

- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- REBOUL, J. P. & CRISTAU, B. (1978). *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **75**, (11-12), 1110-1118.
- REBOUL, J. P., CRISTAU, B., ESTIENNE, J. & ASTIER, J. P. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2108-2112.
- REBOUL, J. P., CRISTAU, B. & PÈPE, G. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 394-398.
- REBOUL, J. P., CRISTAU, B. & PÈPE, G. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1489-1495.
- REBOUL, J. P., CRISTAU, B., SOYFER, J. C. & ASTIER, J. P. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1844-1848.
- REBOUL, J. P., CRISTAU, B., SOYFER, J. C. & ESTIENNE, J. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2683-2688.
- REBOUL, J. P., SOYFER, J. C., CRISTAU, B., CARANONI, C. & PÈPE, G. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2633-2638.
- SHELDRICK, G. M. (1976) *SHELX*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.
- TOKUMA, A. Y., NOJIMA, H. & MORIMOTO, Y. (1968). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 2665-2670.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 603-605

Dihydro-2,3 Méthyl-5 [1,3-Thiazolo] [3,2-*a*]pyridinetétracarboxylate-6,7,8,8a de Tétraméthyle, C₁₆H₁₉NO₈S

PAR Y. ODDON

Laboratoire de Chimie Bioorganique, Faculté des Sciences, 33 rue Louis Pasteur, 84000 Avignon, France

J. P. REBOUL

Laboratoire de Chimie Thérapeutique, Faculté de Pharmacie, Université d'Aix-Marseille II, 27 boulevard Jean-Moulin, 13385 Marseille CEDEX 5, France

ET C. ROCHEVILLE-DIVORNE, J. L. LARICE ET J. P. ROGGERO

Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences, 33 rue Louis Pasteur, 84000 Avignon, France

(Reçu le 16 septembre 1982, accepté le 4 janvier 1983)

Abstract. $M_r = 385$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 10.748$ (2), $b = 15.352$ (2), $c = 11.277$ (3) Å, $\beta = 105.70$ (2)°, $V = 1791.3$ (5) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.43$, $D_m = 1.39$ (5) Mg m⁻³, $F(000) = 808$, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.54178$ Å, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 1.93$ mm⁻¹, $T = 293$ K, final $R = 0.043$ for 2034 reflections. NMR data and conformational parameters are compared to those of related compounds.

Introduction. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'études physicochimiques des composés issus d'une réaction de cycloaddition entre des Δ^2 -thiazolines et des esters acétyléniques (Divorne & Roggero, 1969; Divorne, Joly & Roggero, 1970). Le présent mémoire est consacré à la détermination de la structure du composé (1) (Fig. 1). Il comporte l'exposé des résultats spectroscopiques en RMN du ¹³C et radiocristallographiques ainsi qu'une discussion permettant de la comparer à des composés chimiquement apparentés (2): méthyl-5 [1,3-thiazolo][3,2-*a*]pyridinetétracarboxylate-6,7,8,8a de tétraméthyle et (3): diméthyl-3,8a [1,3-thiazolo] [3,2-*a*]pyridinetétracarboxylate-5,6,7,8 de tétraméthyle.

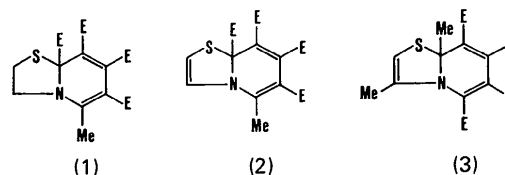


Fig. 1. Formules du composé (1) et des deux molécules voisines (2) et (3) ($E = \text{CO}_2\text{Me}$).

Partie expérimentale. Préparation déjà décrite (Roggero & Divorne, 1969). Recristallisation dans méthanol aqueux 50/50; aiguilles jaunes foncées $3 \times 0,5 \times 0,5$ mm; fusion 457 K, cristal taillé en forme de sphère de 0,18 mm; paramètres cristallins affinés sur Nonius CAD-4 à l'aide de 25 réflexions indépendantes, radiation Cu $K\alpha$, monochromateur de graphite; 3975 réflexions avec $\theta < 73^\circ$ enregistrées à température ambiante, 2034 réflexions indépendantes avec $I > 3\sigma(I)$, correction de Lp, absorption ignorée; méthodes directes (SHELX, Sheldrick, 1976); facteurs de structure normalisés $E > 1,2$ retenus pour la détermination

de phase. Facteurs de diffusion (Cromer & Mann, 1968) pour atomes S, N et C et valeurs données par Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour H, atomes affectés de facteurs de températures anisotropes: S, N et C, isotopes: H (par Fourier différence); $R_{\text{final}} = 0,043$, $w = 1$. * Spectres de RMN ¹³C enregistrés sur appareil Bruker WP 80 en FT. Solution dans CDCl₃, référence interne Me₄Si.

Discussion. Les paramètres atomiques sont données dans le Tableau 1.

Déplacements chimiques observés en RMN ¹³C. Tous les signaux présents ont été attribués et sont groupés dans le Tableau 2 où ils sont comparés à ceux obtenus par Abbott, Acheson, Eisner, Watkin & Carruthers (1976) pour les composés (2) et (3).

La comparaison des glissements chimiques des carbones C(5) et C(8a), c'est à dire des atomes au niveau desquels la différenciation des structures (2) et (3) s'établit, montre clairement que notre molécule s'apparente fortement au composé (2). Ceci est en outre confirmé par le glissement chimique (p.p.m.) de l'unique groupement méthyle de notre composé (19,9) qui est très voisin de celui de (2) (18,7 p.p.m.) et assez différent de celui du méthyle angulaire de (3) (25,4 p.p.m.).

Géométrie moléculaire. Elle confirme l'hypothèse structurale basée sur les déplacements chimiques en RMN¹³C par comparaison avec des molécules apparentées déjà étudiées.

La conformation moléculaire du composé (1) est représentée sur la Fig. 2. Mise à part la liaison C(2)—C(3) qui est une liaison simple dans le composé (1) alors qu'il s'agit d'une liaison double dans le composé (2); ces deux produits sont analogues. Les distances et angles interatomiques sont regroupés dans le Tableau 3. Ils sont en bon accord avec ceux donnés par Abbott *et al.* (1976).

L'angle de sommet S(1) a une valeur de 90,0 (2)°; il est identique à ceux observés pour les composés (2) [90,1 (9)°] et (3) [90,9 (7)°].

La valeur moyenne des angles intracycliques de sommet C concordant avec l'état d'hybridation *sp*² des atomes de carbone est de 118,7°. L'observation des quatre groupements méthoxycarbone donne les valeurs moyennes suivantes: la liaison C=O vaut 1,194 Å, la liaison C—O est de 1,331 Å et l'angle O=C—O a une valeur de 123,5°.

Les atomes de carbone correspondant à l'hybridation *sp*² sont respectivement contenus dans des plans A, B,

C, D. Ces plans sont approximativement perpendiculaires entre eux.

Tableau 1. *Coordonnées relatives (× 10⁴) et facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes non hydrogène du composé (1)*

$$B_{\text{éq}} = \frac{8\pi^2}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* \cdot a_j^* \cdot a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B _{éq} (Å ²)
S(1)	1829 (1)	608 (1)	-603 (1)	3,63 (7)
C(2)	2317 (7)	-501 (4)	-333 (6)	4,2 (3)
C(3)	1803 (7)	-815 (4)	709 (6)	3,9 (3)
N(4)	1833 (4)	-64 (3)	1536 (4)	2,8 (2)
C(5)	1633 (5)	-132 (3)	2642 (5)	2,8 (2)
C(6)	1451 (5)	620 (3)	3265 (4)	2,8 (2)
C(7)	1130 (4)	1404 (3)	2575 (4)	2,5 (2)
C(8)	1345 (5)	1490 (3)	1437 (4)	2,5 (2)
C(8a)	2135 (5)	780 (3)	1064 (4)	2,6 (2)
C(9)	1418 (7)	-1029 (4)	3059 (6)	4,1 (3)
C(10)	1402 (5)	599 (4)	4552 (5)	3,3 (2)
O(11)	729 (5)	1046 (3)	5000 (5)	5,0 (2)
O(12)	2260 (4)	32 (3)	5233 (3)	4,2 (2)
C(13)	2225 (9)	-72 (7)	6492 (6)	5,5 (4)
C(14)	526 (5)	2127 (3)	3122 (5)	2,8 (2)
O(15)	-745 (4)	2076 (3)	2774 (4)	3,7 (2)
O(16)	1129 (4)	2662 (3)	3797 (4)	4,3 (2)
C(17)	-1428 (9)	2755 (7)	3237 (10)	6,3 (5)
C(18)	949 (5)	2232 (3)	599 (5)	3,0 (2)
O(19)	1091 (5)	2283 (3)	-408 (4)	5,0 (2)
O(20)	422 (5)	2877 (3)	1091 (4)	5,5 (2)
C(21)	-72 (11)	3609 (6)	311 (10)	7,2 (5)
C(22)	3601 (5)	943 (4)	1562 (5)	3,1 (2)
O(23)	3889 (4)	1765 (2)	1393 (4)	3,7 (2)
O(24)	4364 (4)	388 (3)	2009 (5)	5,2 (3)
C(25)	5241 (6)	1986 (5)	1665 (8)	4,4 (3)

Tableau 2. *Déplacements chimiques (p.p.m.) en RMN¹³C*

	(1) (CDCl ₃)	(2) [CD ₃ NO ₂ , (CD ₃) ₂ SO]	(3) (CD ₃ NO ₂)
C=O	{ 171,2 168,1 165,5 163,9	{ 170,5 168,1 166,8	{ 168,3 165,8 168,3 165,0
C—CO ₂ CH ₃	{ 140,5 197,2 101,0	{ 138,2 196,5 103,0	{ 132,8 113,3 103,5
O—CH ₃	{ 53,4 53,2 52,3 52,0	{ 54,2 53,1 52,8	{ 54,1 53,1 52,7 52,7
C(2)	27,8	111,4	108,7
C(3)	51,2	133,5	124,6
C(5)	158,5	154,5	144,4
C(8a)	72,3	73,7	77
CH ₃ —C(3)	—	—	15,1
CH ₃ —C(5)	19,9	18,7	—
CH ₃ —C(8a)	—	—	25,4

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des paramètres des atomes d'hydrogène et des distances intra- et intermoléculaires, et une vue stéréoscopique montrant l'empilement du composé (1) ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38316: 22 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 3. Distances (Å) et angles (°) interatomiques

S(1)—C(2)	1,783 (5)	O(12)—C(13)	1,439 (6)
S(1)—C(8a)	1,838 (4)	C(7)—C(14)	1,500 (5)
C(2)—C(3)	1,506 (6)	C(14)—O(15)	1,187 (4)
C(3)—N(4)	1,478 (5)	C(14)—O(16)	1,318 (4)
N(4)—C(5)	1,326 (5)	O(16)—C(17)	1,451 (6)
C(8a)—N(4)	1,470 (5)	C(8)—C(18)	1,468 (5)
C(5)—C(6)	1,392 (5)	C(18)—O(19)	1,188 (5)
C(6)—C(7)	1,425 (5)	C(18)—O(20)	1,333 (5)
C(7)—C(8)	1,370 (5)	O(20)—C(21)	1,439 (6)
C(8)—C(8a)	1,510 (5)	C(8a)—C(22)	1,543 (5)
C(5)—C(9)	1,492 (6)	C(22)—O(23)	1,196 (5)
C(6)—C(10)	1,467 (5)	C(22)—O(24)	1,325 (5)
C(10)—O(11)	1,203 (5)	O(24)—C(25)	1,442 (5)
C(10)—O(12)	1,346 (5)		
C(2)—S(1)—C(8a)	90,0 (2)	C(7)—C(8)—C(8a)	116,2 (3)
S(1)—C(2)—C(3)	106,6 (3)	C(7)—C(8)—C(18)	125,8 (3)
C(2)—C(3)—N(4)	107,1 (4)	C(8a)—C(8)—C(18)	117,9 (3)
C(3)—N(4)—C(5)	123,4 (4)	S(1)—C(8a)—N(4)	104,4 (2)
C(3)—N(4)—C(8a)	115,3 (3)	S(1)—C(8a)—C(8)	115,5 (3)
C(5)—N(4)—C(8a)	121,2 (3)	N(4)—C(8a)—C(8)	109,9 (3)
N(4)—C(5)—C(6)	119,3 (3)	S(1)—C(8a)—C(22)	106,1 (2)
N(4)—C(5)—C(9)	116,5 (4)	N(4)—C(8a)—C(22)	108,4 (3)
C(6)—C(5)—C(9)	123,5 (4)	C(8)—C(8a)—C(22)	112,1 (3)
C(5)—C(6)—C(7)	118,2 (3)	C(6)—C(10)—O(12)	112,1 (4)
C(5)—C(6)—C(10)	121,9 (4)	O(11)—C(10)—O(12)	121,7 (4)
C(7)—C(6)—C(10)	119,4 (4)	C(10)—O(12)—C(13)	116,0 (4)
C(6)—C(7)—C(8)	121,0 (3)	C(7)—C(14)—O(15)	123,6 (4)
C(6)—C(7)—C(14)	117,9 (3)	C(7)—C(14)—O(16)	111,3 (5)
C(8)—C(7)—C(14)	121,1 (3)	O(15)—C(14)—O(16)	125,0 (4)
C(8)—C(18)—O(19)	125,2 (4)	C(14)—O(16)—C(17)	115,8 (4)
C(8)—C(18)—O(20)	112,9 (3)	C(8a)—C(22)—O(23)	123,6 (4)
O(19)—C(18)—O(20)	121,9 (4)	C(8a)—C(22)—O(24)	111,0 (3)
C(18)—O(20)—C(21)	117,0 (4)	O(23)—C(22)—O(24)	125,4 (4)
		C(22)—O(24)—C(25)	117,1 (4)

L'existence d'un plan de symétrie dans le groupe $P2_1/n$ permet la présence de deux énantiomères dans le cristal.

En conclusion, l'étude par rayons X du composé (1) a permis de confirmer l'hypothèse de structure basée sur l'étude des déplacements chimiques observés en RMN ^{13}C , d'établir sans ambiguïté sa structure et de préciser la conformation des cycles.

Nous tenons à remercier M. S. Lecoq du Centre de Diffractométrie Automatique (Université de Lyon I,

Acta Cryst. (1983). C39, 605–607

3,4,4a,5-Tetrahydro-[1,2,4]triazino[6,1-c][1,4]benzoxazine, $C_{10}H_{11}N_3O$

BY EMANUELE ORTOLEVA, TULLIO PILATI AND MASSIMO SIMONETTA

Dipartimento di Chimica-Fisica ed Elettrochimica e Centro del CNR, Università, Via Golgi 19, 20133 Milano, Italy

(Received 22 November 1982; accepted 4 January 1983)

Abstract. $M_r = 189.2$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 6.909(1)$, $b = 15.149(2)$, $c = 9.430(2)$ Å, $\beta = 109.17(1)^\circ$, $V = 932.3(4)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.348$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, graphite mon-

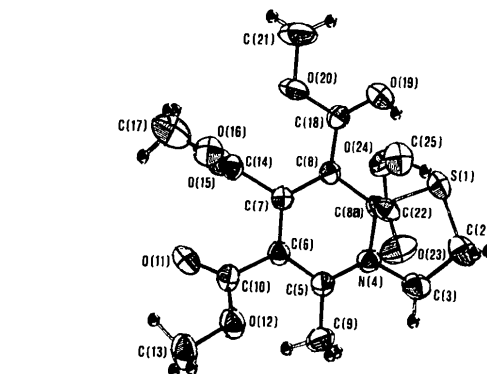


Fig. 2. Géométrie moléculaire du composé (1) obtenue à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965). Les ellipsoïdes de vibration des atomes non hydrogène ont une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des sphères de rayon arbitraire. Afin d'avoir des éléments de comparaison avec les composés (2) et (3) nous avons gardé la même numérotation des atomes.

France) pour l'assistance technique qu'il nous a apportée lors de l'enregistrement des intensités diffractées.

Références

- ABBOTT, P. J., ACHESON, R. M., EISNER, J., WATKIN, D. J. & CARRUTHERS, J. R. (1976). *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1, pp. 1269–1278.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* A24, 321–324.
- DIVORNE, C., JOLY, P. & ROGGERO, J. (1970). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, 271, 763–765.
- DIVORNE, C. & ROGGERO, J., (1969). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, 269, 615–617.
- JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- ROGGERO, J. & DIVORNE, C. (1969). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, 268, 870–873.
- SHELDRICK, G. M. (1976). SHELX. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.

ochromator, $\mu = 0.09$ mm⁻¹, $F(000) = 400$, room temperature, final $R = 0.065$ for 1459 reflections. The structure proposed from spectroscopic data has been confirmed.