

Diméthylamino-4 Ethyl-5 Phényl-5 Thiazolinethione-2 et Diméthylamino-4 Méthyl-5 Vinyl-5 Thiazolinethione-2

PAR G. GERMAIN, J. P. DECLERCQ, R. TOUILLAUX ET M. VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, 1 place L. Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

ET M. HENRIET

Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse, Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, 1 place L. Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 23 avril 1979, accepté le 1 août 1979)

Abstract. Compound (I): $C_{13}H_{16}N_2S_2$, monoclinic, Cc , $a = 8.115$ (4), $b = 12.455$ (6), $c = 14.110$ (5) Å, $\beta = 102.34$ (3)°, $V = 1391.9$ (10) Å³, $M_r = 264.41$, $Z = 4$, $D_x = 1.26$ Mg m⁻³. Compound (II): $C_8H_{12}N_2S_2$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 15.228$ (16), $b = 7.247$ (5), $c = 9.125$ (6) Å, $\beta = 92.49$ (7)°, $V = 1006.0$ (14) Å³, $M_r = 200.33$, $Z = 4$, $D_x = 1.32$ Mg m⁻³. Both heterocycles exhibit small deviations from planarity and take twisted conformations.

Introduction. Les molécules dont la structure est décrite dans le présent article sont les dérivés éthyl-5 phényl-5(I) et méthyl-5 vinyl-5(II) de la diméthylamino-4 thiazolinethione-2. Ces composés proviennent du Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse de l'Université de Louvain (Professeur L. Ghosez) où ils ont été obtenus par addition de disulfure de carbone aux dérivés éthyl-3 phényl-3 et méthyl-3 vinyl-3 de la diméthylamino-2 azirine-1 (Schaumann, Grabley, Seidel & Kausch, 1977; Ghosez & Henriet, 1979).

Les cristaux du composé (I) étaient d'une qualité telle qu'une bonne précision a pu être obtenue sur les paramètres moléculaires. Dans le cas du composé (II), des cristaux de médiocre qualité ont fourni des résultats nettement moins précis mais dont nous pensons néanmoins que la publication se justifie. Ils indiquent en effet de manière irréfutable le mode d'ouverture du cycle azirine sous l'action du disulfure de carbone et montrent que la présence d'un groupe vinyle sur le carbone 3 engendre une ouverture 1,3.

Les spectres de diffraction ont été relevés sur un diffractomètre Syntex $P2_1$ équipé d'un monochromateur au graphite et produisant une radiation incidente $Mo K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 0,71069$ Å. Pour le composé (I), l'exploration du réseau réciproque s'est faite jusqu'à une valeur de $2\theta_{max} = 47^\circ$ et 990

parmi les 1030 réflexions mesurées ont été retenues. Pour le composé (II), les intensités de 943 réflexions ont été mesurées jusqu'à une valeur de $2\theta_{max} = 40^\circ$; toutefois, 252 seulement d'entre elles peuvent être considérées comme observées si on rejette les réflexions dont les intensités sont inférieures à 2,5 fois l'écart-type de la mesure.

Les structures (I) et (II) ont été respectivement résolues par application des programmes *MULTAN 78* (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978) et *MULTAN 77* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). Dans le cas du composé (I), une valeur de $R = 0,028$ a pu être obtenue à la fin de l'affinement par application du programme *SHELX 76* (Sheldrick, 1976), affinement dans lequel les positions de tous les atomes d'hydrogène ont été introduites après avoir été trouvées sur une série de Fourier-différence. La structure du composé (II) a, quant à elle, été affinée jusqu'à une valeur de $R = 0,119$ au moyen du programme *XRAY 72* (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972).*

Les paramètres atomiques finals des composés (I) et (II) sont ceux des Tableaux 1 et 2 où les atomes sont numérotés comme il est indiqué aux Figs. 1 et 2. Les Tableaux 3, 4 et 5 donnent les longueurs de liaison, angles de valence et angles de torsion homologues dans les deux molécules.

Discussion. Pour le composé (I) dont les coordonnées atomiques sont déterminées avec précision, toutes les

* 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 34658: 13 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.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$, pour H $\times 10^3$) du composé (I)

B pour les atomes H = 3,9 Å².

	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
S(1)	5356 (0)	1852 (1)	7451 (0)	4,4
C(2)	3661 (4)	1020 (3)	7523 (3)	5,1
N(3)	2142 (4)	1410 (2)	7085 (2)	3,5
C(4)	2237 (4)	2390 (3)	6708 (3)	3,1
C(5)	3961 (4)	2940 (3)	6865 (3)	2,9
S(6)	3972 (2)	-154 (1)	8092 (1)	3,4
N(7)	826 (4)	2855 (3)	6250 (2)	4,7
C(8)	-796 (5)	2334 (5)	6203 (4)	4,5
C(9)	720 (6)	3908 (4)	5782 (4)	3,3
C(10)	4029 (6)	3871 (4)	7606 (4)	4,3
C(11)	3462 (7)	3566 (5)	8524 (4)	5,7
C(12)	4495 (4)	3238 (3)	5928 (3)	3,1
C(13)	5415 (5)	4161 (3)	5854 (3)	3,5
C(14)	5918 (5)	4399 (4)	5005 (3)	4,1
C(15)	5520 (6)	3722 (4)	4214 (3)	4,4
C(16)	4598 (6)	2813 (4)	4279 (3)	4,6
C(17)	4099 (5)	2567 (3)	5129 (3)	4,1
H(C8)	-93 (5)	207 (3)	672 (4)	
H'(C8)	-123 (6)	201 (4)	573 (3)	
H''(C8)	-162 (5)	282 (4)	642 (3)	
H(C9)	35 (6)	446 (4)	615 (3)	
H'(C9)	176 (5)	416 (3)	576 (3)	
H''(C9)	23 (5)	380 (3)	519 (3)	
H(C10)	341 (5)	450 (4)	730 (3)	
H'(C10)	512 (6)	408 (3)	781 (3)	
H(C11)	254 (6)	332 (3)	842 (3)	
H'(C11)	327 (5)	417 (3)	885 (3)	
H''(C11)	385 (5)	287 (3)	902 (3)	
H(C13)	578 (5)	454 (3)	634 (3)	
H(C14)	658 (5)	513 (3)	495 (3)	
H(C15)	581 (5)	389 (4)	367 (3)	
H(C16)	441 (5)	236 (4)	379 (3)	
H(C17)	346 (5)	196 (4)	515 (3)	

Tableau 2. Coordonnées atomiques ($\times 10^3$) du composé (II)

	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
S(1)	921 (1)	333 (3)	241 (2)	3,8
C(2)	831 (3)	312 (10)	340 (5)	2,9
N(3)	751 (2)	324 (8)	273 (3)	2,1
C(4)	763 (3)	332 (10)	128 (5)	3,5
C(5)	849 (3)	315 (9)	71 (4)	1,7
S(6)	845 (1)	323 (3)	532 (2)	4,1
N(7)	689 (2)	311 (8)	35 (4)	3,5
C(8)	598 (3)	354 (10)	105 (6)	4,1
C(9)	692 (4)	320 (10)	-129 (6)	4,5
C(10)	866 (3)	508 (9)	-18 (5)	3,4
C(11)	876 (4)	156 (10)	-8 (6)	5,7
C(12)	933 (3)	143 (10)	-127 (6)	4,5

longueurs de liaison apparaissent comme normales. De plus, la similitude de longueur pour les trois liaisons C(2)–N(3), N(3)–C(4), C(4)–N(7) constitue l'indice d'un phénomène de conjugaison au niveau de la chaîne S(6)–C(2)–N(3)–C(4)–N(7). Le caractère *sp*² de l'atome d'azote N(7) est confirmé par la planéité du

Tableau 3. Distances interatomiques (Å)

	(I)	(II)
S(1)–C(2)	1,742 (4)	1,68 (5)
S(1)–C(5)	1,844 (4)	1,86 (4)
C(2)–N(3)	1,346 (5)	1,34 (5)
C(2)–S(6)	1,662 (4)	1,75 (5)
N(3)–C(4)	1,340 (5)	1,34 (5)
C(4)–C(5)	1,531 (5)	1,45 (6)
C(4)–N(7)	1,322 (4)	1,39 (6)
N(7)–C(8)	1,456 (5)	1,58 (6)
N(7)–C(9)	1,462 (5)	1,51 (7)

Tableau 4. Angles de valence (°)

	(I)	(II)
S(1)–C(2)–N(3)	114,6 (3)	119 (4)
S(1)–C(2)–S(6)	120,7 (2)	118 (3)
C(2)–N(3)–C(4)	112,7 (3)	107 (5)
N(3)–C(4)–C(5)	118,6 (3)	121 (5)
N(3)–C(4)–N(7)	118,4 (3)	117 (5)
C(4)–C(5)–S(1)	101,0 (2)	102 (4)
C(4)–N(7)–C(8)	120,4 (3)	116 (5)
C(4)–N(7)–C(9)	125,1 (3)	123 (5)
C(5)–S(1)–C(2)	92,6 (2)	89 (3)
S(6)–C(2)–N(3)	124,7 (3)	121 (4)
C(8)–N(7)–C(9)	114,4 (3)	117 (4)

Tableau 5. Angles de torsion (°) arrondis au degré

$\sigma(\text{I}) < 1^\circ$, $\sigma(\text{II}) \approx 5^\circ$.

	(I)	(II)
S(1)–C(2)–N(3)–C(4)	-2	6
S(1)–C(5)–C(4)–N(3)	7	-11
C(2)–S(1)–C(5)–C(4)	-6	11
C(2)–N(3)–C(4)–C(5)	-3	4
C(2)–N(3)–C(4)–N(7)	180	168
N(3)–C(2)–S(1)–C(5)	5	-11
N(3)–C(4)–N(7)–C(8)	3	22
N(3)–C(4)–N(7)–C(9)	-179	179
C(5)–C(4)–N(7)–C(8)	-174	-173
C(5)–C(4)–N(7)–C(9)	4	-17
S(6)–C(2)–S(1)–C(5)	-175	-178
S(6)–C(2)–N(3)–C(4)	178	173

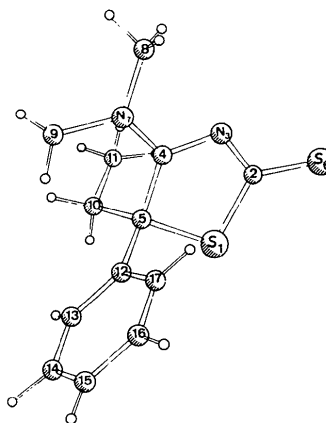


Fig. 1. Numérotation des atomes de la molécule de diméthyl-amino-4-éthyl-5-thiazolinéthione-2.

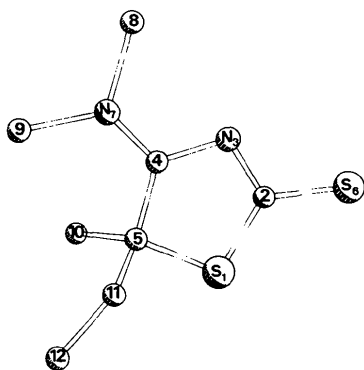


Fig. 2. Numérotation des atomes de la molécule de diméthylamino-4 méthyl-5 thiazolinethione-2.

groupement diméthylamino; les angles de torsion N(3)—C(4)—N(7)—C(8) et N(3)—C(4)—N(7)—C(9) sont en effet proches de 0° et 180° et, de plus, la somme des angles de valence autour de N(7) est égale à 359,9°.

Le cycle de la thiazoline adopte une conformation croisée: un axe binaire approximatif passe par N(3) et le milieu de la liaison S(1)—C(5). L'angle de torsion C(2)—S(1)—C(5)—C(4) n'est que de 6°; les atomes S(1) et C(5) ne s'écartent que relativement peu du plan formé par C(2), N(3) et C(4).

Le composé (II) semble adopter une conformation croisée du même type.

JPD et MH marquent leur gratitude respectivement au Fonds National (Belge) de la Recherche Scientifique et à l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture pour les mandats et bourses dont ils ont bénéficié. Le diffractomètre a été acquis grâce à une subvention du Fonds de la Recherche Fondamentale Collective.

Références

- GHOSEZ, L. & HENRIET, M. (1979). Résultats non publiés.
 MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN 78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
 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.
 SCHAUMANN, E., GRABLEY, S., SEIDEL, K. D. & KAUSCH, E. (1977). *Tetrahedron Lett.* **16**, 1351–1354.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 3070–3072

[*p*-(Diméthylamino-2 éthoxy)phényl]-1 *trans*-Diphényl-1,2 Butène-1 (Tamoxifène) (ICI-46474)

PAR G. PRECIGOUX, C. COURSEILLE, S. GEOFFRE AND M. HOSPITAL

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 33405 Talence, France

(Reçu le 8 juin 1979, accepté le 1 août 1979)

Abstract. C₂₆H₂₉NO, monoclinic, *C2/c*, *a* = 41.630 (9), *b* = 5.747 (3), *c* = 30.679 (9) Å, β = 142.9 (1)°, *Z* = 8, *d*_x = 1.11 Mg m⁻³; *R* = 0.057 for 3944 reflections measured on a Siemens diffractometer using Cu *K*α radiation. The structure was solved by direct methods. The conformation of the molecule is similar to the observed conformations of other triphenylethylene derivatives.

Introduction. De nombreux dérivés du triphényléthylène présentent à la fois des propriétés oestrogènes

et anti-oestrogènes (Terenius, 1971). C'est le cas du dérivé *cis* du tamoxifène décrit par Kilbourn & Owston (1970). Le dérivé *trans* (Fig. 1) ne présente chez certaines espèces animales, que des propriétés anti-oestrogènes (Sutherland, Mester & Baulieu, 1977).

Le tamoxifène cristallise par lente évaporation d'une solution dans le méthanol. Les cristaux ont l'apparence d'aiguilles de section rectangulaire. Le fragment utilisé pour les mesures avait des dimensions voisines de 0,5 × 0,2 × 0,1 mm.

Les paramètres de la maille cristalline ont été affinés