

lations of $+a$ and $-a$ are found. Most of these contacts are ring-to-ring, although ring-to-chain contacts do exist. Every molecule is in contact with 14 others, within the limits specified in the caption of Table 3.

References

- BART, J. C. J. & MACGILLAVRY, C. H. (1968a). *Acta Cryst.* B24, 1569.
 BART, J. C. J. & MACGILLAVRY, C. H. (1968b). *Acta Cryst.* B24, 1587.

- BRAUN, P. B., HORNSTRA, J. & LEENHOUTS, J. I. (1969). *Philips Res. Repts.* 24, 85.
 BRAUN, P. B., HORNSTRA, J. & LEENHOUTS, J. I. (1970). *Acta Cryst.* B26, 352.
 HAECK, H. H. & KRALT, T. (1966). *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 85, 343.
 HORNSTRA, J. (1970). *Crystallographic Computing*, p. 103. Edited by F. R. AHMED. Copenhagen: Munksgaard.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 STAM, C. H. & MACGILLAVRY, C. H. (1963). *Acta Cryst.* 16, 62.

Acta Cryst. (1971). B27, 95

Structure Cristalline de la Molécule Schématisée par l'Équilibre Tautomère: Amino-2-phényl-5-thiazolinone-4 \rightleftharpoons Imino-2-phényl-5-thiazolidinone-4

PAR J. P. MORNON* ET B. RAVEAU§

Laboratoire des Rayons X, IRCHA, 12, quai Henri IV, Paris 4e, France

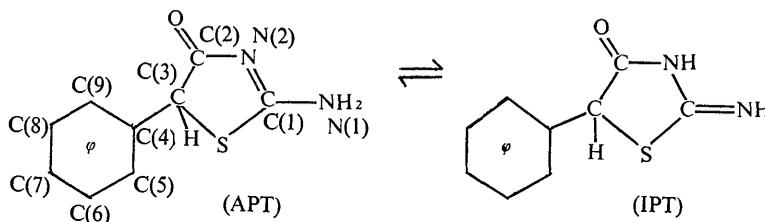
(Reçu le 30 janvier 1970)

The compound $C_9H_8N_2OS$ (APT, IPT) crystallizes in space group $P2_1/c$ with the cell parameters $a=9.30$, $b=33.25$, $c=6.75$ Å, $\beta=120^\circ$, $Z=8$. The intensities were estimated from Weissenberg equi-inclination photographs and the structure determined by the symbolic addition method. The atomic parameters were refined by a least-squares method, and a final R value of 0.11 was obtained for 2145 reflexions of measurable intensity. The molecular geometry shows a delocalization of the double bond $C=N$. The contribution of the ionic forms in the resonance scheme is not negligible. The two crystallographically independent molecules form a dimer through short $N\cdots N$ hydrogen bonds (2.91 and 2.94 Å); this association does not occur about a symmetry centre. The crystal stability is also assured by $NH\cdots O$ bonds of 2.80 and 2.85 Å and by an $S\cdots O$ contact at 3.24 Å.

Plusieurs travaux chimiques ont eu pour objet l'étude de la tautomérie suivante:

établissent que la prépondérance de l'une ou l'autre des formes tautomères est fonction des substituants fixés

amino-2 phényl-5-thiazolinone-4 \rightleftharpoons imino-2 phényl-5-thiazolidinone-4



Ainsi Najer, Giudicelli, Morel & Menin (1963) étudiant les équilibres tautomères généraux:

amino-2-oxazolinone-4 \rightleftharpoons imino-2-oxazolidinone-4
 et

amino-2-thiazolinone-4 \rightleftharpoons imino-2-thiazolidinone-4

* Adresse présente: Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences, Tour 16, 2^e étage, 9 quai St Bernard, Paris 5^{ème}.

§ Adresse permanente: Laboratoire de Chimie Minérale II, Faculté des Sciences, 14 Caen, France.

sur l'atome d'azote exocyclique de façon identique pour les deux séries. Si ce substituant est un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle ou aralcoyle, c'est la forme amino-2 qui est prépondérante; par contre, s'il s'agit d'un groupe phényle, c'est la forme imino-2 qui prédomine. D'autre part, Reeve & Nees (1967) affirment la possibilité d'une forme zwitterion importante pour l'APT, IPT. Un travail de Comrie (1964) tente également d'apporter une réponse aux problèmes que pose la tautomérie forme amino-forme imino pour ces com-

posés: en solution tout au moins, les deux formes seraient présentes.

Cependant, la géométrie moléculaire de l'APT, IPT ainsi que la distribution électronique n'ont pas été précisées; c'est pourquoi il nous a semblé intéressant d'en étudier la structure cristalline qui est la première d'une série de composés présentant des formules et des propriétés voisines.

Partie expérimentale

Le composé étudié cristallise, par évaporation d'une solution dans l'éthanol, en plaquettes incolores de taille moyenne. La mesure des paramètres de la maille cristalline et l'enregistrement des intensités diffractées ont été réalisées sur chambre de Weissenberg avec la radiation $\text{Cu K}\alpha$:

$$a = 9,30 \pm 0,05, \quad b = 33,25 \pm 0,15, \\ c = 6,75 \pm 0,04; \quad \beta = 120^\circ \pm 0,3^\circ.$$

Le groupe spatial déduit des extinctions systématiques est $P2_1/c$ avec $Z=8$, soit deux molécules indépendantes dans l'unité asymétrique. La densité calculée a pour valeur $1,41 \text{ g.cm}^{-3}$, la densité mesurée est de $1,40 \text{ g.cm}^{-3}$.

Les intensités diffractées ont été enregistrées pour des cristaux orientés selon l'axe c (allongement du cristal) et selon l'axe a ; elles ont été mesurées à l'aide d'une échelle visuelle étalonnée et de l'emploi d'un densitomètre. On peut noter une certaine prépondérance des intensités d'indice l pair par rapport à celles des réflexions d'indice l impair. 3223 réflexions ont été repérées dans les strates $l=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$; 2967 ont pu être mesurées, 822 d'entre elles ont une intensité inférieure à la limite de mesure; la valeur zéro leur a été attribuée. 256 réflexions ont été cataloguées sans être observées pour compléter le réseau à $\sin \theta = 1$. L'ensemble des réflexions ci-dessus est répertorié dans le Tableau 5. Les intensités de 435 réflexions appartenant aux strates $l=5, 6, 7, 8$, ont été estimées (152 d'entre elles se voyant attribuer une intensité nulle). Ces réflexions ont été introduites dans la procédure de recherche des phases par addition symbolique mais n'ont pas été engagées dans le processus d'affinement des paramètres atomiques.

Les intensités mesurées ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et placées à une échelle commune. L'emploi de la courbe K (Karle & Karle, 1965b) a permis le calcul de l'échelle absolue ainsi que celui des modules des facteurs de structure normalisés E . Les moyennes et distributions expérimentales suivantes pouvaient être observées:

	Expérience	Théorie
$\langle E \rangle$	0,80	0,798
$\langle E ^2 \rangle$	1,00	1,000
$\langle E^2 - 1 \rangle$	1,00	0,968
$ E > 3$	0,5%	0,3%
$ E > 2$	5%	5%
$ E > 1$	30%	32%

Détermination des phases des facteurs de structures

A cette fin, la méthode d'addition symbolique a été utilisée (Karle & Karle, 1966; Karle, 1968). La séquence de départ suivante a d'abord été choisie:

h	k	l	E	Signe
7	6	8	5,19	+1
4	13	7	4,68	+1
7	4	7	4,53	+1
2	6	0	3,34	a
1	13	1	3,26	b

Celle-ci a permis d'augmenter progressivement le nombre de signes connus pour des facteurs de structure normalisés de modules supérieurs à 1,5. Cependant, un pourcentage trop important de contradictions est rapidement apparu et nous avons préféré, le travail étant peu avancé, reprendre le problème à son point de départ. Il est possible que la réflexion équatoriale 260 soit responsable en tout ou partie, de cette incohérence. La séquence suivante a alors été retenue:

h	k	l	E	Signe
7	6	8	5,19	+1
4	13	7	4,68	+1
3	2	7	3,17	+1
2	5	1	2,96	a
3	13	1	2,84	b
7	10	8	3,72	c

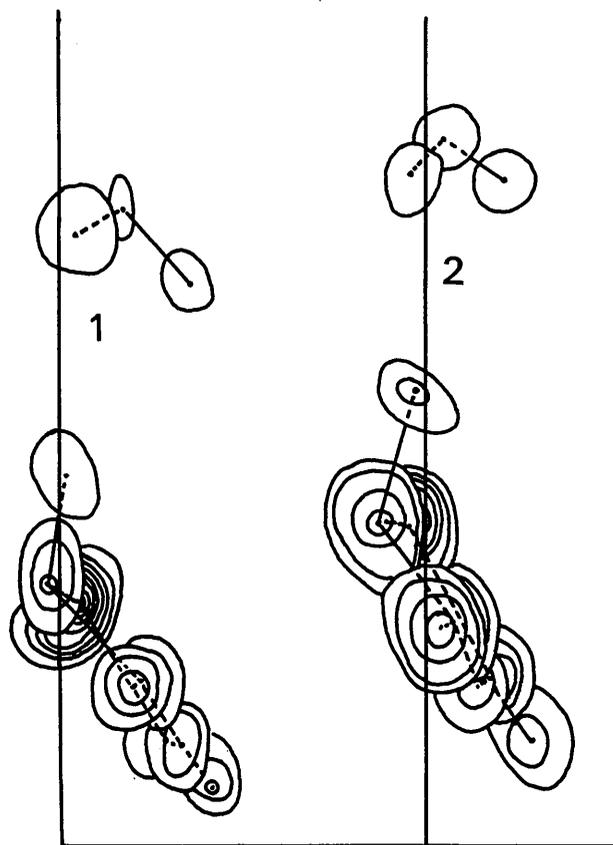


Fig. 1. Carte de Fourier à base $E(|E| > 1,5)$; les courbes de niveaux sont équidistantes.

Tableau 1. Facteurs de structure $h, k, l, |F_{hkl}|, |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$, phase en radians (la valeur 3,14 doit être π).

Table with multiple columns containing numerical data for factors of structure, including h, k, l, |F_hkl|, |F_h-bar k-bar l-bar|, and phase in radians.

Tableau 1 (suite)

Table with multiple columns of numerical data, likely representing crystallographic parameters or coordinates. The data is organized in a grid-like structure with many rows and columns of values.

Tableau 2. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique*

(Les déviations standard sont notées entre parenthèses)

$$T = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl) \times 10^{-4}]$$

Molécule 1	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S(1)	0,0092 (3)	-0,07985 (6)	0,5145 (4)	209 (4)	9,2 (0,2)	176 (10)	-6,4 (0,7)	165 (5)	4,5 (1,0)
O(1)	0,1006 (8)	-0,05337 (17)	0,0259 (11)	281 (13)	10,5 (0,6)	163 (29)	-9,0 (2,2)	164 (15)	2,4 (3,1)
N(1)	0,2045 (8)	-0,01893 (19)	0,7399 (12)	197 (12)	8,4 (0,6)	109 (29)	1,6 (2,2)	117 (14)	5,0 (3,1)
N(2)	0,1703 (8)	-0,03022 (18)	0,3805 (11)	190 (11)	8,0 (0,6)	68 (30)	3,4 (2,0)	126 (14)	3,6 (3,0)
C(1)	0,1388 (9)	-0,03889 (21)	0,5482 (15)	174 (14)	6,6 (0,6)	116 (39)	6,6 (2,3)	105 (16)	10,4 (3,6)
C(2)	0,0878 (10)	-0,05485 (23)	0,1991 (16)	181 (15)	8,5 (0,7)	135 (41)	7,2 (2,6)	133 (18)	15,3 (4,1)
C(3)	-0,0268 (10)	-0,08541 (23)	0,2218 (15)	199 (15)	7,9 (0,7)	160 (38)	-3,9 (2,5)	144 (18)	5,3 (3,7)
C(4)	-0,0031 (10)	-0,12766 (24)	0,1602 (15)	170 (17)	8,1 (0,8)	175 (46)	-5,0 (2,9)	107 (21)	3,1 (4,6)
C(5)	0,1191 (11)	-0,15330 (26)	0,3108 (18)	178 (19)	8,5 (0,7)	382 (55)	-0,8 (3,0)	133 (26)	7,2 (5,0)
C(6)	0,1407 (15)	-0,19113 (33)	0,2439 (22)	287 (27)	12,2 (1,3)	453 (64)	-3,3 (4,7)	238 (33)	-5,4 (7,1)
C(7)	0,0354 (19)	-0,20461 (34)	0,0199 (28)	404 (37)	9,9 (1,1)	762 (93)	-11,5 (5,0)	357 (50)	-20,0 (8,0)
C(8)	-0,0851 (18)	-0,17832 (38)	-0,1293 (23)	397 (36)	13,4 (1,4)	433 (61)	-16,0 (5,7)	177 (36)	-29,6 (7,2)
C(9)	-0,1079 (15)	-0,14093 (33)	-0,0585 (20)	315 (28)	13,0 (1,2)	281 (53)	-7,7 (4,5)	150 (30)	-13,2 (6,1)

Molécule 2	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S(1)	0,4682 (3)	-0,10404 (6)	0,4235 (4)	199 (4)	8,5 (0,2)	143 (10)	-6,3 (0,7)	152 (5)	-0,3 (1,0)
O(1)	0,5384 (8)	-0,07513 (18)	-0,0769 (11)	262 (13)	11,2 (0,6)	171 (28)	2,0 (2,2)	166 (15)	0,6 (3,2)
N(1)	0,6332 (9)	-0,03734 (20)	0,6265 (12)	231 (14)	8,9 (0,6)	110 (28)	-6,8 (2,3)	130 (15)	-2,9 (3,1)
N(2)	0,5945 (8)	-0,04882 (19)	0,2644 (12)	214 (12)	8,3 (0,6)	65 (27)	-1,6 (2,1)	126 (13)	6,8 (2,9)
C(1)	0,5757 (8)	-0,05899 (23)	0,4417 (15)	77 (7,6)	9,4 (0,7)	238 (42)	2,9 (1,8)	110 (14)	9,2 (4,1)
C(2)	0,5277 (10)	-0,07686 (25)	0,0958 (16)	170 (14)	9,8 (0,8)	141 (39)	5,8 (2,6)	113 (17)	8,8 (4,2)
C(3)	0,4337 (11)	-0,11099 (25)	0,1326 (16)	197 (16)	9,0 (0,8)	149 (39)	-2,8 (2,7)	128 (18)	-1,6 (4,0)
C(4)	0,4860 (11)	-0,15199 (24)	0,0961 (16)	220 (20)	7,8 (0,8)	224 (46)	-11,5 (3,1)	179 (24)	-6,3 (4,5)
C(5)	0,6482 (14)	-0,16424 (28)	0,2280 (22)	270 (23)	8,5 (0,7)	596 (67)	9,1 (3,3)	292 (33)	4,7 (5,4)
C(6)	0,7031 (20)	-0,20225 (35)	0,1891 (27)	490 (41)	10,8 (1,3)	741 (87)	18,5 (5,9)	506 (51)	19,6 (8,5)
C(7)	0,5960 (28)	-0,22556 (41)	0,0175 (30)	770 (54)	13,3 (1,5)	550 (87)	-14,9 (7,3)	562 (59)	-15,6 (6,8)
C(8)	0,4324 (26)	-0,21455 (40)	-0,1174 (26)	697 (47)	12,6 (1,1)	424 (68)	-31,5 (6,1)	381 (46)	-24,2 (6,8)
C(9)	0,3728 (18)	-0,17619 (33)	-0,0768 (19)	474 (34)	12,3 (1,0)	158 (48)	-32,1 (4,8)	216 (31)	-15,8 (5,3)

cule 1, et de 92° pour la molécule 2. Les résultats rassemblés sur la Fig. 5(a) et (b) mettent en évidence respectivement les faibles écarts entre les longueurs de liaisons, et entre les angles de valence des molécules 1 et 2. Ces écarts sont inférieurs à l'ordre de grandeur des erreurs attendues étant donné le degré de précision qu'autorise l'enregistrement des intensités. La différence moyenne entre les longueurs des liaisons homologues S-C des deux molécules 1 et 2 est de $0,0085 \text{ \AA}$, les autres liaisons des hétérocycles (C-C, C-N, C-O) sont différentes en moyenne d'une molécule à l'autre de $0,0055 \text{ \AA}$ (Tableau 3). Les longueurs des liaisons C-C appartenant aux groupes phényles sont moins bien précisées ($0,035 \text{ \AA}$), ceci en raison de la forte agitation thermique des atomes intéressés. En ce qui concerne les différences moyennes entre angles homologues dans les deux molécules (Tableau 4), on peut relever: $0,6^\circ$ pour les hétérocycles, et $2,1^\circ$ pour les cycles phényles. Les déviations standard relevées à l'issue d'affinement peuvent faire espérer, sans tenir compte des autres erreurs, et en particulier de celles affectant les paramètres de la maille, des déviations de l'ordre de $0,012 \text{ \AA}$ sur les distances S-C, $0,016 \text{ \AA}$ sur les autres distances des hétérocycles et $0,028 \text{ \AA}$ pour les groupes phényles. Les estimations analogues pour les angles donnent $2,5^\circ$ pour les hétérocycles et $4,5^\circ$ pour les phényles. A l'exception des zones fortement agitées, les différences expérimentales sont très nettement inférieures. Les valeurs moyennes des longueurs de liaisons et des angles des cycles phényles sont normales ($1,385, 1,392 \text{ \AA}$ et $120, 120^\circ$). Cependant la liaison de longueur $1,47 \text{ \AA}$ de la molécule 2 est anormale: celle-ci a oscillé lors de l'affinement entre $1,435$ et $1,470 \text{ \AA}$. On peut noter sa position symétrique par rapport à la liaison de longueur $1,43_5$. En ce qui concerne les cycles phényles, on peut également remarquer une pliure inverse d'une molécule à l'autre par rapport à leur plan moyen respectif [plans moyens B. cf. Fig. 5(c)]. Par contre, les écarts des atomes appartenant aux hétérocycles par rapport à leur plan moyen respectif (plan A) sont voisins d'une molécule à l'autre (la différence moyenne entre écarts homologues est de $0,014 \text{ \AA}$). La distance de chaque atome de soufre par rapport au plan A correspondant est importante ($0,14$ et $0,11 \text{ \AA}$).

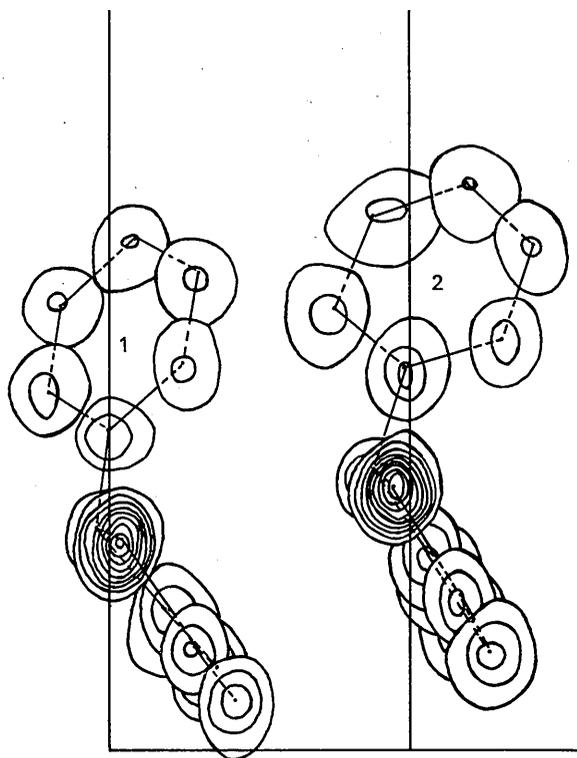
Tableau 3. Distances intramoléculaires

Liaison	Molécule 1	Molécule 2
S—C(1)	1,756 Å	1,771 Å
S—C(3)	1,841	1,839
C(1)—N(1)	1,303	1,301
C(1)—N(2)	1,336	1,338
C(2)—N(2)	1,349	1,357
C(2)—O	1,233	1,223
C(2)—C(3)	1,535	1,527
C(3)—C(4)	1,512	1,509
C(4)—C(5)	1,377	1,376
C(5)—C(6)	1,384	1,435
C(6)—C(7)	1,402	1,334
C(7)—C(8)	1,380	1,376
C(8)—C(9)	1,386	1,470
C(9)—C(4)	1,373	1,375

Tableau 4. Angles de valence

Angles	Molécule 1	Molécule 2
C(3)—S—C(1)	$87,8^\circ$	$88,4^\circ$
S—C(1)—N(1)	118,3	118,8
S—C(1)—N(2)	119,0	118,1
N(1)—C(1)—N(2)	122,6	122,9
C(1)—N(2)—C(2)	111,8	111,5
N(2)—C(2)—C(3)	114,5	115,7
N(2)—C(2)—O	123,7	123,0
O—C(2)—C(3)	121,5	121,3
C(2)—C(3)—S	106,2	105,8
C(2)—C(3)—C(4)	112,6	112,8
C(4)—C(3)—S	114,5	112,9
C(3)—C(4)—C(5)	123,5	120,0
C(3)—C(4)—C(9)	181,1	119,7
C(9)—C(4)—C(5)	118,3	120,3
C(4)—C(5)—C(6)	121,5	121,1
C(5)—C(6)—C(7)	120,3	119,5
C(6)—C(7)—C(8)	117,3	121,2
C(7)—C(8)—C(9)	121,6	120,2
C(8)—C(9)—C(4)	120,7	117,7

La géométrie des hétérocycles fait apparaître une résonance importante des électrons mobiles le long de la chaîne O=C—N—C—N avec une participation probable mais faible de l'atome de soufre. La liaison C=O possède une longueur proche de la normale; les longueurs des trois liaisons C—N indiquent une importante délocalisation de la double liaison ($1,35, 1,34$ et $1,30 \text{ \AA}$). La liaison C—N exocyclique est particulièrement courte.

Fig. 2. Carte des sections de densité électronique au niveau des atomes; les courbes de niveaux sont équidistantes de 3 e.Å^{-3} et débutent à 1 e.Å^{-3} .

Liaisons intermoléculaires et organisation de la structure

Le trait le plus remarquable concernant cette structure cristalline réside dans la présence d'un dimère partiellement plan dont les constituants, molécule 1, molécule 2, sont liés par deux fortes liaisons hydrogène N---N de longueur 2,91₁ et 2,93₇ Å. Les angles entre les différents plans que l'on peut isoler dans le dimère sont inférieurs à 5°.

Ce dimère ne se forme pas autour d'un centre de symétrie. Il forme un cycle plan C-N---N-C-N---N-C; une direction parallèle à l'axe cristallographique *a* est comprise dans ce plan; des liaisons hydrogène sont sensiblement parallèles à l'axe *b*. Les molécules 1 et 2 sont reliées à leurs homologues respectifs par deux liaisons NH---O se développant dans le plan précédent et dans une direction voisine de l'axe *c*. Leurs longueurs sont de 2,85₀ et 2,79₉ Å. Dans cette direction, on peut également noter un contact rapproché de faible intensité (S---O) entre deux molécules translattées de *c* (3,24₄ et 3,23₈ Å), longueurs voisines de la somme des rayons de van der Waals (3,25 Å). Nardelli, Fava & Giraldi (1962) ont observé des contacts S---O à 3,24₆ et 3,19₅ Å, le premier étant probablement une liaison hydrogène. Pour l'APT, IPT, il ne peut s'agir d'une liaison hydrogène, la probabilité de présence d'un atome d'hydrogène au voisinage de l'oxygène étant très faible ou nulle. Senko & Templeton (1958) ont relevé un contact S---N à 3,24 Å; une forme ionique est probable. La forte agitation thermique des atomes appartenant aux cycles phényles (*B* de l'ordre de 10 Å² pour certains atomes) s'explique par leurs faibles interactions. Ils occupent cependant une fraction importante de la maille [cf. Fig. 6(a) et (b)]. Les longueurs courantes des liaisons

hydrogène NH---N sont de l'ordre de 3,1 Å (2,95 à 3,4 Å pour la grande majorité d'entre elles). Fuller (1959) en donne des exemples. Les liaisons hydrogène avec participation de formes ioniques sont plus courtes; Wallwork (1962) établit les grandeurs suivantes: NH---N, 3,07 ± 0,11; N⁺H---N, 2,92 ± 0,05 et N⁺H---N⁻, 2,93 ± 0,05 Å. Les distances constatées pour l'APT, IPT (2,92 Å) sont proches des grandeurs intéressantes des liaisons N---N à caractère ionique marqué. Cette conclusion est en accord avec les travaux de Ubbelohde & Gallacher (1955). Les liaisons hydrogène particulièrement courtes seraient le résultat d'un recouvrement marqué des formes covalentes et ioniques de la liaison hydrogène. On peut supposer que la résonance accusée des hétérocycles se transmet par l'intermédiaire des liaisons hydrogène et entraîne ainsi une augmentation de l'énergie de résonance des molécules par rapport à celles des molécules isolées, comme cela se rencontre pour les complexes moléculaires faisant intervenir les groupes adénine-thymine ou guanine-cytosine par exemple (environ 3% pour ces molécules). On peut relever dans de tels groupes des longueurs de liaisons N---N de l'ordre de 2,9 Å. Nous sommes dans le cas APT, IPT, en présence d'un 'complexe moléculaire' par liaisons hydrogène de constitution analogue.

Localisation des atomes d'hydrogène

Sept pics importants de la carte série-différence sont identifiables à des atomes d'hydrogène (Tableau 5). Les atomes de cette espèce intéressant les liaisons hydrogène NH---O ont été localisés sans ambiguïté en une seule position. Par contre, les atomes d'hydrogène intervenant dans les deux liaisons N---N ne sont pas

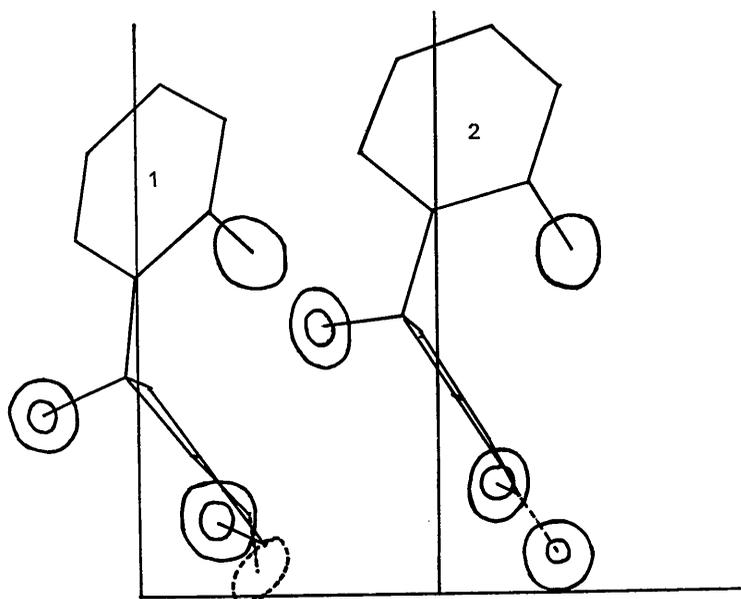


Fig. 3. Carte de série différence: les courbes de niveaux sont équidistantes de 0,40 e.Å⁻³ et débutent à 0,20 e.Å⁻³.

apparus de façon claire. Un pic important et bien localisé conduirait au groupement NH_2 pour la molécule 2, la valeur estimée pour l'angle (H, N, H), 130° , est

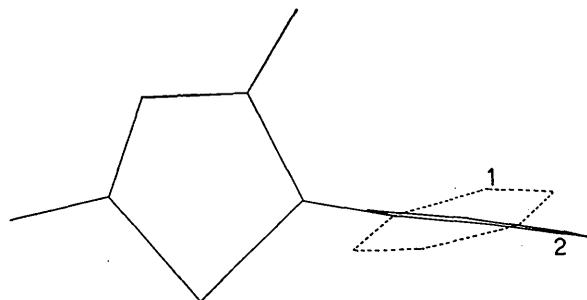


Fig. 4. Représentation des molécules 1 et 2 l'hétérocycle étant supposé horizontal.

normale pour un tel groupe. Un pic plus faible noté en pointillé sur la Fig. 3 donnerait un groupe NH intracyclique pour la molécule 1. Tous deux intéressent la même liaison N---N [cf. Fig. 7(a)]. Aucune information n'a pu être relevée en cc qui concerne la localisation de l'atome d'hydrogène de la deuxième liaison N---N. Compte tenu de la résonance importante des hétérocycles et de la constitution du dimère, une délocalisation ou une double localisation précise des atomes recherchés est fortement probable ainsi que des travaux, portant sur des problèmes de tautomérie dynamique de type voisin, l'ont montré (Clews & Cochran, 1949; Goldstein & Trueblood, 1967; Krondrashev, 1969). Ce point serait probablement clarifié par une étude de diffraction neutronique. Les conditions du présent travail, en particulier le mode d'enregistrement des intensités diffractées, la présence d'un atome semi-

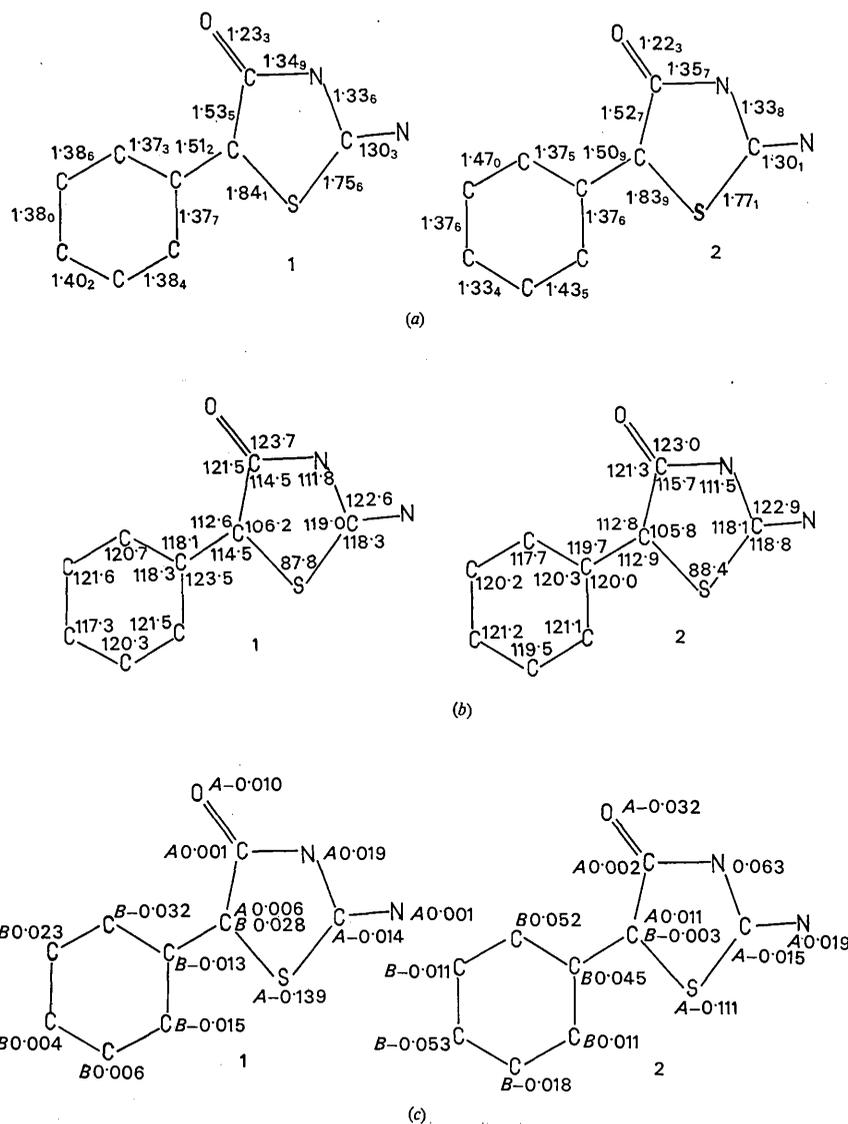


Fig. 5. (a) Distances intramoléculaires en Å. (b) Angles de valence en degrés. (c) Ecarts par rapport aux plans moyens en Å.

lourd et la forte agitation thermique d'une fraction de la molécule expliquent le résolution médiocre des atomes d'hydrogène.

Tableau 5. Positions approximatives des atomes d'hydrogène

Molécule 1	x	y	z
H(C3)	-0,157	-0,073	0,116
H(C5)	0,185	-0,142	0,484
H(N1), (NH---O)	0,168	-0,031	0,836
Molécule 2	x	y	z
H(C3)	0,294	-0,106	0,047
H(C5)	0,714	-0,142	0,336
H(N1), (NH---O)	0,588	-0,045	0,739
H(N1), (NH---N)	0,705	-0,015	0,617

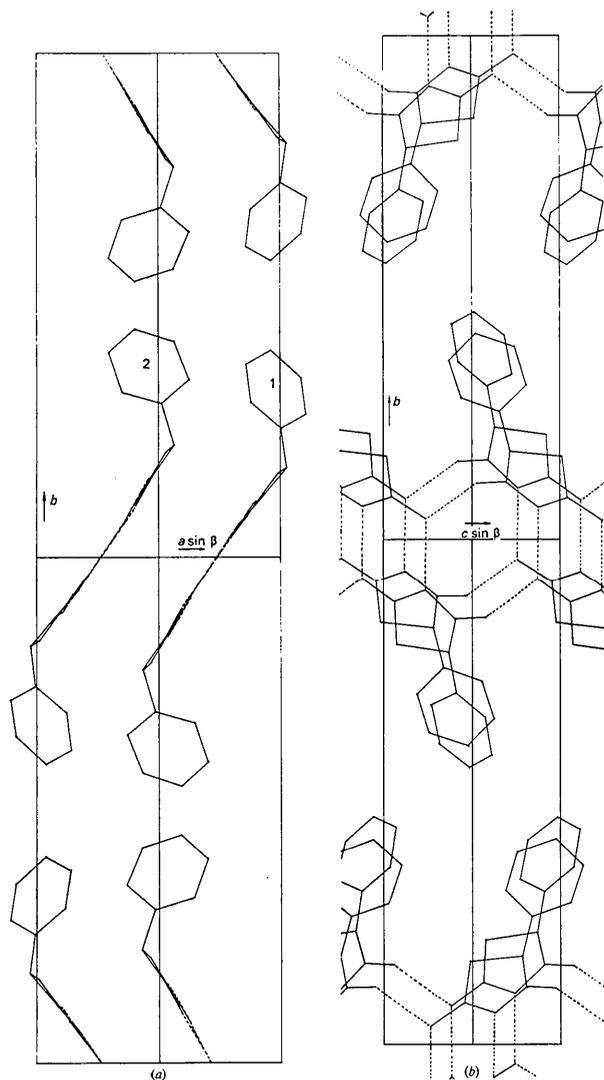


Fig. 6. Projection de la structure cristalline selon (a) l'axe *c*, (b) l'axe *a*.

Comparaison avec des molécules voisines

La géométrie de l'APT, IPT au voisinage de l'atome de soufre est semblable à celle observée pour d'autres molécules et pour des atomes de soufre liés de façon similaire. Nous notons ici des distances S-C moyennes de 1,840 et 1,759 Å et un angle moyen C-S-C de 88,1°. Karle & Karle (1965*a*) ont relevé pour le 2-*p*-méthoxyphényl-3,4-dibenzyl-1,3,4-thiadiazolidine-5-thione, des grandeurs homologues de 1,842 Å, 1,777 Å et 89,3°. Karle, Flippen & Karle (1967) ont observé pour le 2-phénylimino-3-phényl-4-thioxothiazolo[3,2-*a*]tétrahydro-*s*-triazine, les valeurs 1,844 Å, 1,733 Å et 94,1°. Matthews (1964) a observé pour la phénylthiazolidinedione (PTD) les grandeurs de 1,813 Å, 1,776 Å et 90,6°. Cette dernière étude a également l'intérêt de porter sur une molécule ne différant de l'APT, IPT que par le remplacement du groupement C-N exocyclique par un groupement C=O. C'est la structure cristalline du sel de sodium de la PTD qui a été déterminée. On peut noter l'absence de dimère par liaisons hydrogène N---O; les liaisons s'établissent par l'intermédiaire de Na⁺ (Na---O et Na---N). La géométrie moléculaire de la PTD est souvent proche de celle de l'APT, IPT et en particulier de celle de la molécule 2. Ceci peut s'observer pour les distances et angles homologues de l'hétérocycle et du cycle phényle*. Le Tableau 6 illustre ce point (la similitude de la géométrie des cycles phényles est à noter).

Tableau 6. Distances homologues dans PTD et APT, IPT

	PTD	APT, IPT (molécule 2)	
C-S	1,813	1,839	} l'importance des différentes formes limites explique cette inversion
S-C	1,776	1,771	
C-N	1,338	1,338	
N-C	1,322	1,357	
C-O	1,256	1,223	
C-C	1,527	1,527	
C-C	1,507	1,509	
C-C(*)	1,361	1,376	
C-C(*)	1,423	1,435	
C-C(*)	1,314	1,334	
C-C(*)	1,357	1,376	
C-C(*)	1,405	1,470	
C-C(*)	1,395	1,375	

* L'hétérocycle de la PTD s'écarte notablement d'un plan pour l'atome de carbone charnière avec le cycle phényle alors que pour l'APT, IPT c'est l'atome de soufre qui se trouve dans cette situation. Dans les deux cas l'écart est du même ordre de grandeur (~0,12 Å).

Le cycle phényle de la PTD est affecté, comme celui de l'APT, IPT, d'une agitation thermique intense. L'angle entre phényle et hétérocycle pour la PTD est très voisin (92°) de son homologue de la molécule No. 2 de l'APT, IPT.

Conclusion

Selon les études citées en introduction, c'est la forme amino qui serait prépondérante. D'autre part, l'exis-

tence d'une forme zwitterion (azote exocyclique+, oxygène-) ne serait pas à négliger. En ce qui concerne cette question, l'un des arguments proposés est en rapport avec le point de fusion élevé (229°) de ce composé qui est plus élevé de 100° que celui attribué à une même molécule possédant un groupe C=O à la place de l'azote exocyclique (PTD). L'existence du dimère molécule 1, molécule 2 peut également rendre compte de cette différence sans apparemment infirmer ou affirmer la présence d'une forme ionique. Le dimère se forme autour d'un pseudo-centre de symétrie ($x=0,25, y=0, z=0,50$) et non autour d'un centre de symétrie. Il est ainsi possible que les molécules qui le constituent ne soient déjà plus libres en solution et que l'entité qu'elles forment cristallise en tant que telle (la structure cristalline du (PTD⁻, Na⁺) ne fait pas apparaître un tel dimère). Cependant, l'existence de ce dimère solide est bien la conséquence d'une participation importante des formes ioniques au schéma de résonance. Par ailleurs, l'examen des diverses formes limites montre qu'une résonance importante est en faveur d'une forme amine prépondérante. Cette prédominance se trouve en contradiction avec la courte liaison C-N exocyclique (1,30 Å). L'atome de carbone C(3) présente un caractère très net et attendu d'hybridation sp^3 , caractère confirmé par la présence de l'atome d'hydrogène H(C3). En conséquence, nous ne retenons que les formes limites faisant participer la chaîne O-C-N-C-N et conservant la neu-



tralité moléculaire. Elles sont au nombre de neuf.

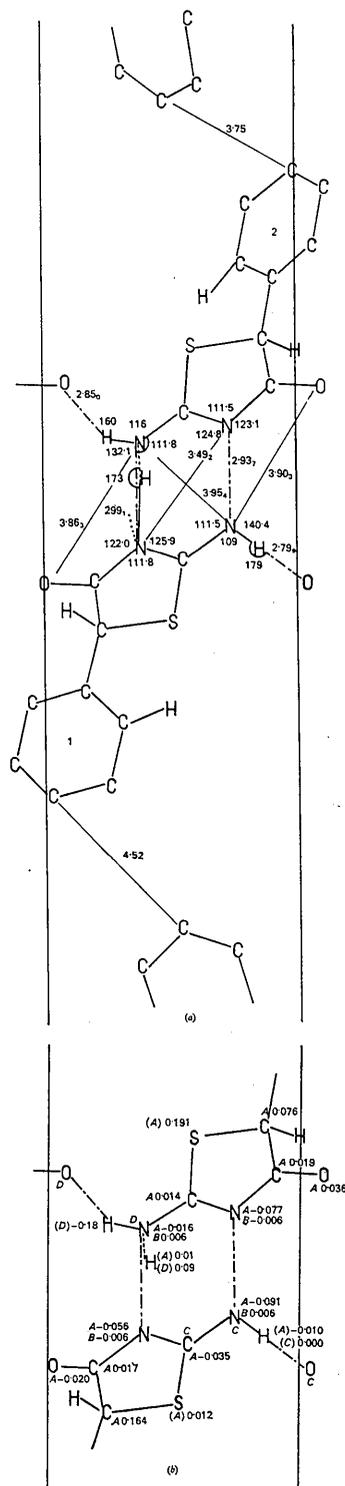
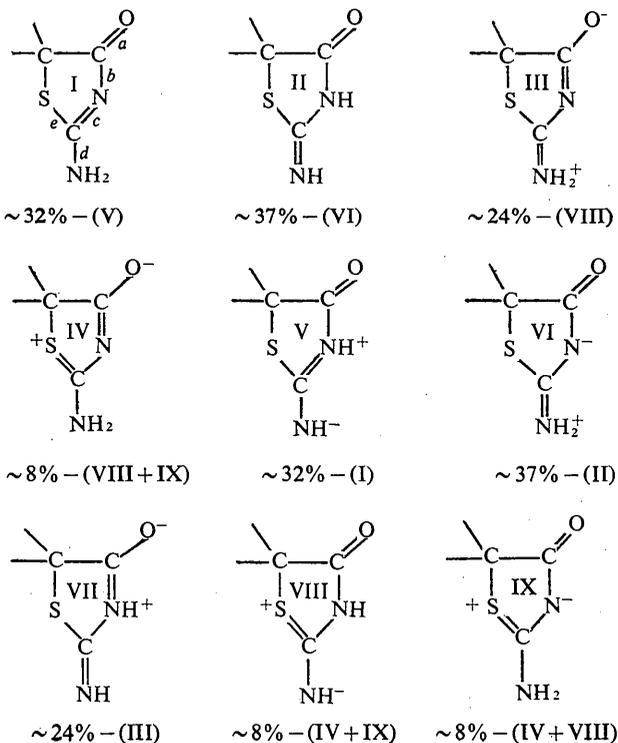


Fig. 7. Organisation des liaisons hydrogène. (a) Distances et angles en Å et degrés. Les grandeurs intéressant les atomes d'hydrogène ne sont données qu'à titre d'estimation. (b) Ecarts aux plans moyens en Å. Les différents atomes contribuant au calcul d'un plan moyen sont repérés par une lettre; la présence d'une parenthèse indique que l'atome considéré n'a pas été introduit pour le calcul du plan dénommé.

L'estimation de la participation de chaque forme à la résonance globale a été effectuée à l'aide de la formule 7.3 de Pauling (1960)

$$D = D_1 - (D_1 - D_2) \frac{1,84(n-1)}{0,84n+0,16}$$

et de la formule:

$$D = D_1 - (D_1 - D_2) \frac{3(n-1)}{2(n-1)+1}$$

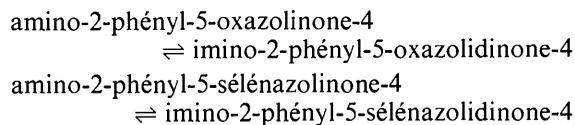
du même auteur (édition antérieure (1948) de l'ouvrage publié en 1960). Les valeurs de D_1 et D_2 retenues sont de: 1,42 Å pour C-O⁻ et 1,27 Å pour C=O; 1,47 et 1,27 Å pour C-N et C=N exocyclique; 1,43 et 1,27 Å pour C-N et C=N intracyclique; 1,79 Å pour C-S et 1,61 Å pour C=S⁺. n est compris entre 1 (simple liaison) et 2 (double liaison) et symbolise le caractère de double liaison de la liaison dont la longueur D peut être ainsi estimée. Les liaisons a, b, c, d, e , conduisent à 5 équations; le nombre d'inconnues étant de 9, plusieurs hypothèses sont indispensables. Les moyennes de pourcentages de doubles liaisons données par les deux relations ci-dessus sont de 74% pour la liaison a , 29% pour b , 37% pour c , 67% pour d , 8% pour e . Les pourcentages obtenus pour b, c et d sont en bon accord avec la Fig. 3 de l'article de Donohue, Lavine & Rollett (1956). Les liaisons a et b font intervenir toutes les formes une fois; nous trouvons 103% au lieu de 100%. De même pour la somme $c+d+e$ (105% au lieu de 100%), e ne fait intervenir que les formes (IV + VIII + IX) = 8%. Si nous établissons en raison de la vraisemblance des formes que (IV) = 3%, (VIII et IX) = 2% chacune, nous aurons (III + VII) = 24% et des valeurs moyennes de (I + V) = 32% et de (II + VI) = 37%. Cette répartition conduit à calculer avec les formules précédentes, les longueurs moyennes des liaisons a, b, c, d, e , soit: 1,233, 1,356, 1,345, 1,314, 1,763 contre respectivement pour les moyennes homologues observées pour les molécules 1 et 2: 1,228, 1,353, 1,337, 1,302, 1,764. L'accord est acceptable. Pour atteindre les contributions individuelles, il convient de faire les hypothèses suivantes: les formes (III) et (VII) semblent être aussi probables l'une que l'autre; il se peut donc que (III) = (VII) = 12%. Les formes ioniques (V) et (VI) sont moins probables que les formes amino et imino covalentes; (I) serait ainsi proche de 30% et (II) de 35%. Malgré les erreurs affectant de tels calculs, en particulier en ce qui concerne les bases D_1 et D_2 , on peut estimer une répartition régulière des participations des diverses formes limites au schéma de résonance, soit $\frac{1}{3}$ pour la forme amino, $\frac{1}{3}$ pour la forme imino et $\frac{1}{3}$ pour l'ensemble des formes ioniques avec une prépondérance faible de ces deux dernières formes par rapport à la forme amino.

Plusieurs autres arguments sont en faveur d'une participation sensible mais modérée des formes ioniques. Comme la liaison hydrogène N---N, les liaisons N---O (2,80 et 2,85 Å) se rapprochent selon Wallwork (1962) de liaisons à participation ionique (NH---O,

2,93 ± 0,11; NH---O⁻, 2,98 ± 0,15; NH⁺---O, 2,86 ± 0,08; NH⁺---O⁻, 2,83 ± 0,10 Å), les contacts S---O sont aussi en faveur d'une configuration partielle S⁺---O⁻. Cependant, les contacts ne sont pas aussi exceptionnellement forts, en particulier pour les liaisons N---N, que ceux constatés pour certaines molécules: 2,76 Å pour le 5-aminotétrazole monohydrate (Britts & Karle, 1967), 2,82 Å pour le 1,2,4-triazole (Goldstein, Ladell & Abowitz, 1969), 2,86 Å pour l'imidazole (Martinez-Carrera, 1966), 2,88 Å pour le 3-hydrazono-5-thiol-1,2,4 triazole (Senko & Templeton, 1958), 2,86 et 2,93 Å pour le pyrazole (Ehrlich, 1960). Pour l'ensemble de ces composés, la résonance affecte tout le cycle. D'autre part, des pourcentages de l'ordre de 60 à 70% sont attribués aux formes ioniques lorsqu'un tel calcul a été fait (1,2,4-triazole et imidazole). Pour l'APT, IPT, la résonance ne peut affecter tout le cycle en raison du carbone sp^3 C(3). La constitution du dimère molécule 1, molécule 2 ne peut pallier que dans une faible mesure cet obstacle. La proportion retenue pour les formes ioniques de l'APT, IPT, est en accord avec les résultats ci-dessus.

Nous espérons que l'étude des structures cristallines de molécules voisines permettra une meilleure compréhension de la forme moyenne réelle d'hétérocycles de cette nature.

Nous avons engagé l'étude aux rayons X des molécules schématisées par les équilibres suivants:



Une structure cristalline de ce dernier composé est isomorphe de celle d'une deuxième forme cristalline présumée de l'APT, IPT. L'étude de celle-ci est en cours. La détermination de la structure cristalline du phényl-5-phénylamino-2-thiazolinone-4 \rightleftharpoons phényl-5-phénylimino-2-thiazolidinone-4 est également envisagée.

Les programmes utilisés pour l'affinement par moindres carrés des paramètres atomiques sont: le programme d'affinement de blocs moléculaires rigides de M. Vallino ainsi que des programmes de types voisins de ORFLS, de Busing, Martin & Levy (1962).

Nous remercions vivement Monsieur H. Najer des laboratoires Dausse à Paris de nous avoir aimablement offert ces différents composés; nous le remercions également pour l'intérêt qu'il porte aux résultats obtenus.

Références

- BRITTS, K. & KARLE, I. L. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 308.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 CLEWS, C. J. B. & COCHRAN, W. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 46.
 COMRIE, A. M. (1964). *J. Chem. Soc.* p. 3478.
 DONOHUE, J., LAVINE, L. R. & ROLLETT, J. S. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 655.

- EHRlich, H. W. W. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 946.
 FULLER, W. (1959). *J. Phys. Chem.* **63**, 1705.
 GOLDSTEIN, P., LADELL, J. & ABOWITZ, G. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 135.
 GOLDSTEIN, P. & TRUEBLOOD, K. N. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 148.
 KARLE, I. L. & KARLE, J. (1965*b*). *Acta Cryst.* **19**, 92.
 KARLE, J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 182.
 KARLE, J., FLIPPEN, J. & KARLE, I. L. (1967). *Z. Kristallogr.* **125**, 201.
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1965*b*). *Computing Methods in Crystallography*, Ed. J. S. ROLLETT, p. 151. New York: Pergamon Press.
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849.
 KRONDRAŠEV, YU D. (1969). *Sov. Phys. Crystallogr.* **13**, 530.
 MARTINEZ-CARRERA, S. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 783.
 MATTHEWS, B. W. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1413.
 MORNON, J. P. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1985.
 NAJER, H., GIUDICELLI, R., MOREL, R. & MENIN, J. (1963). *Bull. Soc. chim.* p. 1022.
 NARDELLI, M., FAVA, G. & GIRALDI, G. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 227.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3ème édition. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 REEVE, W. & NEES, M. J. (1967). *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 647.
 SABELLI, C. & ZANAZZI, P. F. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 182.
 SENKO, M. E. & TEMPLETON, D. H. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 808.
 UBBELOHDE, A. R. & GALLACHER, K. J. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 71.
 VALLINO, M. Communication privée.
 WALLWORK, S. C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 758.

Acta Cryst. (1971). **B27**, 108

Structure Cristalline et Moléculaire de la Chloro-3-decalone-2

PAR J. LAPASSET ET J. FALGUEIRETTES

Laboratoire de Minéralogie Cristallographie, Faculté des Sciences de Montpellier, France

(Reçu le 13 février 1970)

The inactive 3-chloro-2-decalone, $C_{10}H_{15}ClO$, splits spontaneously when allowed to crystallize by slow evaporation of a solvent. The crystal structure has been determined from three-dimensional data collected on a single-crystal diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation. The crystals are orthorhombic, space group $P2_12_12_1$ and the lattice constants are $a=23.76$, $b=7.61$, $c=5.41$ Å. The unit cell contains four molecules. Refinement was carried out by the full-matrix least-squares method for 1021 observed reflexions. The final R value was 0.061. The structural features of this molecule are discussed.

La synthèse et l'étude chimique de la chloro-3-décalone-2 ont été effectuées dans le laboratoire de M. le Professeur Casadevall.

L'étude cristallographique de ce composé a été entreprise afin de préciser sa conformation moléculaire.

Partie expérimentale

Nous avons obtenu des cristaux en aiguilles aplaties par évaporation lente d'une solution de chloro-3-décalone-2 dans l'hexane.

Une étude préliminaire sur rétigraphe et chambre de précession a permis de déterminer le groupe spatial et la valeur des paramètres. La mesure précise de ces derniers a été terminée sur un diffractomètre semi-automatique Enraf-Nonius.

Données cristallographiques

$$a = 23,76 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad V = 978 \text{ \AA}^3$$

$$b = 7,61 \pm 0,01 \quad Z = 4$$

$$c = 5,41 \pm 0,01$$

Coefficient linéaire d'absorption $\mu_l = 28,6 \text{ cm}^{-1}$.

Groupe spatial $P2_12_12_1$ (d'après les extinctions systématiques)

Densité mesurée: $1,26 \pm 0,02$

Densité calculée: 1,28

Le groupe $P2_12_12_1$ possède quatre positions équivalentes; or ce groupe n'a aucun élément de symétrie inverse; par conséquent, les quatre molécules contenues dans la maille sont identiques et superposables. Comme la molécule possède un carbone asymétrique et que le produit fourni est inactif, ceci prouve que celui-ci s'est spontanément dédoublé en cristaux droits et gauches. Une mesure de points de fusion a permis de vérifier ce dédoublement.

La chloro-3-décalone-2 se décompose sous l'action des rayons X: un cristal en aiguille, dont les dimensions transversales sont de l'ordre du $\frac{1}{10}$ e de mm, constamment exposé aux rayons X (rayonnement $K\alpha$ du cuivre), est détruit au bout d'une semaine environ.

Le cristal utilisé pour la mesure des intensités formait une aiguille aplatie de quelques millimètres de longueur, allongée suivant la direction [001]. Il était