

## Méthoxycarbonyl-7a Diaza-1,2 Dibenzo-4,5,6,7 Bicyclo[4.3.0]nonène-1

PAR F. CHENTLI-BENCHIKHA, J. P. DECLERCQ, G. GERMAIN ET M. VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 8 juillet 1977, accepté le 18 juillet 1977)

**Abstract.**  $C_{17}H_{14}N_2O_2$ , orthorhombic,  $Pbca$ ,  $a = 15.081$  (4),  $b = 17.823$  (5),  $c = 10.153$  (3) Å,  $V = 2729$  Å<sup>3</sup>,  $D_x = 1.358$  g cm<sup>-3</sup> for  $Z = 8$ . The structure was solved by direct methods.  $R = 0.060$  for 1260 observed reflexions. The pyrazoline cycle is in an envelope conformation (folding angle: 30°).

**Introduction.** La présente détermination s'inscrit dans le cadre de nos travaux sur les structures des pyrazolines-1 (Rousseaux, Meunier-Piret, Putzeys,

Germain & Van Meerssche, 1972; Dewulf, Meunier-Piret, Putzeys, Germain & Van Meerssche, 1975; Dewulf, Putzeys, Van Meerssche, 1975; Touillaux, Declercq, Germain & Van Meerssche, 1977) menés en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Quantique de l'Université de Louvain.

Le produit étudié provient de l'addition dipolaire 1-3, sous haute pression, du diazométhane au 9-méthoxycarbonylphénanthrène (de Suray, Leroy & Weiler, 1974).

Le spectre de diffraction a été relevé sur un diffractomètre Picker, à quatre cercles commandé par cartes perforées. Les intensités de 1708 réflexions indépendantes ont été mesurées en balayage  $\omega-2\theta$  jusqu'à une valeur de  $2\theta_{\max} = 110^\circ$ ; radiation incidente Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.5418$  Å). 1260 de ces réflexions ont été considérées comme observées, le critère de rejet étant:  $I < 2,5\sigma(I)$ . La structure a été résolue par application des programmes du système *MULTAN* 74 (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974) et affinée par moindres carrés selon les programmes de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966) jusqu'à une valeur de  $R = 0,060$  pour l'ensemble des réflexions observées. Les positions des atomes d'hydrogène ont été tirées de l'interprétation d'une série de Fourier-différence et affinées en bloquant leurs constantes de température. Les paramètres atomiques finaux sont ceux du Tableau 1 où les atomes

Tableau 1. Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) avec écarts-type

	x	y	z
N(1)	7582 (1)	5544 (1)	6104 (2)
N(2)	6810 (1)	5333 (1)	6306 (2)
C(3)	6789 (1)	4552 (1)	6927 (2)
C(4)	6587 (1)	3998 (1)	5818 (2)
C(5)	5916 (1)	4175 (1)	4942 (2)
C(6)	5712 (2)	3695 (1)	3922 (2)
C(7)	6184 (2)	3039 (1)	3765 (2)
C(8)	6848 (1)	2859 (1)	4633 (2)
C(9)	7066 (1)	3329 (1)	5687 (2)
C(10)	7768 (1)	3134 (1)	6659 (2)
C(11)	8117 (1)	2404 (1)	6743 (2)
C(12)	8772 (2)	2241 (1)	7649 (2)
C(13)	9091 (2)	2788 (1)	8488 (2)
C(14)	8736 (1)	3504 (1)	8442 (2)
C(15)	8075 (1)	3680 (1)	7526 (2)
C(16)	7723 (1)	4471 (1)	7483 (2)
C(17)	8239 (1)	4983 (1)	6549 (2)
C(18)	6067 (1)	4548 (1)	7958 (2)
O(19)	5630 (1)	5066 (1)	8257 (2)
O(20)	6001 (1)	3882 (1)	8509 (2)
C(21)	5343 (2)	3780 (1)	9513 (3)
H(5)	5510 (16)	4657 (13)	5073 (27)
H(6)	5263 (17)	3835 (12)	3379 (24)
H(7)	6073 (16)	2718 (13)	2999 (24)
H(8)	7197 (16)	2353 (13)	4640 (24)
H(11)	7841 (18)	1994 (14)	6176 (27)
H(12)	9040 (17)	1722 (14)	7660 (28)
H(13)	9600 (16)	2638 (13)	8976 (25)
H(14)	8902 (18)	3918 (15)	9104 (28)
H(16)	7735 (15)	4708 (11)	8408 (22)
H(171)	8487 (16)	4707 (13)	5834 (24)
H(172)	8758 (0)	5317 (0)	7242 (0)
H(211)	5124 (16)	4274 (13)	9844 (25)
H(212)	4849 (16)	3557 (13)	9250 (25)
H(213)	5641 (16)	3565 (13)	10243 (24)

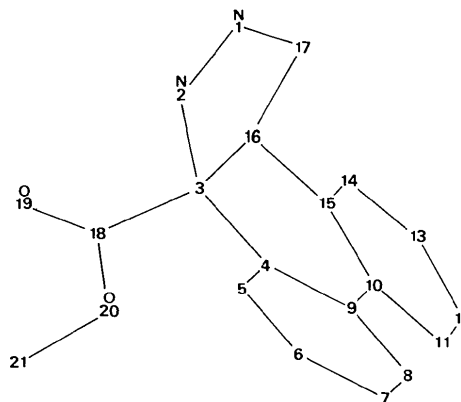


Fig. 1. Numérotation des atomes.

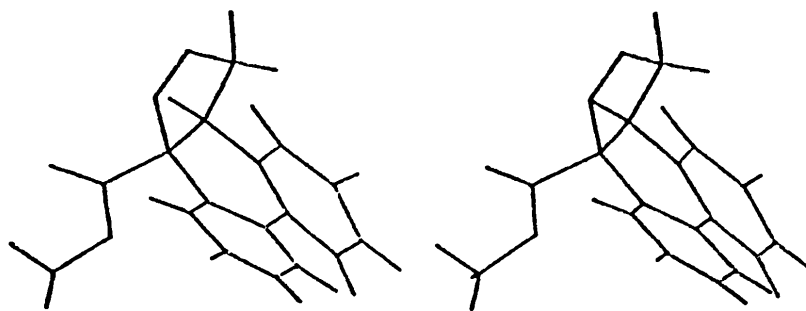


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la molécule.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

N(1)–N(2)	1,241 (3)	C(9)–C(10)	1,488 (3)
N(1)–C(17)	1,478 (3)	C(10)–C(11)	1,406 (3)
N(2)–C(3)	1,530 (2)	C(10)–C(15)	1,392 (3)
C(3)–C(4)	1,528 (3)	C(11)–C(12)	1,381 (3)
C(3)–C(16)	1,524 (3)	C(12)–C(13)	1,382 (3)
C(3)–C(18)	1,511 (3)	C(13)–C(14)	1,384 (3)
C(4)–C(5)	1,384 (3)	C(14)–C(15)	1,398 (3)
C(4)–C(9)	1,400 (3)	C(15)–C(16)	1,507 (3)
C(5)–C(6)	1,379 (3)	C(16)–C(17)	1,530 (3)
C(6)–C(7)	1,377 (3)	C(18)–O(19)	1,174 (3)
C(7)–C(8)	1,372 (3)	C(18)–O(20)	1,316 (2)
C(8)–C(9)	1,398 (3)	O(20)–C(21)	1,435 (3)

Tableau 3. Angles de valence (°)

N(2)–N(1)–C(17)	112,0 (2)	C(9)–C(10)–C(11)	121,5 (2)
N(1)–N(2)–C(3)	111,2 (2)	C(9)–C(10)–C(15)	119,5 (2)
N(2)–C(3)–C(4)	106,8 (2)	C(11)–C(10)–C(15)	118,9 (2)
N(2)–C(3)–C(16)	102,7 (2)	C(10)–C(11)–C(12)	120,2 (2)
N(2)–C(3)–C(18)	107,7 (2)	C(11)–C(12)–C(13)	120,7 (2)
C(4)–C(3)–C(16)	113,4 (2)	C(12)–C(13)–C(14)	119,7 (2)
C(4)–C(3)–C(18)	111,3 (2)	C(13)–C(14)–C(15)	120,3 (2)
C(16)–C(3)–C(18)	114,2 (2)	C(10)–C(15)–C(14)	120,0 (2)
C(3)–C(4)–C(5)	118,2 (2)	C(10)–C(15)–C(16)	121,2 (2)
C(3)–C(4)–C(9)	121,1 (2)	C(14)–C(15)–C(16)	118,7 (2)
C(5)–C(4)–C(9)	120,7 (2)	C(3)–C(16)–C(15)	115,1 (2)
C(4)–C(5)–C(6)	120,2 (2)	C(3)–C(16)–C(17)	100,6 (2)
C(5)–C(6)–C(7)	119,9 (2)	C(15)–C(16)–C(17)	113,4 (2)
C(6)–C(7)–C(8)	120,1 (2)	N(1)–C(17)–C(16)	104,6 (2)
C(7)–C(8)–C(9)	121,5 (2)	C(3)–C(18)–O(19)	125,5 (2)
C(4)–C(9)–C(8)	117,5 (2)	C(3)–C(18)–O(20)	110,6 (2)
C(4)–C(9)–C(10)	120,2 (2)	O(19)–C(18)–O(20)	123,9 (2)
C(8)–C(9)–C(10)	122,3 (2)	C(18)–O(20)–C(21)	118,0 (2)

sont numérotés comme il est indiqué à la Fig. 1. Les atomes d'hydrogène portent un numéro rappelant celui de l'atome auquel ils sont liés.\*

**Discussion.** Les distances interatomiques et les angles de valence sont donnés dans les Tableaux 2 et 3. Toutes les longueurs de liaison sont normales. Dans l'hétérocycle, la double liaison est bien localisée entre les deux atomes d'azote. Ce cycle adopte une conformation en enveloppe, habituelle aux pyrazolines-1. L'angle de pliure, défini comme le dièdre formé par les plans *A*, contenant N(1), N(2), C(3), C(17), et *B*, contenant C(3), C(16), C(17), vaut 28,6°.

Chacun des deux noyaux du fragment diphenyle sont plans mais on observe une torsion de 14° autour de la liaison C(9)–C(10) qui les unit. Le groupement COOC(H<sub>3</sub>) est plan lui aussi. Il forme avec le plan moyen de l'hétérocycle un dièdre de 42°. Pas plus que le cycle pyrazolinique, le cycle à six pièces qui lui est condensé n'est plan. Les conformations de ces deux cycles sont décrites par les angles de torsion endocycliques du Tableau 4 et par la vue stéréoscopique de la Fig. 2.

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32875: 14 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 4. Angles de torsion endocycliques significatifs (°)

N(1)–N(2)	–1	C(3)–C(16)	–35
N(1)–C(17)	–18	C(16)–C(15)	+26
N(2)–C(3)	+19	C(3)–C(4)	+22
C(17)–C(16)	+28	C(15)–C(10)	–1
C(3)–C(16)	–28	C(4)–C(9)	+2
		C(9)–C(10)	–14

Les auteurs remercient le Professeur G. Leroy et le Dr J. Weiler qui leur ont fourni les cristaux. JPD et FCB marquent leur gratitude, respectivement au Fonds National de Recherche Scientifique et à l'Office de Coopération au Développement Economique, pour les mandats et bourse dont ils ont bénéficié.

#### Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. National Research Council, Ottawa, Canada.
- DEWULF, B., MEUNIER-PIRET, J., PUTZEYS, J. P., GERMAIN, G. & VAN MEERSSCHE, M. (1975). *Cryst. Struct. Commun.* **4**, 175–180.

- DEWULF, B., PUTZEYS, J. P. & VAN MEERSSCHE, M. (1975). *Cryst. Struct. Commun.* **4**, 181–184.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN 74, a System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. York, Angletterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- ROUSSEAU, M. P., MEUNIER-PIRET, J., PUTZEYS, J. P., GERMAIN, G. & VAN MEERSSCHE, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1720–1724.
- SURAY, H. DE, LEROY, G. & WEILER, J. (1974). *Tetrahedron Lett.* **25**, 2209–2210.
- TOUILLAUX, R., DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G. & VAN MEERSSCHE, M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 288–290.

*Acta Cryst.* (1977). **B33**, 3886–3888

## Bis(*N*-acetylglycinato)-1,10-phenanthrolinecopper(II)

BY L. P. BATTAGLIA AND A. BONAMARTINI CORRADI

*Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Centro di Studio per la Strutturistica Diffraattometrica del CNR, Università degli Studi, Parma, Italy*

G. MARCOTRIGIANO

*Cattedra di Chimica, Facoltà di Medicina Veterinaria, Università di Bari, Italy*

AND G. C. PELLACANI

*Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Modena, Italy*

(Received 12 April 1977; accepted 14 May 1977)

**Abstract.** C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, monoclinic, space group *C2/c*,  $a = 8.85$  (1),  $b = 16.45$  (1),  $c = 14.74$  (3) Å,  $\beta = 102.3$  (1)°,  $U = 2097$  (2) Å<sup>3</sup>, FW 494.0,  $Z = 4$ ,  $D_m = 1.53$ ,  $D_x = 1.55$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 10.78$  cm<sup>-1</sup>. Final residual  $R = 3.6\%$ . Coordination is square planar, slightly distorted tetrahedrally, involving two N atoms from the phenanthroline ligand and two O atoms from the carboxyl group; the phenanthroline moiety is planar. Packing is mainly determined by N–H···O hydrogen bonds and by van der Waals contacts.

**Introduction.** Many simple amino acids have been complexed with a large number of transition metals ions on the assumption that the complexes formed act as models for the metal-binding sites of proteins (Freeman, 1967). Cu<sup>II</sup> complexes of amino acids have been studied in considerable detail, and if there are no bulky donor side chains, the anion coordinates solely through the carboxylato groups, forming five-membered rings with the metal ion, as found for each naturally occurring L- $\alpha$ -amino acid (Freeman, 1967; Hughes, 1972; Chow & McAuliffe, 1975). In the framework of an investigation on the coordination properties of the amino acids containing an *N*-amino substituent, such as the acetyl group (Marcotrigiano & Pellacani, 1974), we have previously considered the crystal structure of bis(*N*-acetylglycinato)diaqua-

copper(II) dihydrate (Marcotrigiano, Pellacani, Battaglia & Bonamartini Corradi, 1976).

The title compound was obtained by mixing methanolic solutions of CuA<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (*A* = acetylglycine) (1 mM) and 1,10-phenanthroline (1 mM), adding ethyl ether, and cooling to 0°C. Recrystallization from methanol produces dark-blue prismatic crystals.

Table 1. Final fractional coordinates ( $\times 10^4$ ) for non-hydrogen atoms and their standard deviations in parentheses

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cu	0	0	2500
O(1)	1558 (2)	624 (1)	2980 (1)
O(2)	350 (2)	493 (1)	4137 (2)
O(3)	4340 (2)	-1526 (1)	5029 (2)
N(1)	1330 (2)	2344 (1)	3107 (1)
N(2)	2217 (2)	-763 (1)	4902 (1)
C(1)	2675 (3)	2311 (2)	3716 (2)
C(2)	3465 (3)	3021 (2)	4072 (2)
C(3)	2866 (3)	3770 (2)	3792 (2)
C(4)	1435 (3)	3815 (1)	3147 (2)
C(5)	723 (2)	3082 (1)	2828 (1)
C(6)	693 (3)	4559 (1)	2808 (2)
C(7)	1353 (3)	298 (1)	3729 (2)
C(8)	2535 (3)	-357 (2)	4091 (2)
C(9)	3192 (3)	-1355 (2)	5314 (2)
C(10)	2775 (4)	-1737 (2)	6154 (2)