). Logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *MAXUS*.

Références

- Baouid, A., Hasnaoui, A., Benharref, A. & Lavergne, J. P. (1996). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **105**, 339–344.
 Bartsch, H. & Erker, T. (1988). *J. Heterocycl. Chem.* **25**, 1151–1154.
 Bellantuno, C., Reggi, G., Togroni, G. & Grattini, S. (1980). *Drugs*, **19**, 195–219.
 Benelbaghdadi, R., Hasnaoui, A., Lavergne, J. P., Giorgi, M. & Pierrot, M. (1998). *Synth. Commun.* **28**, 4221–4232.
 Chiaroni, A., Riche, C., Baouid, A., Benharref, A., Hasnaoui, A. & Lavergne, J.-P. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 961–963.
 Chiaroni, A., Riche, C., Baouid, A., Hasnaoui, A., Benharref, A. & Lavergne, J.-P. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 1352–1355.
 Essaber, M., Baouid, A., Hasnaoui, A., Benharref, A. & Lavergne, J. P. (1998). *Synth. Commun.* **28**, 4097–4104.
 Essaber, M., Baouid, A., Hasnaoui, A., Giorgi, M. & Pierrot, M. (1998). *Acta Cryst.* **C54**, 519–521.
 Huisgen, R., Seidel, M., Wallbillich, G. & Knupfer, H. (1962). *Tetrahedron*, **17**, 3–29.
 Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
 Mackay, S., Gilmore, C. J., Edwards, C., Tremayne, M., Stewart, N. & Shankland, K. (1998). *MAXUS. A Computer Program for the Solution and Refinement of Crystal Structure from Diffraction Data*. Université de Glasgow, Ecosse, Nonius BV, Delft, Les Pays-Bas, et MacScience Co. Ltd, Yokohama, Japon.
 Nonius (1998). *Kappa-CCD Reference Manual*. Nonius BV, Delft, Les Pays-Bas.
 Rossi, A., Hunguer, A., Kerbie, J. & Hoffman, K. (1960). *Helv. Chim. Acta*, **163**, 1298–1313.
 Waasmaier, D. & Kirfel, A. (1995). *Acta Cryst.* **A51**, 416–431.

Acta Cryst. (1999). **C55**, 1530–1533

4-(Triphenylmethyl)phenol-triphenylphosphine oxide (1/1)

RAM K. R. JETTI,^a HANS-CHRISTOPH WEISS,^b VENKAT R. THALLADI,^b ROLAND BOESE,^b ASHWINI NANGIA^a AND GAUTAM R. DESIRAJU^a

^a*School of Chemistry, University of Hyderabad, Hyderabad 500 046, India, and* ^b*Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH Essen, Universitätsstraße 3-5, D-45117 Essen, Germany. E-mail: ansc@uohyd.ernet.in*

(Received 26 February 1999; accepted 5 May 1999)

Abstract

In the crystal structure of the title compound, C₂₅H₂₀O·C₁₈H₁₅OP, the components are linked through O—H···O and C—H···O hydrogen bonds. The phenyl rings of triphenylphosphine oxide are close packed,