

Études de Bromures de Thiazolium à  $-150^{\circ}\text{C}$ . II. Bromure de Méthyl-3 *tert*-Butyl-2 Thiazolium

PAR G. PÈPE ET J. P. REBOUL

Centre des Mécanismes de la Croissance Cristalline,  
Faculté des Sciences de Saint Jérôme, 13397 Marseille Cédex 4, France

(Reçu le 20 février 1976, accepté le 19 mars 1976)

The crystal structure determination of  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NSBr}$  has been carried out by X-ray diffraction techniques. The crystals are orthorhombic (*Pnma*) with  $a=26.64$ ,  $b=6.73$ ,  $c=10.72$  Å and  $Z=8$ . As the two molecules of the asymmetric unit are related by a pseudocentre of symmetry, special constraints were applied during the refinement process to avoid correlation effects. The final  $R$  value is 0.051 for the 892 observed reflexions. This study shows that there are striking structural analogies between this structure and that of  $\text{BTB}_2\text{T}$  [Pèpe & Reboul, *Acta Cryst.* (1976), B32, 2631–2633]: molecules form doublets which are enclosed in a Br framework. In contrast to similar compounds the Br atom occupies a singular position in relation to the thiazolium ring. The *t*-butyl group has the hydrogen atoms on the methyl groups in staggered positions. The molecular conformation corresponds to a minimization of steric interactions between the substituents. On the basis of the N–methyl bond deformations a hypothesis is derived for the nitrogen atom reactivity in thiazolic compounds.

## Introduction

La détermination de cette structure vient à la suite de la détermination de la structure du bromure de méthyl-3 *tert*-butyl-4 thiazolium (Pèpe & Reboul, 1976); elle doit permettre par une analyse fine des déformations se situant au niveau des substituants et en particulier du *N*-méthyle, de comprendre la différence d'influence stérique que peut avoir un même substituant sur la réactivité de l'atome d'azote du thiazole correspondant, qu'il se trouve sur la position 4 ou sur la position 2 du cycle thiazolique (Gallo, Pèpe & Reboul, 1976).

## Données expérimentales

L'action du thiobutyramide sur le bromoacétaldéhyde conduit au *tert*-butyl-2 thiazole dont la quaternisation à l'aide du bromométhane donne le composé étudié ( $\text{BTB}_2\text{T}$ ) (Babadjamian & Metzger, 1968). Des cristaux (en forme d'aiguille) sont obtenus par évaporation lente (à  $0^{\circ}\text{C}$ ) d'une solution saturée du produit dans un mélange alcool/eau (0,8/0,2).

Tableau 1. Données physiques et conditions de mesure des cristaux de bromure de *tert*-butyl-2 thiazolium

	$20^{\circ}\text{C}$	$-150^{\circ}\text{C}$
Densité par rapport à l'eau	$d=1,58$ (1)	
Paramètres cristallins		
$a$	26,91 (3) Å	26,74 (3) Å
$b$	6,85 (1)	6,73 (1)
$c$	10,81 (1)	10,72 (1)
Groupe de symétrie	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Nombre de molécules/maille	8	8
Conditions de mesure		
$\theta_{\text{max}}$	$35^{\circ}$	$40^{\circ}$
Réflexions $I > 3\sigma(I)$	788	892
$\bar{B}$	$3,1 \text{ \AA}^2$	$1,3 \text{ \AA}^2$

Sur le Tableau 1, nous avons porté les principales données relatives à ce composé. Des clichés de précession effectués à température ambiante ont permis de déterminer la maille, et le groupe de symétrie (*Pnma*) du fait de l'absence systématique de réflexions du type  $h=2n+1$  sur  $hk0$  et  $k+l=2n+1$  sur  $0kl$ .

Un premier enregistrement des intensités à l'aide de la raie  $\text{Mo K}\alpha$  sur un cristal taillé en sphère de 0,2 mm de diamètre, afin de rendre les effets d'absorption négligeables, a été effectué à température ambiante, les conditions expérimentales étant celles décrites dans un article précédent (Pèpe & Pierrot, 1976); il a permis de mesurer 788 réflexions indépendantes d'intensité  $I > 3\sigma(I)$ , ces données ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation et utilisées pour l'étude préliminaire de la structure. Un second enregistrement effectué à basse température ( $-150 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) a permis de mesurer 892 réflexions indépendantes répondant au critère défini précédemment. La maille obtenue à cette température par le diffractomètre automatique a été affinée par moindres carrés, à l'aide de quinze réflexions indépendantes. On note une contraction de 3% du volume de la maille (Tableau 1).

## Résolution de la structure et affinement

Les atomes de soufre et de brome ont été localisés par la méthode de l'atome lourd, les autres atomes ont été localisés par analyse de Fourier et de Fourier différence. L'enregistrement effectué à température ambiante conduit à un facteur d'agitation thermique moyen  $\bar{B}=3,1 \text{ \AA}^2$  calculé à l'aide de la méthode statistique de Wilson (1942). Un calcul du facteur  $R_1$  ( $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum F_o$ ) à l'aide de ces données, donne 0,21.

Le facteur d'agitation thermique moyen  $\bar{B}=1,3 \text{ \AA}^2$  déterminé à l'aide des mesures faites à basse tempéra-

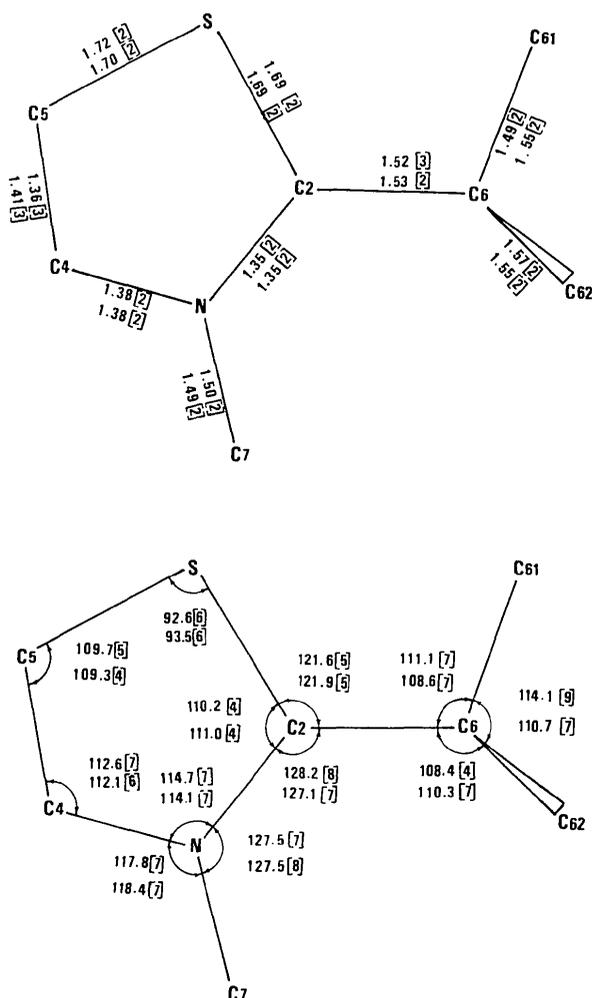


Fig. 1. Angles et distances interatomiques résultant de l'affinement conduit avec deux molécules indépendantes.

ture et les positions atomiques précédemment trouvées conduisent à un facteur  $R_1=0,18$ .

Les paramètres atomiques ont alors été affinés par moindres carrés à l'aide du programme *SFLS-5* de Prewitt (1966). Il existe de fortes corrélations dans la matrice des moindres carrés dues à la présence d'un pseudo-centre de symétrie entre les deux molécules indépendantes; en effet, leurs positions atomiques répondent approximativement aux relations suivantes:  $X_2 \simeq \frac{1}{2} - X_1$ ;  $Y_2 \simeq \frac{1}{2} - Y_1$ ;  $Z_2 \simeq \frac{3}{4} - Z_1$ . (L'existence réelle de ce centre engendrerait des extinctions supplémentaires,  $h=4n+1$  sur  $hk0$ , ce qui n'est pas le cas.) Sept cycles d'affinement en conservant les deux molécules indépendantes et en affectant les atomes de facteurs d'agitation thermique anisotrope après le 4ème cycle d'affinement, conduisent aux facteurs  $R_1=0,043$  et  $R_2=[\sum w(|F_o|-|F_c|)^2/\sum wF_o^2]^{1/2}=0,046$ , les mesures ayant toutes le même poids  $w=1$ . Les paramètres ainsi obtenus avec les écarts-type correspondants pour un facteur statistique  $S=[\sum(|F_o|-|F_c|)^2/(m-n)]^{1/2}=1,51$  sont consignés dans le Tableau 2, ainsi que le facteur d'agitation thermique isotrope équivalent calculé à l'aide de l'approximation quadratique  $B_{eq}=\frac{1}{3}(\beta_{11}a^2+\beta_{22}b^2+\beta_{33}c^2)$ ,  $a$ ,  $b$  et  $c$  étant les paramètres cristallins.

Sur la Fig. 1, nous avons porté la géométrie des deux molécules indépendantes correspondant à ces paramètres. Nous notons, sur le Tableau 2, que les atomes C(62) et C(7) de la molécule 1 et C(4) de la molécule 2 ont des facteurs d'agitation thermique anormaux (trop élevé ou composantes négatives des ellipsoïdes de vibration). Sur la Fig. 1, on constate que l'angle C(5)-S-C(2) vaut  $93^\circ$ , alors que la valeur de cet angle de valence est  $90^\circ$ ; certains paramètres moléculaires ne se recouvrent pas dans leurs domaines d'écarts-type respectifs. Au niveau du groupement *tert*-butyle l'angle C(2)-C(6)-C(61) vaut respectivement  $111,1$  (7) et  $108,6$  (7)°, l'angle C(61)-C(6)-C(62) vaut  $114,1$  (3)°

Tableau 2. Paramètres atomiques ( $\times 10^5$ ) et écarts-type correspondants obtenus en conservant les deux molécules indépendantes

Les facteurs de température anormaux sont marqués des astérisques.

	x	y	z	$B_{eq}$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Br(1)	21184 (6)	75000	55303 (16)	0,94	32 (2)	531 (44)	206 (15)	0	12 (6)	0
S(1)	17741 (19)	25000	73453 (44)	1,06	33 (6)	668 (129)	223 (38)	0	-2 (11)	0
N(1)	9024 (53)	25000	81784 (154)	0,84	6 (16)	565 (368)	286 (120)	0	16 (59)	0
C(2)1	11510 (66)	25000	70877 (166)	1,01	21 (23)	1029 (493)	123 (150)	0	-4 (19)	0
C(4)1	12025 (71)	25000	92213 (160)	1,11	51 (25)	539 (443)	196 (158)	0	-13 (29)	0
C(5)1	16978 (75)	25000	89351 (178)	1,49	25 (26)	1275 (521)	313 (170)	0	-18 (35)	0
C(6)1	9369 (77)	25000	57765 (176)	1,89	40 (28)	1975 (663)	208 (169)	0	5 (10)	0
C(6)1.1	13414 (86)	25000	48253 (169)	1,87	45 (29)	1917 (659)	183 (139)	0	15 (35)	0
C(6)2.1	6258 (66)	5396 (282)	55914 (129)	3,47*	164 (29)	2612 (516)	216 (105)	-205 (104)	5 (69)	-140 (86)
C(7)1	3452 (62)	25000	83698 (156)	1,08	-15 (19)*	1042 (429)	388 (164)	0	7 (35)	0
Br(2)	46372 (7)	75000	69117 (16)	1,11	43 (2)	508 (46)	258 (18)	0	0 (32)	0
S(2)	42222 (19)	25000	50548 (44)	1,12	37 (6)	722 (123)	216 (38)	0	-4 (44)	0
N(2)	33159 (47)	25000	44490 (138)	0,53	5 (16)	400 (329)	156 (108)	0	-5 (25)	0
C(2)2	36137 (72)	25000	54661 (160)	1,03	49 (25)	449 (448)	189 (141)	0	-23 (40)	0
C(4)2	35724 (63)	25000	33276 (153)	0,71	21 (23)	-17 (403)*	339 (163)	0	3 (44)	0
C(5)2	40935 (77)	25000	35012 (160)	1,26	66 (29)	722 (487)	125 (130)	0	3 (52)	0
C(6)2	34491 (59)	25000	68327 (161)	0,92	9 (20)	987 (490)	152 (136)	0	-18 (80)	0
C(6)2.2	39214 (78)	25000	76674 (172)	1,66	21 (29)	2063 (659)	138 (147)	0	-40 (111)	0
C(7)2	31417 (49)	6112 (200)	71424 (120)	1,57	79 (19)	267 (312)	431 (129)	-60 (108)	0 (52)	50 (80)
C(7)2	27599 (62)	25000	44175 (211)	1,38	9 (22)	737 (482)	555 (184)	0	-16 (47)	0

sur une molécule et  $110,7 (7)^{\circ}$  sur l'autre. La liaison C(6)–C(61) prend les valeurs 1,49 (2) et 1,55 (2) Å.

Afin d'éviter les corrélations dans la matrice des moindres carrés, nous avons établi un sous-programme de calcul solidarissant les paramètres de la seconde molécule à ceux de la première à partir de repères cartésiens ancrés sur les atomes de brome et de soufre des deux molécules; ces repères ayant leurs origines respectives sur les atomes de brome, les axes  $X$  suivant les vecteurs Br–S, les axes  $Y$  étant colinéaires avec  $\mathbf{b}$ . Les points d'ancrage de la seconde molécule étant eux mêmes affinés; nous atteignons ainsi des facteurs  $R_1=0,055$  et  $R_2=0,065$ , les atomes étant tous affectés d'une agitation thermique anisotrope, pour des facteurs de structure ayant tous le même poids  $w=1$ . Les sections de Fourier différence donnent les positions des atomes d'hydrogène, sauf ceux du méthyle C(7), qui ont été placés *a priori*. Les coordonnées de l'ensemble des atomes d'hydrogène ont été affinées, leur facteur d'agitation thermique étant arbitrairement fixé à  $3 \text{ \AA}^2$ . Comme dans BTB<sub>4</sub>T l'atome du *N*-méthyle H(72) ne s'affine pas, cela traduit dans le cas des deux composés un léger désordre cristallin à ce niveau, qui confirme la facilité de rotation du méthyle autour de la liaison N–Me, les coordonnées de cet atome d'hydrogène ont donc été bloquées. Un dernier cycle d'affinement sur l'ensemble des paramètres atomiques, en adoptant le schéma de pondération:  $w=1/[\sigma(F_o)+KF_o^2]$ , conduit aux valeurs suivantes pour les différents facteurs:  $K=0,06$ ;  $S=1,04$ ;  $R_1=0,051$ ;  $R_2=0,054$ . Il est à noter que les facteurs  $R_1$  et  $R_2$  valent respectivement 0,041 et 0,043 sur les 847 réflexions les plus intenses.\*

Les valeurs des paramètres atomiques avec leurs écarts-type respectifs, ont été portées sur le Tableau 3; les ellipsoïdes de vibration des différents atomes sont maintenant normalement définis.

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31753; 8 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.

## Résultats et discussion

La discussion est articulée en fonction des résultats obtenus sur BTB<sub>4</sub>T et élargie à une comparaison avec d'autres composés apparentés.

### Au niveau de l'empilement

Sur la Fig. 2, deux projections suivant  $\mathbf{b}$  du contenu de la maille de BTB<sub>4</sub>T et du contenu de la  $\frac{1}{2}$  maille de BTB<sub>2</sub>T ont été juxtaposées. On note des analogies structurales remarquables: (1) Des paires de molécules parfaitement parallèles (puisqu'elles se situent dans des plans cristallographiques) et distantes de  $b/2$ , ( $3,37 \text{ \AA}$  dans BTB<sub>2</sub>T et  $3,46 \text{ \AA}$  dans BTB<sub>4</sub>T) sont enclavées dans un réseau d'atomes de brome; la géométrie de cette entité est telle qu'il y a minimisation des interactions stériques entre les différents substituants, d'où un changement du type d'atome se trouvant en vis à vis dans le doublet moléculaire [S–C(2)–N dans BTB<sub>4</sub>T

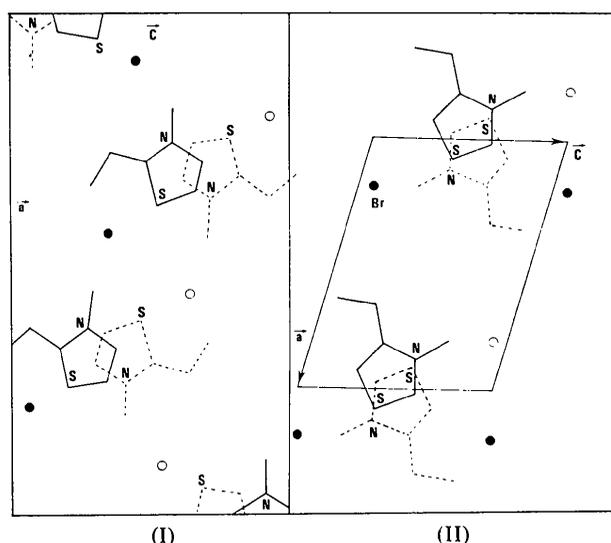


Fig. 2. Projections suivant  $\mathbf{b}$  de BTB<sub>2</sub>T (I) et de BTB<sub>4</sub>T (II) indiquant une analogie structurale remarquable: doublets moléculaires enclavés dans un réseau d'atomes de brome.

Tableau 3. Paramètres atomiques ( $\times 10^5$ , pour H  $\times 10^4$ ) et écarts-type correspondants en solidarissant les paramètres de la seconde molécule à ceux de la première

	$x$	$y$	$z$	$B_{eq}$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Br(1)	21178 (3)	75000	55287 (10)	1,05	35 (1)	568 (26)	243 (9)	0	3 (3)	0
S(1)	17723 (12)	25000	73489 (26)	1,10	40 (3)	592 (75)	238 (23)	0	2 (7)	0
N	8803 (20)	25000	81923 (55)	0,74	29 (7)	351 (135)	167 (44)	0	-19 (16)	0
C(2)	11380 (24)	25000	71203 (63)	1,03	41 (8)	729 (171)	129 (53)	0	-30 (23)	0
C(4)	11765 (29)	25000	92459 (65)	1,32	63 (11)	576 (182)	243 (63)	0	27 (22)	0
C(5)	16721 (34)	25000	89675 (71)	1,98	107 (14)	1021 (203)	227 (61)	0	-79 (28)	0
C(6)	9383 (27)	25000	57945 (68)	1,57	41 (9)	1404 (212)	217 (62)	0	-15 (21)	0
C(61)	13640 (29)	25000	48790 (69)	2,04	62 (11)	2011 (235)	155 (62)	0	62 (25)	0
C(62)	6251 (23)	6499 (99)	55843 (57)	3,08	142 (10)	2017 (172)	331 (44)	-300 (34)	0 (20)	10 (27)
C(7)	3255 (26)	25000	83514 (71)	1,46	35 (11)	1102 (188)	301 (68)	0	-30 (23)	0
Br(2)	46373 (4)	75000	69101 (10)	1,15	41 (1)	604 (27)	257 (9)	0	10 (3)	0
S(2)	42214 (11)	25000	50542 (26)	1,22	35 (3)	880 (77)	231 (23)	0	-3 (7)	0

Les ellipsoïdes de vibration sont parfaitement définis.

Tableau 3 (suite)

	x	y	z
H(4)	1060 (33)	2500	10340 (73)
H(5)	1820 (33)	2500	9940 (73)
H(71)	270 (33)	2500	9450 (66)
H(72)	170	1250	7830
H(611)	1100 (26)	2500	4260 (73)
H(612)	1650 (19)	1280 (79)	5200 (46)
H(621)	800 (19)	-630 (86)	5610 (53)
H(622)	260 (19)	450 (86)	6100 (53)
H(623)	490 (19)	700 (86)	4650 (53)

et N-C(4)-C(5) dans BTB<sub>2</sub>T]. (2) L'existence d'un centre de symétrie dans BTB<sub>4</sub>T et d'un pseudo-centre de symétrie dans BTB<sub>2</sub>T.

Sur le Tableau 4 les distances de l'atome de brome aux autres atomes moléculaires les plus proches, dans différents bromures de thiazolium ont été groupées. On note la position particulière de l'atome de brome dans BTB<sub>2</sub>T, en effet la distance Br-S est de 4,00 Å (alors qu'elle est toujours inférieure à 3,50 Å dans les autres composés), cela correspond à une faible interaction BrS, le contact de van der Waals pour ce

type d'atome étant plus court 3,80 Å (Pauling, 1960); en revanche dans ce composé la distance Br-H(4) est très courte (2,42 Å) nettement inférieure au contact de van der Waals correspondant (2,92 Å). Il est probable qu'à ce niveau s'exerce une interaction du type liaison hydrogène.

Tableau 4. Distances de l'atome de brome aux atomes du cycle thiazolium les plus proches (Å) dans différents sels dérivés du thiazole

	BTB <sub>2</sub> T	BTB <sub>4</sub> T*	BTMT†	BTB‡	van der Waals
Br-S	4,00 (2)	3,26 (1)	3,42 (3)	3,48 (2)	3,80
Br-H(4)	2,42 (8)				2,92
Br-H(5)	2,91 (5)	3,18 (5)		3,06 (4)	2,92
Br-C(4)	3,59 (2)	4,60 (2)			3,57
Br-C(5)	3,64 (2)	4,32 (2)			3,57

\* Pépe & Reboul (1976). † Pépe & Pierrot (1972). ‡ Power, Pletcher & Sax (1970).

#### Au niveau moléculaire

Sur la Fig. 3 nous avons porté la géométrie moléculaire du composé étudié avec les paramètres linéaires et angulaires affectés de leurs écarts-type respectifs, correspondant au dernier cycle d'affinement défini précédemment.

#### Le cycle thiazolium

Sur le Tableau 5 nous avons groupé différentes géométries du cycle thiazolium dans divers composés dérivant du thiazole. Le recouvrement des paramètres est dans l'ensemble satisfaisant sauf au niveau de l'atome de soufre dans BTB<sub>2</sub>T, en effet les distances C(5)-S et C(2)-S valent respectivement 1,76 (1) et 1,71 (1) Å au lieu des 1,71 et 1,68 Å dans les autres composés. Cela est peut-être à attribuer à la situation particulière de cet atome par rapport à l'atome de brome (Tableau 4).

Tableau 5. Géométrie interne au cycle thiazolium dans divers composés

Atomes	Distance	Distance	Angle
1-2-3	1-2	2-3	1-2-3
BTB <sub>2</sub> T	1,755 (8)	1,714 (7)	89,4 (2)
BTB <sub>4</sub> T*	1,709 (2)	1,677 (3)	90,3 (1)
BTB†	1,712 (5)	1,671 (4)	89,8 (2)
Thiamine‡	1,718 (8)	1,677 (6)	91,8 (3)
BTB <sub>2</sub> T	1,340 (8)	1,379 (9)	114,0 (4)
BTB <sub>4</sub> T*	1,322 (3)	1,397 (3)	114,2 (1)
BTB†	1,308 (5)	1,398 (5)	113,7 (3)
Thiamine‡	1,332 (7)	1,401 (7)	113,3 (4)
BTB <sub>2</sub> T	1,358 (12)		111,5 (3)
BTB <sub>4</sub> T*	1,361 (3)		112,7 (1)
BTB†	1,334 (6)		112,8 (1)
Thiamine‡	1,349 (7)		111,9 (4)

\* Pépe & Reboul (1976). † Power, Pletcher & Sax (1970). ‡ Kraut & Reed (1962).

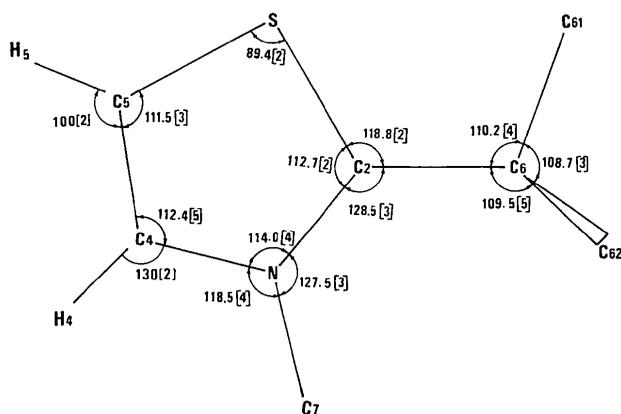
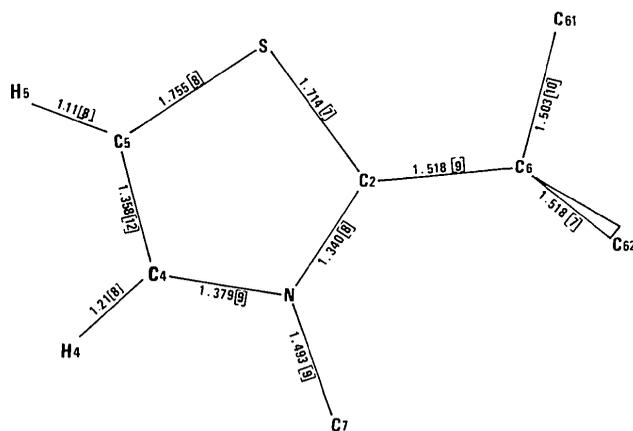


Fig. 3. Paramètres intramoléculaires avec écarts-type correspondants résultant de l'affinement sur une seule molécule; les paramètres de la seconde lui étant solidarités.

### Les substituants

Sur la Fig. 4 tracée par *ORTEP* (Johnson, 1965), il est à noter l'analogie conformationnelle qui existe avec  $BTB_4T$ : il y a d'une part engrenage des groupements *tert*-butyle et méthyle, d'autre part tous les atomes d'hydrogène des méthyles *tert*-butyliques sont en position décalée, ce qui correspond à une minimisation des interactions stériques au niveau du groupement *tert*-butyle lui-même (Allinger, Hirsch, Miller, Tyminski & van Catledge, 1968). Cela est schématisé sur la projection de Newman (Fig. 5). Il semblerait que cette caractéristique soit assez générale dans les composés à l'état cristallin; en effet, on retrouve cette même conformation décalée dans des molécules où la partie C est totalement différente par exemple dans le 3-*E*-benzylidène-1-*tert*-butyl-2-oxo-4-*trans*-phenylcyclobutanecarbonitrile (McDonald, 1975), ou dans le *N*-*tert*-butyl-5,6-dihydro-7*H*,12*H*-dibenz[*c,f*]azocine (Hardy & Ahmed, 1974).

La stabilité de cette conformation est confirmée par le fait qu'un spectre de spectroscopie RMN effectué sur un composé *tert*-butylé tel que le 1-*tert*-butyl-1,4-dihydronaphtalène (Nakanishi & Yamamoto, 1973) à des températures de plus en plus basses montre une évolution vers cette dernière.

La géométrie globale du groupement *tert*-butyle est la même dans  $BTB_2T$  et  $BTB_4T$  (Fig. 3 de cet article et Fig. 1 de l'article précédent).

Sur le Tableau 6 nous avons porté les distances des atomes d'hydrogène méthyliques aux atomes de carbone qui les portent; ils sont en position tétraédrique dans le domaine d'incertitude où l'on se trouve.

Tableau 6. Distances des atomes d'hydrogène méthyliques aux atomes de carbone qui les portent

H(4)—C(4)	1,20 (8) Å	H(612)—C(61)	1,17 (5) Å
H(5)—C(5)	1,12 (8)	H(621)—C(62)	0,98 (6)
H(71)—C(7)	0,96 (8)	H(622)—C(62)	1,13 (5)
H(72)—C(7)	1,20	H(623)—C(62)	1,07 (6)
H(611)—C(61)	0,97 (8)		

### Structure et réactivité

Dans un composé tel que le bromure de triméthyl-2,3,4 thiazolium ( $BTMT$ ) (Pèpe & Pierrot, 1972) on peut admettre que la position du *N*-méthyle nous donne approximativement l'orientation de l'orbitale contenant le doublet libre de l'atome d'azote avant la réaction de quaternisation, du fait de la symétrie des interactions stériques à ce niveau de la molécule.

Par ailleurs, on peut admettre que la position des substituants en fin de réaction est proche de celle qu'ils ont dans l'état de transition. Nous voyons sur le Tableau 7, où nous avons porté les angles extérieurs au cycle thiazolium dans les deux sels étudiés, ainsi que ceux du composé précédemment cité  $BTMT$ , que les angles C(5)—C(4)—C(7) dans  $BTB_4T$  et S—C(2)—C(6) dans  $BTB_2T$  subissent une variation angulaire identique d'environ 7° par rapport aux valeurs qu'ils ont

dans  $BTMT$ , en revanche la liaison N—méthyle est considérablement déformée dans  $BTB_4T$ , en effet l'angle C(4)—N—C(6) passe de 119 (2) à 128,1 (2)°; alors qu'elle est peu affectée dans  $BTB_2T$  où ce même angle vaut 118,5 (4)°.

Tableau 7. Valeurs des angles externes au cycle thiazolium, très sensibles à la nature et à la position des substituants

	$BTMT^*$	$BTB_2T$	$BTB_4T^\dagger$
C(2)—N—C(6)	124 (2)	127,5 (3)	117,8 (1)
C(4)—N—C(6)	119 (2)	118,5 (4)	128,1 (2)
C(5)—C(4)—C(7)	133 (2)		125,6 (1)
S—C(2)—C(6)	125 (2)	118,8 (2)	

\* Pèpe & Pierrot (1972). † Pèpe & Reboul (1976).

Etant donné qu'une réaction se fait d'autant mieux que le recouvrement des orbitales des réactifs est plus important dans l'état de transition, un même substituant présentera un effet stérique plus important lorsqu'il est en position 4 que lorsqu'il est en position 2, sur le cycle thiazolique, au niveau de la réactivité de l'atome d'azote. Cela permet de comprendre la différence de réactivité du thiazole lorsqu'il est substitué en 2 ou en 4 par le même groupement (Gallo *et al.*, 1976). En effet, le *tert*-butyl-2 thiazole a une cinétique de quaternisation deux fois plus grande que celle du *tert*-butyl-4 thiazole.

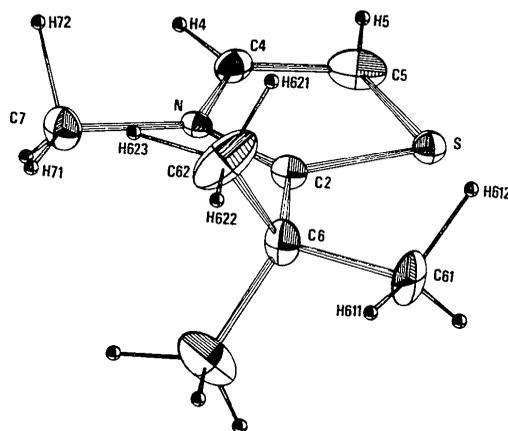


Fig. 4. Conformation moléculaire tracée par *ORTEP* (Johnson, 1965), les ellipsoïdes ayant une probabilité de 50 %, exceptés ceux des atomes d'hydrogène.

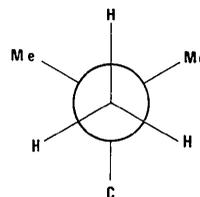


Fig. 5. Projection de Newman indiquant la conformation décalée des atomes d'hydrogène des trois méthyles du groupement *tert*-butyle.

Nous remercions M. M. Pierrot pour l'aide qu'il nous a apportée dans la réalisation de ce travail.

### Références

- ALLINGER, N. L., HIRSCH, J. A., MILLER, M. A., TYMINSKI, I. J. & VAN CATLEDGE, F. A. (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 1199–1210.
- BABADJAMIAN, A. & METZGER, J. (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 4878–4881.
- GALLO, R., PÈPE, G. & REBOUL, J. P. (1976). *Tetrahedron*, à paraître.
- HARDY, A. D. & AHMED, F. R. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1674–1677.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- KRAUT, J. & REED, H. J. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 747–757.
- MCDONALD, W. S. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2504–2505.
- NAKANISHI, H. & YAMAMOTO, O. (1973). *Tetrahedron Lett.* **10**, 727–730.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3<sup>e</sup> ed., p. 187. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PÈPE, G. & PIERROT, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2118–2123.
- PÈPE, G. & PIERROT, M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1317–1320.
- PÈPE, G. & REBOUL, J. P. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2631–2633.
- POWER, L., PLETCHER, J. & SAX, M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 143–148.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151–152.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 2639

## Trimethylammonium Manganese(II) Chloride Dihydrate

BY R. E. CAPUTO AND R. D. WILLETT

*Department of Chemistry, Washington State University, Pullman, WA 99163, U.S.A.*

AND JAMES A. MUIR

*Department of Physics, University of Puerto Rico, Rio Piedras, PR 00931, U.S.A.*

(Received 2 December 1975; accepted 31 March 1976)

$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = 257.45$ , orthorhombic,  $Pnma$ ,  $a = 16.779$  (3),  $b = 7.434$  (1),  $c = 8.227$  (1) Å,  $V = 1026.2$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_o = 1.67$  (1) (by flotation in a mixture of  $\text{CCl}_4$  and  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ),  $\rho_c = 1.666$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ , Mo  $K\alpha_1$  radiation,  $\lambda = 0.70926$  Å,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 19.13$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 516$ , final  $R = 0.051$  (all reflections) for the Caputo and Willett data set and 0.029 (observed reflections) for the Muir data set. The structure is comprised of infinite chains of edge-sharing  $\text{MnCl}_4(\text{OH}_2)_2$  octahedra separated by the trimethylammonium ions and discrete Cl ions. It is, in fact, identical with that of the analogous Co compound with minor modifications produced by the difference in ionic radii of the two metal ions.

### Introduction

Single crystals of  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  were prepared by evaporating an aqueous solution containing equimolar amounts of  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{Cl}$  and  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Pink crystals form as prisms extended along **b**, bounded principally by {201}, {100}, {210}, and {320}. Preliminary analysis of crystals mounted on a GE Single Crystal Orienter and by Weissenberg photographs showed systematically absent reflections in the  $0kl$  zone when  $k+l=2n+1$  and in the  $hkl$  zone when  $h=2n+1$ , indicating space groups  $Pnma$  or  $Pna2_1$ . The centrosymmetric  $Pnma$  was shown by subsequent analysis to be correct. Elemental analyses of 5.68 N, 13.99 C, and 5.57% H were obtained for the compound. The theoretical composition includes 5.44 N, 13.99 C, and 5.49% H.

Two data sets were collected and refined simultaneously and independently of each other. Both data sets

were of extremely high quality. However, since the Muir data set was more extensive than the Caputo and Willett data set and gave a superior refinement (although based on a set of 'observed' reflections rather than a complete data set), the results of the Muir refinement are reported.

The Caputo and Willett data set was collected from a crystal  $0.23 \times 0.19 \times 0.28$  mm on an automated Picker four-circle diffractometer using Zr-filtered Mo  $K\alpha$  radiation. The computer programs used for centering and data collection were those written for the Oak Ridge computer-controlled X-ray diffractometer, after which the automation system had been patterned. A least-squares analysis of the reciprocal-lattice coordinates of 12 accurately centered reflections was used to obtain the lattice parameters and to provide an orientation matrix for use in data collection (Busing, Ellison, Levy, King & Roseberry, 1968). A  $\theta$ - $2\theta$  scan was employed during data collection with a scan width