

Acta Crystallographica Section C

**Crystal Structure
Communications**

ISSN 0108-2701

Diéthyl 10-chloro-7-méthyl-6-oxo-11b-phényl-2,3,5,6,7,11b-héxahydro-oxazolino[3,2-*d*][1,4]benzodiazépine-2,3-carboxylate

R. Benelbaghdadi *et al.*

Electronic paper

This paper is published electronically. It meets the data-validation criteria for publication in Acta Crystallographica Section C. The submission has been checked by a Section C Co-editor though the text in the 'Comments' section is the responsibility of the authors.

© 2000 International Union of Crystallography • Printed in Great Britain – all rights reserved

Diéthyl 10-chloro-7-méthyl-6-oxo-11b-phényl-2,3,5,6,7,11b-héxahydro-oxazolino[3,2-d][1,4]benzodiazépine-2,3-carboxylate

R. Benelbaghdadi,^a A. Benharref,^a A. Hasnaoui,^a J. P. Lavergne,^b M. Pierrot^{c*} et F. Huet^d

^aLaboratoire de Chimie des Substances Naturelles et des Hétérocyclique, Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Morocco, ^bLaboratoire des Aminoacides, des Peptides et des Protéines, CNRS-UMR 5810, Université Montpellier CEDEX 5, France, ^cLBS-UMR 6517, Centre Scientifique Saint-Jérôme, 13397 Marseille CEDEX 20, France, and ^dLaboratoire de Synthèse Organique, Université du Maine, Le Mans CEDEX 9, France
Correspondence e-mail: marcel.pierrot@lbs.u-3mrs.fr

Reçu le 19 juin 2000

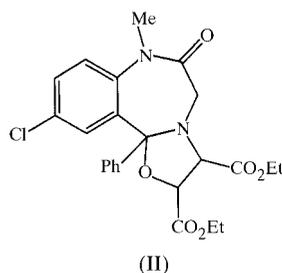
Accepté le 4 septembre 2000

Data validation number: IUC0000246

The structure of the title compound, C₂₄H₂₅ClN₂O₆, has been established and the central seven-membered ring is fused to chlorobenzo and oxazolino rings to form the core of the molecule.

Commentaire

Dans le cadre de la synthèse de nouvelles 1,4-benzodiazépines possédant un cycle supplémentaire (Benelbaghdadi *et al.*, 1997, 1998) et pouvant présenter une activité biologique (De Sarro & Chimirri, 1996), nous avons étudié la réaction de la condensation de la 7-chloro-1-méthyl-5-phényl-1,4-benzodiazépin-2-one, (I), avec le diazoacétate d'éthyle (DAE) (Zhu & Espenson, 1995) en présence d'acétylacétonate de cuivre [Cu(acac)₂] comme catalyseur (Fraille *et al.*, 1996). Ainsi une addition lente du DAE catalysée sur la benzodiazépine (I) en solution dans le dichloroéthane, à une température de 308 K conduit à un seul produit (II) avec un rendement de 33%.



Les analyses spectroscopiques (RMN à haute résolution mono et bidimensionnelle) n'ayant pas permis d'attribuer à ce composé de condensation sa structure exacte, l'analyse de la

structure cristalline par rayons-X a été entreprise. Cette étude a finalement conclu en faveur de la structure (II) et précise la stéréochimie de la molécule. On en déduit que le produit (II) provient d'une condensation entre la benzodiazépine (I) et le 2,3-époxybutan-1,4-dioate d'éthyle (l'époxyde du fumarate d'éthyle). Ce dernier peut être formé à partir du fumarate d'éthyle (dimère du DAE) par action de l'oxygène de l'air en présence d'un catalyseur (Budnik & Kochi, 1976; Heumann *et al.*, 1982). Il est à signaler que la dimérisation du DAE a été notée dans plusieurs travaux (Krieger & Landgrebe, 1978; Shapiro *et al.*, 1994). Dans cette structure, la chlorobenzodiazépinone comporte un cycle oxazoline fusionné sur le cycle à (7) chaînons. La partie benzodiazépine comporte un fragment quasi-plan: le cycle chlorophényl C11/C8/C9/C10/C11/C12/C13 [r.m.s. déviation: 0,003 (2) Å] et le plan formé par les quatre atomes N7/C8/C13/C14 [r.m.s. déviation 0,001 (2) Å], l'angle entre ces deux plans est: 0,69 (3)°. La déformation du cycle diazépine est donnée par les angles de torsion C14/N4/C5/C6 [−55,5 (3)°] et N4/C5/C6/N7 [76,7 (3)°]. Le cycle oxazoline, sur lequel sont liés les deux bras éthoxycarbonyles, présente une conformation enveloppe, avec l'atome C3 à 0,5772 (3) Å du plan N4/C14/O1/C2 [r.m.s. déviation 0,046 (3) Å]. Le cycle phényle est porté par l'atome de carbone C14, à la jonction oxazoline–diazépine.

Partie expérimentale

Les cristaux ont été obtenus par évaporation à température ambiante d'un mélange (5:5) éther–éthanol (Zhu & Espenson, 1995).

Données cristallines

C ₂₄ H ₂₅ ClN ₂ O ₆	$D_x = 1,386 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 472,92$	Mo $K\alpha$ radiation
Monoclinique, $P2_1/n$	Paramètres de la maille à l'aide de 15904 réflexions
$a = 9,9783 (3) \text{ \AA}$	$\theta = 1,0\text{--}26,1^\circ$
$b = 20,4064 (7) \text{ \AA}$	$\mu = 0,212 \text{ mm}^{-1}$
$c = 11,1476 (3) \text{ \AA}$	$T = 298 \text{ K}$
$\beta = 93,231 (2)^\circ$	Cube, colourless
$V = 2266,3 (3) \text{ \AA}^3$	$0,35 \times 0,30 \times 0,30 \text{ mm}$
$Z = 4$	

Collection des données

Diffractomètre KappaCCD	$R_{\text{int}} = 0,031$
Balayage φ	$\theta_{\text{max}} = 26,1^\circ$
4492 réflexions mesurées	$h = 0 \rightarrow 12$
4379 réflexions indépendantes	$k = 0 \rightarrow 25$
3608 réflexions avec $I > 3\sigma(I)$	$l = -13 \rightarrow 13$

Affinement

$R = 0,041$	Les paramètres des atomes d'hydrogène en position théorique
$wR = 0,047$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 0,03F_o^2]$
$S = 1,530$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,002$
3608 réflexions	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,20 \text{ e \AA}^{-3}$
298 paramètres	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,24 \text{ e \AA}^{-3}$

Les atomes d'hydrogène ont été positionnés géométriquement et affectés d'un paramètre de déplacement thermique arbitraire ($1,3U_{\text{eq}}$ de l'atome porteur). Cependant, les cartes de densité électronique montrent que les atomes d'hydrogène portés par l'atome de carbone C21 ont deux positions d'équilibre avec un degré d'occupation de 0,5 pour chacun.

Collection des données: *KappaCCD Software* (Nonius, 1998); réduction des données: *DENZO* and *SCALEPAK* (Otwinowski &

Minor, 1997); programme(s) pour la solution de la structure: *SIR92* (Altomare *et al.*, 1994); programme(s) pour l'affinement de la structure: *maXus* (Mackay *et al.*, 1999); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *maXus*.

Références

- Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M. C., Polidori, G. & Camalli, M. (1994). *J. Appl. Cryst.* **27**, 435.
- Benelbaghdadi, R., Hasnaoui, A. & Lavergne, J.-P. (1997). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **106**, 813–815.
- Benelbaghdadi, R., Hasnaoui, A., Lavergne, J.-P., Giorgi, M. & Pierrot, M. (1998). *Synth. Commun.* **28**, 4221–4232.
- Budnik, R. A. & Kochi, J. K. (1976). *J. Org. Chem.* **41**, 1384–1389.
- De Sarro, G. & Chimirri, A. (1996). *Gen. Pharm.* **27**, 1155–1162.
- Fraille, J. M., Garcia, J. J. & maioral, J. A. (1996). *Chem. Commun.* pp. 1319–1320.
- Heumann, A., Chauvot, F. & Waegell, B. (1982). *Tetrahedron Lett.* **23**, 2767–2768.
- Krieger, P. E. & Landgrebe, J. A. (1978). *J. Org. Chem.* **43**, 4447–4452.
- Mackay, S., Gilmore, C. J., Edwards, C., Stewart, N. & Shankland, K. (1999). *maXus*. Nonius, Les Pays-Bas, MacScience, Le Japon, and The Université de Glasgow, L'Écosse.
- Nonius (1998). *KappaCCD Software*. Nonius BV, Delft, Les Pays-Bas.
- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods Enzymol.* **276**, 307–326.
- Shapiro, E. A., Kalinin, A. V., Ugrak, B. I. & Nefedov, O. M. (1994). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 709–713.
- Zhu, Z. & Espenson, J. H. (1995). *J. Org. Chem.* **60**, 7090–7091.