

adopt a multitude of energetically favourable conformations. In crystal structures, however, packing interactions and intermolecular H bonding may dominate all other considerations. Many linear peptides will probably crystallize as regular β -sheets, provided the packing problems which arise from the specific amino acid sequence can be solved by solvent molecules of the appropriate size, shape and polarity. Therefore, this structure shows one major difficulty in utilizing X-ray analysis to elucidate the 'active' conformation of linear peptides. It also stresses the care needed in selecting the right peptide modification if one is to relate crystal structure to biological function.

We thank the Medical Research Council for financial support and a Visiting Professorship (MAV), the Science Research Council for the diffractometer, the Deutsche Forschungsgemeinschaft for a Postdoctoral Fellowship (EE) and Professor G. M. Sheldrick for creating an extended version of *SHELX76*.

References

- ARNOTT, S., DOVER, S. D. & ELLIOTT, A. (1967). *J. Mol. Biol.* **30**, 201–208.
- BECKER, E. L., BLEICH, H. E., DAY, A. R., FREER, R. J., GLASEL, J. A. & VISINTAINER, J. (1979). *Biochemistry*, **18**, 4656–4668.
- BHAT, T. N., SASISEKHARAN, V. & VIJAYAN, M. (1979). *Int. J. Pept. Protein Res.* **13**, 170–184.
- CHEN, C. & PARTHASARATHY, R. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3332–3336.
- CHOTHIA, C. (1973). *J. Mol. Biol.* **75**, 295–302.
- COREY, R. B. & PAULING, L. (1953). *Proc. R. Soc. London Ser. B*, **141**, 10–20.
- COTRAT, M. & BARRANS, Y. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1018–1023.
- FAWCETT, J. K., CAMERMAN, N. & CAMERMAN, A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 658–665.
- FEENEY, J., ROBERTS, G. C. K., BROWN, J. P., BURGEN, A. S. V. & GREGORY, H. (1972). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 601–604.
- HARK, T. E. M. VAN DEN, PRICK, P. & BEURSKENS, P. T. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 816–821.
- IUPAC–IUB COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1970). *J. Mol. Biol.* **52**, 1–17.
- KIER, L. B. & GEORGE, J. M. (1972). *J. Med. Chem.* **15**, 384–386.
- MARSH, R. E. & DONOHUE, J. (1967). *Adv. Protein Chem.* **22**, 235–256.
- MIYAZAWA, T. (1961). *J. Polym. Sci.* **55**, 215–231.
- MORLEY, J. S. (1968). *Proc. R. Soc. London Ser. B*, **170**, 97–111.
- MOTHERWELL, W. D. S. & ISAACS, N. W. (1972). *J. Mol. Biol.* **71**, 231–241.
- RAGHAVENDRA, K. & SASISEKHARAN, V. (1979). *Int. J. Pept. Protein Res.* **14**, 326–338.
- RAO, S. N. & PARTHASARATHY, R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2379–2388.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- STENKAMP, R. E. & JENSEN, L. H. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 857–861.
- TOKUMA, Y., ASHIDA, T. & KAKUDO, M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1367–1373.
- TRACY, H. J. & GREGORY, R. A. (1964). *Nature (London)*, **204**, 935–938.
- VEEN, J. M. VAN DER & LOW, B. W. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3548–3559.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1764–1768

Etude Conformationnelle de la Diphenyl-2,4 Δ -1-Pyrrolinedicarboxylate-5,5 de Diéthyle

PAR FRANÇOIS THÉOBALD

Laboratoire de Chimie Physique, UER des Sciences Exactes et Naturelles, 25030 Besançon CEDEX, France

ET MOHAMED BIROUK ET JEAN-FRANÇOIS ROBERT*

Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, UER des Sciences Médicales et Pharmaceutiques,
25030 Besançon CEDEX, France

(Reçu le 28 avril 1981, accepté le 15 février 1982)

Abstract

The crystal structure of diethyl 2,4-diphenyl-1-pyrrolidine-5,5-dicarboxylate, C₂₂H₂₃NO₄, has been established in order to ascertain results from a previous NMR

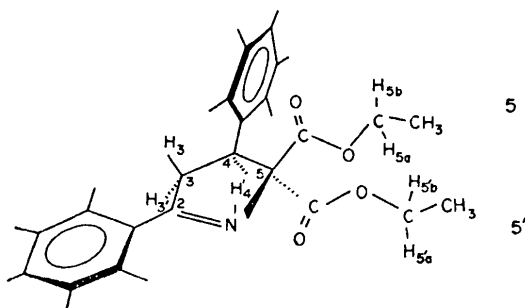
study. Triclinic, $P\bar{1}$, $a = 8.654$ (2), $b = 14.012$ (2), $c = 8.472$ (3) Å, $\alpha = 98.97$ (2), $\beta = 102.89$ (2), $\gamma = 102.35$ (1)°, $Z = 2$, $V = 955.5$ Å³, $d_x = 1.260$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Cu K}\alpha) = 0.625$ mm⁻¹. The final R is 0.064 for 3998 independent reflexions. The angle the 1-pyrrolidine plane makes with the plane of the ϕ_2 phenyl group is 8 (1)° whereas the angle with ϕ_4 is 65 (1)°, i.e. an angle

* L'auteur auquel toute correspondance doit être adressée.

slightly smaller than the angle expected from NMR spectra but in agreement with the IR anisotropy and the magnetic non-equivalence of the two ethoxy-carbonyl groups.

Introduction

Par action de l'aminomalonate de diéthyle $\text{NH}_2\text{CH}(\text{COOEt})_2$ sur la benzylidèneacétophénone $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, il se forme la diphenyl-2,4 Δ -1-pyrrolinedicarboxylate-5,5 de diéthyle (Koch, Robert & Panouse, 1978). Cette dernière présente une non équivalence magnétique au niveau des deux chaînes esters (Robert, Koch & Panouse, 1979). Une série de Δ -1-pyrrolines diversement substituées sur l'un ou l'autre des phényles a été étudiée par RMN protonique afin d'approcher une conformation structurale (Robert, Koch, Xicluna & Panouse, 1980). Il nous a paru intéressant de réaliser une étude radiocristallographique de la diphenyl-2,4 Δ -1-pyrrolinedicarboxylate-5,5 de diéthyle afin de voir si l'analyse structurale que nous avons faite par RMN peut être confirmée et si la conformation présente d'importantes modifications lorsque l'on passe de l'état dissous à l'état solide.



La densité mesurée est comprise entre 1,25 et 1,30 Mg m^{-3} . Le cristal a pour dimensions approximatives $0,5 \times 0,2 \times 0,2$ mm. 4300 réflexions sont mesurées sur diffractomètre CAD-4 avec la radiation $\text{Cu K}\alpha$ pour $1 \leq \theta \leq 75^\circ$. Finalement 3998 réflexions indépendantes sont obtenues.

Les facteurs de structure normalisés sont calculés à l'aide du programme *NORMAL* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977) et la structure résolue par l'application des programmes *MULTAN* et *EXPAND* (Main *et al.*, 1977). Tous les atomes lourds de carbone, d'oxygène et d'azote sont ainsi placés. Les coordonnées atomiques sont affinées à l'aide du programme *SHELX* (Sheldrick, 1976) en supposant que les atomes lourds vibrent anisotropiquement.

Les atomes d'hydrogène sont localisés directement par synthèse de 'Fourier-différence' et affinés indépendamment les uns des autres sauf ceux des méthylènes et des méthyles. Ces groupements sont supposés rigides avec des distances C—H égales à 1,08 Å, ce qui

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs de température

Les atomes d'hydrogène H(18.1) à H(22.3) sont supposés liés aux atomes de carbone voisins (à 1,08 Å); c'est ce qui explique l'écart-type faible sur ces atomes d'hydrogène.

$$B_{\text{eq}} = (8\pi^2/3) \text{ trace } U.$$

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
N	0,4173 (3)	0,2038 (2)	0,9111 (3)	3,4 (1)
C(1)	0,3133 (4)	0,1195 (2)	0,8815 (4)	3,2 (2)
C(2)	0,1919 (4)	0,0874 (3)	0,7118 (4)	3,8 (2)
H(2.1)	0,078 (5)	0,097 (3)	0,731 (4)	5,3 (8)
H(2.2)	0,210 (6)	0,005 (4)	0,647 (6)	7 (1)
C(3)	0,2657 (4)	0,1629 (2)	0,6178 (4)	3,2 (1)
H(3)	0,339 (4)	0,127 (2)	0,553 (4)	2,6 (1)
C(4)	0,3915 (4)	0,2475 (2)	0,7632 (4)	3,1 (2)
C(5)	0,1472 (4)	0,1998 (2)	0,4959 (4)	3,1 (1)
C(6)	-0,0042 (4)	0,2082 (3)	0,5147 (4)	4,0 (2)
H(6)	-0,041 (4)	0,188 (3)	0,608 (5)	4,5 (8)
C(7)	-0,1069 (5)	0,2451 (3)	0,4025 (5)	4,7 (2)
H(7)	-0,202 (5)	0,265 (3)	0,432 (5)	5,8 (8)
C(8)	-0,0581 (5)	0,2730 (3)	0,2676 (5)	4,8 (2)
H(8)	-0,135 (6)	0,303 (4)	0,198 (6)	7,2 (9)
C(9)	0,0920 (5)	0,2649 (3)	0,2464 (5)	4,7 (2)
H(9)	0,137 (5)	0,289 (3)	0,156 (5)	6,9 (9)
C(10)	0,1942 (4)	0,2282 (3)	0,3589 (4)	4,0 (2)
H(10)	0,300 (5)	0,219 (3)	0,340 (5)	4,4 (8)
C(11)	0,3127 (4)	0,0585 (2)	1,0090 (4)	3,7 (2)
C(12)	0,4406 (5)	0,0871 (3)	1,1539 (4)	4,3 (2)
H(12)	0,532 (5)	0,143 (3)	1,162 (5)	4,6 (8)
C(13)	0,4418 (5)	0,0304 (3)	1,2749 (5)	5,2 (3)
H(13)	0,575 (8)	0,024 (4)	1,340 (7)	14 (2)
C(14)	0,3173 (6)	-0,0545 (3)	1,2517 (5)	5,3 (2)
H(14)	0,321 (5)	-0,103 (3)	1,328 (7)	7 (1)
C(15)	0,1907 (6)	-0,0840 (3)	1,1086 (5)	5,3 (2)
H(15)	0,087 (6)	-0,144 (4)	1,093 (6)	9 (1)
C(16)	0,1884 (5)	-0,0274 (3)	0,9861 (5)	4,4 (2)
H(16)	0,073 (6)	-0,043 (4)	0,897 (6)	8,5 (8)
C(17)	0,3225 (4)	0,3369 (2)	0,8011 (4)	3,4 (1)
O(1)	0,2216 (3)	0,3387 (2)	0,8783 (3)	4,9 (1)
O(2)	0,3845 (3)	0,4105 (2)	0,7336 (3)	4,6 (1)
C(18)	0,3220 (6)	0,5006 (3)	0,7543 (7)	6,8 (3)
H(18.1)	0,2056 (6)	0,4927 (3)	0,6672 (7)	13 (2)
H(18.2)	0,3136 (6)	0,5249 (3)	0,8788 (7)	12 (2)
C(19)	0,4421 (6)	0,5826 (3)	0,7192 (7)	6,7 (3)
H(19.1)	0,3925 (6)	0,6470 (3)	0,7313 (7)	10 (2)
H(19.2)	0,4521 (6)	0,5627 (3)	0,5942 (7)	16 (1)
H(19.3)	0,5620 (6)	0,6000 (3)	0,8052 (7)	19 (3)
C(20)	0,5559 (4)	0,2797 (2)	0,7234 (4)	3,5 (1)
O(3)	0,5804 (3)	0,2552 (2)	0,5912 (3)	4,5 (1)
O(4)	0,6704 (3)	0,3366 (2)	0,8574 (3)	4,2 (1)
C(21)	0,8337 (4)	0,3729 (3)	0,8339 (5)	4,9 (2)
H(21.1)	0,9232 (4)	0,3890 (3)	0,9524 (5)	9 (2)
H(21.2)	0,8550 (4)	0,3135 (3)	0,7505 (5)	8 (2)
C(22)	0,8407 (6)	0,4672 (4)	0,7692 (7)	6,5 (3)
H(22.1)	0,9655 (6)	0,4936 (4)	0,7630 (7)	10 (2)
H(22.2)	0,8166 (6)	0,5185 (4)	0,8643 (7)	11 (2)
H(22.3)	0,7573 (6)	0,4628 (4)	0,6511 (7)	16 (3)

explique les écarts-type faibles des coordonnées de ces atomes d'hydrogène. Cependant les groupements méthyles jouissent, pendant les affinements, de trois degrés de liberté de rotation autour des carbones. Le facteur *R* final est 0,064.

Tableau 2. Correspondance entre la numérotation cristallographique et la nomenclature organique

Cristallographie	Nomenclature organique
N	1
C(1)	C ₂
C(2)	C ₃
C(3)	C ₄
C(4)	C ₅
C(5)—C(10)	φ ₄
C(11)—C(16)	φ ₂
C(17), O(1), O(2), C(18), C(19)	éthoxycarbonyl-5
C(20), O(3), O(4), C(21), C(22)	éthoxycarbonyl-5'
H(2.1)	H ₃
H(2.2)	H _{3'}
H(3)	H ₄
H(18.1)	H _{5b}
H(18.2)	H _{5a}
H(21.1)	H _{5'a} H _{5'b}
H(21.2)	

Les coordonnées des atomes sont données dans le Tableau 1 avec les facteurs d'agitation thermique isotropes.* La correspondance entre les numéros des atomes utilisés pour décrire le cristal et la nomenclature de la chimie organique, lorsqu'elle existe, est donnée dans le Tableau 2.

Discussion

La structure est représentée par les Figs. 1 et 2 tracées à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965).

Les distances interatomiques dans le cycle pyrroline sont données dans le Tableau 3. Les angles autour des atomes de carbone C(2) et C(3) s'écartent notablement de 109,6°. Cet écart est d'autant plus significatif qu'il s'agit d'angles entre des atomes de carbone déterminés avec plus de précision.

La présence de la double liaison N=C(1) provoque la coplanéité des atomes C(4), N, C(1), C(2) et C(11): soit π₁ le plan moyen correspondant à ces cinq atomes (Tableau 4). L'atome C(3) est à 0,292 (5) Å de π₁, l'atome C(5) à 0,414 (4) Å et l'atome H(3) à 1,361 (4) Å. Par conséquent C(5) est en position équatoriale et H(3) en position axiale.

Le plan du cycle φ₂ (plan π₂) fait un angle faible [8 (1)°] avec le plan de la pyrroline et le plan du cycle φ₄ (plan π₄) fait un angle de 65 (1)° avec π₁. Les deux phényles occupent donc des positions très différentes par rapport à π₁, φ₂ étant pratiquement coplanaire à π₁. La conformation de φ₄ peut être précisée par la valeur

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotropes et les distances, angles et planétés des cycles φ₂ et φ₄ ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36693: 24 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

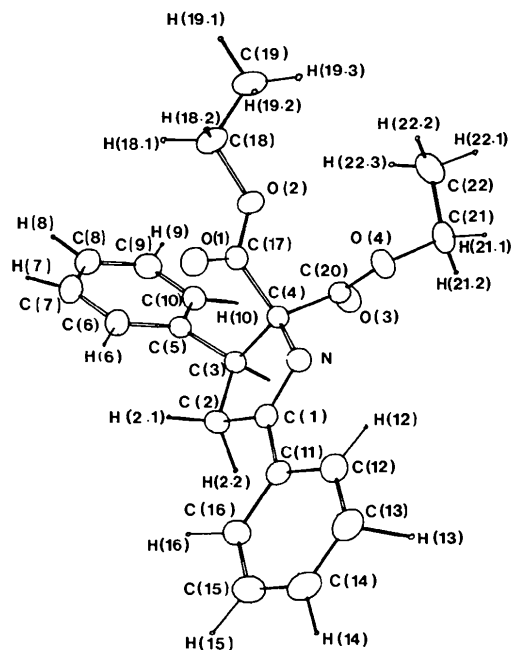


Fig. 1. Structure cristalline de la diphenyl-2,4 Δ-1-pyrrolinedicarboxylate-5,5 de diéthyle.

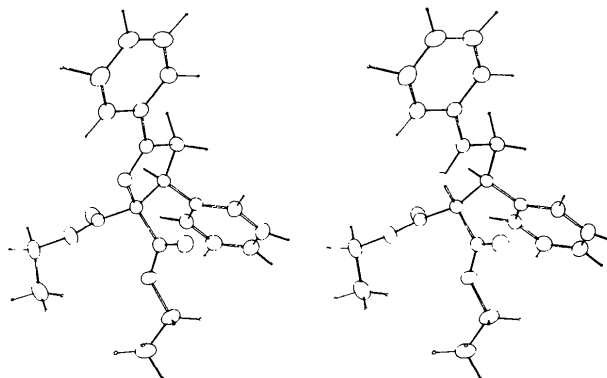


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la molécule.

des angles de torsion autour des liaisons C(2)—C(3) et C(3)—C(5) (Tableau 5). Certains de ceux-ci correspondent aux angles dièdres déterminés par RMN protonique et permettent l'identification sans ambiguïté de H(2.1) et H(2.2): H(2.1) correspond à H₃ et H(2.2) correspond à H_{3'}, ainsi qu'il est indiqué dans le Tableau 2.

φ₄ se trouve donc au dessus du plan π₁ du cycle pyrroline en position pseudo équatoriale, alors que C(3) est légèrement en dessous [0,292 (5) Å] de ce même plan, conformation proposée par l'analyse RMN (Robert, Koch & Panouse, 1979; Robert, Koch, Xicluna & Panouse, 1980).

Le groupement éthoxycarbonyl en 5 [carbone C(4)] constitué par les atomes C(17), O(1), O(2), C(18) et C(19) présente une planéité au niveau de C(4), C(17),

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) dans le cycle pyrroline et angles (°) autour des atomes de ce cycle

N—C(1)	1,274 (4)	C(2)—H(2.1)	1,06 (4)
C(1)—C(2)	1,515 (4)	C(2)—H(2.2)	1,25 (5)
C(2)—C(3)	1,536 (5)	C(3)—C(5)	1,518 (5)
C(3)—C(4)	1,582 (3)	C(3)—H(3)	1,07 (3)
C(4)—N	1,472 (4)	C(4)—C(17)	1,519 (5)
C(1)—C(11)	1,478 (5)	C(4)—C(20)	1,525 (5)
C(4)—N—C(1)	109,2 (2)	C(2)—C(3)—C(5)	117,4 (3)
N—C(1)—C(2)	116,3 (3)	C(2)—C(3)—H(3)	106 (2)
N—C(1)—C(11)	120,7 (3)	C(4)—C(3)—C(5)	114,9 (3)
C(2)—C(1)—C(11)	123,0 (3)	C(4)—C(3)—H(3)	106 (2)
C(1)—C(2)—C(3)	102,3 (2)	C(5)—C(3)—H(3)	109 (2)
H(2.1)—C(2)—C(3)	112 (2)	C(3)—C(4)—N	106,6 (2)
H(2.2)—C(2)—C(3)	105 (2)	C(3)—C(4)—C(17)	111,4 (2)
C(1)—C(2)—H(2.1)	106 (2)	C(3)—C(4)—C(20)	111,1 (3)
C(1)—C(2)—H(2.2)	106 (2)	N—C(4)—C(17)	108,2 (3)
H(2.1)—C(2)—H(2.2)	124 (3)	N—C(4)—C(20)	108,6 (3)
C(2)—C(3)—C(4)	102,4 (2)	C(17)—C(4)—C(20)	110,7 (3)

Tableau 4. Planéité du cycle pyrroline

π_1 est le plan moyen des atomes C(4), N, C(1), C(2), C(11).

Atomes du plan	Distances au plan moyen (Å)
N	0,007 (5)
C(1)	-0,002 (5)
C(2)	0,003 (6)
C(11)	-0,003 (4)
C(4)	-0,005 (3)

Atomes ne définissant pas le plan

C(3)	-0,292 (5)	C(16)	0,151 (5)	C(10)	-0,218 (4)
C(5)	0,414 (4)	C(17)	1,351 (4)	C(6)	2,137 (4)
C(12)	-0,179 (5)	C(20)	-1,116 (4)	H(3)	-1,36 (4)

Tableau 5. Angles (°) de torsion autour des liaisons C(2)—C(3) et C(3)—C(4)

H(2.2)—C(2)—C(3)—H(3)	16 (3)	C(5)—C(3)—C(4)—C(17)	-27 (1)
H(2.2)—C(2)—C(3)—C(5)	-106 (2)	H(3)—C(3)—C(4)—C(20)	-24 (2)
H(2.1)—C(2)—C(3)—H(3)	155 (3)	C(6)—C(5)—C(3)—C(4)	88 (1)
H(2.1)—C(2)—C(3)—C(5)	33 (2)	C(6)—C(5)—C(3)—C(2)	-32 (1)

O(1) et O(2) (plan π_6 du Tableau 6). C(18) est pratiquement dans ce plan [à 0,053 (6) Å] conformément à ce que l'on observe pour les esters de ce type. L'atome C(19) est également voisin de π_6 [0,366 (6) Å]. La chaîne C(4)—C(17)—O(2)—C(18)—C(19) présente une conformation totalement décalée.

La planéité du groupe constitué par les atomes C(4), C(20), O(3) et O(4) correspondant à l'autre ester est également vérifiée (plan π_7 du Tableau 7). L'atome C(21) est aussi très voisin de ce plan [0,030 (5) Å]. Par contre, C(22) est nettement en dehors de π_7 .

Les plans π_6 et π_7 forment un angle de 77 (1)°. On peut donc dire qu'ils sont pratiquement orthogonaux l'un à l'autre. Il est possible de préciser les dispositions respectives des carbonyles en comparant les distances

Tableau 6. Planéité du groupe C(4)—C(17)—O(1)—O(2)

Plan π_6 .			
Atomes du plan	Distances au plan (Å)	Atomes du plan	Distances au plan (Å)
C(4)	0,003 (3)	O(1)	0,004 (3)
C(17)	-0,010 (3)	O(2)	0,003 (3)
Atomes hors du plan			
C(18)	0,053 (6)	C(19)	-0,366 (6)

Tableau 7. Planéité du groupe C(4)—C(20)—O(3)—O(4)

Plan π_7 .			
Atomes du plan	Distances au plan (Å)	Atomes du plan	Distances au plan (Å)
C(4)	-0,002 (3)	O(3)	-0,003 (3)
C(20)	0,008 (4)	O(4)	-0,003 (3)
Atomes hors du plan			
C(21)	0,030 (5)	C(22)	1,453 (6)

O—O. O(1)—O(3) = 4,57 (1); O(1)—O(4) = 3,91 (1); O(2)—O(3) = 3,27 (1); O(2)—O(4) = 2,93 (1) Å. Il apparaît que la distance O(1)—O(3) est la plus grande de toutes: les oxygènes des carbonyles ont donc tendance à se repousser.

Les données RMN distinguent les deux éthoxy-carbonyles grâce à l'effet de blindage plus ou moins grand exercé par le phényle φ_4 . L'angle de torsion C(5)—C(3)—C(4)—C(17) valant seulement 27 (1)°, le groupement C(17)—C(19) appartient à la chaîne ester qui se trouve du même côté que le phényle. Afin d'expliquer les résultats de l'analyse RMN, nous avons calculé la distance séparant les atomes d'hydrogène au milieu du cycle φ_4 (Tableau 8). Il apparaît que les hydrogènes H(18.1) et H(18.2), beaucoup plus proches du phényle, appartiennent sans ambiguïté à la chaîne que nous avons nommé 5, alors que H(20.1) et H(20.2) appartiennent à la chaîne 5'. Plus précisément H(18.1) qui est l'atome le plus proche du cycle, correspond à H_{5b} et H(18.2) à H_{5a} .

Pour des raisons analogues, on serait tenté de conclure que H(20.2) correspond à $H_{5'a}$ et H(20.1) à $H_{5'b}$, mais la différence des distances M_4 —H(20.1) et M_4 —H(20.2) ne paraît pas suffisante pour identifier celui qui subit le plus l'effet de blindage de φ_4 . D'autre part, l'influence de φ_2 n'intervient pas puisque les distances de H(20.1) et H(20.2) au milieu M_2 de φ_2 sont du même ordre (Tableau 8). Enfin il n'est pas impossible que la conformation de ce groupement éthyle soit quelque peu modifiée lorsque l'on passe de l'état solide en solution.

Tableau 8. Distances (Å) du milieu M_4 du cycle ϕ_4 aux atomes d'hydrogène des chaînes éthoxycarboxyles et distances du milieu M_2 du cycle ϕ_2 aux hydrogènes H(21.1) et H(21.2)

Atomes	Distances	Atomes	Distances
M_4			
H(18.1)	3,79 (5)	H(21.1)	7,61 (4)
H(18.2)	5,09 (5)	H(21.2)	6,88 (4)
H(19.1)	4,98 (6)	H(22.1)	6,03 (6)
H(19.2)	5,92 (6)	H(22.2)	7,71 (6)
H(19.3)	5,97 (6)	H(22.3)	6,98 (6)
M_2			
H(21.1)	7,29 (4)	H(21.2)	7,34 (4)

Les résultats obtenus par radiocristallographie confortent la conformation proposée par données RMN protoniques principalement au niveau des substituants portés par les carbones 4 et 5. Les angles dièdres obtenus par l'étude des constantes de couplage sont fort voisins de ceux déterminés par la présente étude.

L'angle entre le plan du phényle en 4 et celui de la Δ-1-pyrroline est néanmoins plus faible [65 (1)°] que celui proposé à partir des données RMN (90°) mais il présente une valeur en accord avec l'anisotropie IR et la non équivalence magnétique des deux groupements éthoxycarboxyles.

Le cycle Δ-1-pyrroline présente une conformation sofa avec le carbone 4 pour sommet. Cette conformation est à rapprocher de celle de tétrahydrothiophène et du tétrahydrofuranne (Nahlovska, Nahlovsky & Seip, 1969; Touré, Lapasset, Xicluna & Bodot, 1981).

Références

- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- KOCH, J., ROBERT, J. F. & PANOUSE, J. J. (1978). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **286**, 95–98.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN 77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- NAHLOVSKA, Z., NAHLOVSKY, B. & SEIP, H. M. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 3534–3540.
- ROBERT, J. F., KOCH, J. & PANOUSE, J. J. (1979). *Spectrochim. Acta Part A*, **35**, 131–135.
- ROBERT, J. F., KOCH, J., XICLUNA, A. & PANOUSE, J. J. (1980). *Spectrochim. Acta Part A*, **36**, 535–541.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. Programme pour la détermination de structure cristalline. Univ. de Cambridge.
- TOURÉ, S., LAPASSET, J., XICLUNA, A. & BODOT, H. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 418–424.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1768–1772

Structure of 7-Chloro-2-methylamino-5-phenyl-3H-1,4-benzodiazepine 4-Oxide (Chlordiazepoxide)

BY V. BERTOLASI, M. SACERDOTI AND G. GILLI

Centro di Strutturistica Diffraattometrica, Università di Ferrara, Italy

AND P. A. BOREA

Istituto di Farmacologia, Università di Ferrara, Italy

(Received 23 November 1981; accepted 5 January 1982)

Abstract

$C_{16}H_{14}ClN_3O$ is triclinic, $P\bar{1}$, with $a = 15.786$ (4), $b = 13.155$ (3), $c = 15.496$ (4) Å, $\alpha = 104.56$ (3), $\beta = 102.43$ (3), $\gamma = 79.83$ (3)°, $M_r = 299.8$, $Z = 8$, $D_c = 1.32$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 2.15$ mm⁻¹. The structure has been solved by direct methods and refined by blocked-matrix least squares to an R value of 0.055 using 5829 observed diffractometer-collected reflections. The asymmetric unit consists of four mol-

ecules, all of the same conformational chirality, linked in pairs by hydrogen bonds. The diazepine ring adopts a boat conformation with different twist components in the four independent molecules. By comparing the present with previous structure determinations, the geometrical changes caused by protonation and N -oxide formation at the two N atoms of the diazepine ring are discussed.