

Fig. 1. Vue de la structure parallèlement à l'axe *b* et numérotation des atomes. Les traits discontinus représentent les liaisons hydrogène.

## Références

- AJINOMOTO, Co. (1981). Brevet japonais, Kokai Tokkyo Koho, JP 81 99, 453. (Cl. C07C 127/15), *Chem. Abstr.* **96**, 7076v.
- B. A. FRENZ & ASSOCIATES INC. (1982). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, Tableaux 2.2B, p. 99 et 2.3.1, p. 149. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- ITO, T. & SUGAWARA, Y. (1983). *Best-plane Program*, 3e version (BP7C). The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-Shi, Saitama 351, Japon.
- IUPAC-IUB COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1970). *J. Mol. Biol.* **52**, 1-17.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M., (1982). *MULTAN11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
- MARSH, R. E. & DONOHUE, J. E. (1967). *Adv. Protein Chem.* **22**, 235-256.
- TOFFOLI, P., RODIER, N. & ASTOIN, J. (1986). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 119-123.
- WORSHAM, J. E., LEVY, H. A. & PETERSON, S. W. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 319-323.

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 947-949

## Structure de l' (Epoxy-1,2 tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexyl) Méthyl Sulfoxyde $S_S, S_S$ (ou $R_S, R_S$ )\*

PAR ANDRÉ LECLAIRE

Laboratoire de Cristallographie, Chimie et Physique des Solides, UA 251, ISMRa-Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

ET DANIEL BARILLIER ET MICHEL VAZEUX

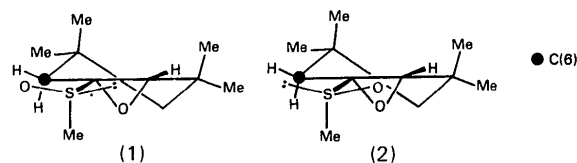
Laboratoire des Composés Thioorganiques, UA 480, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 15 mai 1986, accepté le 8 décembre 1986)

**Abstract.**  $C_{11}H_{20}O_2S$ ,  $M_r = 216.34$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 8.669$  (1),  $b = 6.196$  (2),  $c = 23.223$  (3) Å,  $\beta = 101.33$  (1)°,  $V = 1223.1$  (8) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.17$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 0.237$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 472$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.054$  for 2188 independent reflections. Simple carbon-carbon bonds in the six-membered ring are shorter near the epoxide ring. Moreover, the epoxidic and sulfinyl oxygen atoms are *anti* with respect to the sulfur-carbon bond. The crystalline structure appears to be in accord with <sup>1</sup>H NMR spectroscopic results, including aromatic

solvent-induced shifts (ASIS), indicating that the relative configurations of the molecule are identical in both the solid state and solution.

**Introduction.** Le composé (1) qui fait l'objet de ce travail a été préparé par réaction de l'ozone sur le méthylthio-1 tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexène (Barillier, Strobel, Morin & Paquer, 1982). Il a été séparé de son isomère (2)  $R_S, S_S$  (et  $S_S, R_S$ ) par chromatographie sur silice.



\* La chiralité du soufre est déterminée par la séquence suivante: oxygène, résidu epoxy-1,2 cyclohexyl, méthyl et paire d'électrons (Cahn, Ingold & Prelog, 1966). Elle est repérée par l'indice S dans notre notation et suivie par les configurations relatives des carbones du cycle époxyde.

L'étude en RMN, basée sur des effets de solvants, a donné pour le composé (1) les résultats suivants (Barillier & Vazeux, 1986): son spectre dans  $\text{CHCl}_3$ , avec le TMS (tétraméthylsilane) comme référence interne, montre un système  $AB$  pour les deux protons liés au C(6). Quand le solvant est le benzène, un système  $AB$  est encore observé mais le signal d'un des deux protons se trouve fortement déplacé vers les champs forts. Ces observations suggèrent que l'environnement chimique des protons liés au C(6) est différent. Celles-ci, alliées à d'autres résultats, nous ont permis de proposer les structures données pour les diastéréoisomères (1) et (2) (Barillier & Vazeux, 1986). Cependant, il faut être prudent dans l'interprétation des effets induits par les solvants aromatiques sur les déplacements chimiques des protons de soluté, certains auteurs ayant montré que le TMS lui-même était soumis à ce phénomène (Williams, Ronayne & Wilson, 1967; Jutila, 1981). C'est pourquoi une étude cristallographique a été entreprise pour déterminer avec certitude la structure du composé (1).

**Partie expérimentale.** Cristal transparent,  $0,35 \times 0,40 \times 1,70$  mm, allongé suivant  $[010]$ . Paramètres de maille obtenus à partir de 25 réflexions ( $10 < \theta < 30^\circ$ ) sur CAD-4 Enraf-Nonius (Mo  $K\alpha$  et monochromateur de graphite), mesures faites jusqu'à  $\theta = 42^\circ$  avec un balayage  $\omega - \frac{4}{3}\theta$  de  $(1 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$ , une ouverture de compteur  $(1 + \text{tg } \theta)$  mm et un temps de mesure tel que  $\sigma(I)/I < 0,018$ , mais limité à 60 s, 6317 réflexions uniques non nulles,  $-16 < h < 16$ ,  $0 < k < 11$ ,  $0 < l < 43$ ; absorption négligée, correction de Lp; contrôle de trois réflexions de référence toutes les 3000 s, variation inférieure à 3%. La détermination et l'affinement de la structure réalisés avec 2188 réflexions avec  $I > 3\sigma(I)$ . Le soufre, ainsi que les deux carbones et l'oxygène qui lui sont liés, ont été localisés par la déconvolution de la fonction de Patterson. Le reste des atomes localisés par la méthode de l'atome lourd. H localisés par synthèse de Fourier différence faites après l'affinement des atomes lourds. L'affinement par moindres carrés (sur  $F$ ) des  $x, y, z, \beta_{ij}$  pour les C et O et  $x, y, z, B$  pour les H avec une pondération  $w = f(\sin\theta/\lambda)$  évaluée par le programme *POND* (Leclaire, 1980, non publié) conduit aux paramètres du Tableau 1\* et aux  $R = 0,054$  et  $wR = 0,058$  avec  $S = 0,886$ ;  $\Delta\rho < 0,5 \text{ e } \text{Å}^{-3}$  sur la Fourier différence finale,  $\Delta/\sigma < 0,01$ . Facteurs de diffusion et dispersion anormale provenant de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43629: 16 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.

**Discussion.** La Fig. 1 représente une projection orthogonale de la structure selon la direction S—C(1). Les deux atomes d'oxygène de la molécule d'époxy-1,2 tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexyl) méthyl sulfoxyde  $S_5, S, S$  sont de part et d'autre de la direction S—C(1). Les méthyles liés au cyclohexyle sont à peu près symétriques par rapport à un plan passant par S, C(1) et C(4).

Le Tableau 2 montre que les liaisons S—C et S—O ont des longueurs classiques. La simple liaison entre les atomes C(1) et C(2) communs aux cycles époxyde et cyclohexyle est fortement raccourcie [ $1,479$  (3) Å]. Les deux liaisons C(1)—C(6) et C(2)—C(3) impliquant chacune un atome du cycle époxyde sont encore un peu raccourcies ( $\langle C-C \rangle_2 = 1,507$  Å)\*. Les autres liaisons C—C ont une longueur normale ( $\langle C-C \rangle_7 = 1,537$  Å). Les liaisons C—C du cyclohexyle passent progressivement d'une longueur courte à une longueur normale en fonction de leur éloignement du cycle époxyde. La moyenne des angles de valence du S s'élève à  $103,6^\circ$ ; pour C(1) et C(2), elle vaut  $107,0^\circ$ , mais ces angles varient de  $58$  à  $124^\circ$ ; pour les autres atomes, nous avons un angle moyen de  $109,4^\circ$  correspondant à des

\*  $\langle C-C \rangle_n$  représente la longueur moyenne de  $n$  liaisons C—C.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques*

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

|       | $x$          | $y$           | $z$           | $B_{eq}(\text{Å}^2)$ |
|-------|--------------|---------------|---------------|----------------------|
| S     | 0,14669 (8)  | 0,22169 (11)  | -0,01345 (2)  | 3,38 (1)             |
| O(1)  | 0,22601 (34) | 0,03532 (38)  | -0,03654 (10) | 4,63 (6)             |
| O(2)  | 0,15651 (24) | 0,41556 (27)  | 0,08952 (8)   | 3,46 (4)             |
| C(1)  | 0,23301 (24) | 0,24511 (34)  | 0,06412 (9)   | 2,73 (4)             |
| C(2)  | 0,12375 (27) | 0,19334 (36)  | 0,10374 (10)  | 2,87 (5)             |
| C(3)  | 0,18471 (32) | 0,12286 (39)  | 0,16642 (10)  | 3,21 (5)             |
| C(4)  | 0,36387 (34) | 0,15572 (44)  | 0,18374 (10)  | 3,54 (6)             |
| C(5)  | 0,46417 (31) | 0,09748 (43)  | 0,13805 (11)  | 3,41 (5)             |
| C(6)  | 0,40873 (26) | 0,23026 (43)  | 0,08199 (10)  | 3,18 (5)             |
| C(7)  | 0,10443 (41) | 0,26209 (59)  | 0,20678 (13)  | 4,55 (8)             |
| C(8)  | 0,23030 (51) | 0,46283 (57)  | -0,03694 (16) | 4,71 (9)             |
| C(9)  | 0,63624 (39) | 0,15897 (79)  | 0,16287 (16)  | 5,27 (8)             |
| C(10) | 0,45677 (57) | -0,14268 (55) | 0,12185 (20)  | 5,35 (11)            |
| C(11) | 0,13180 (47) | -0,11199 (50) | 0,17199 (14)  | 4,50 (8)             |

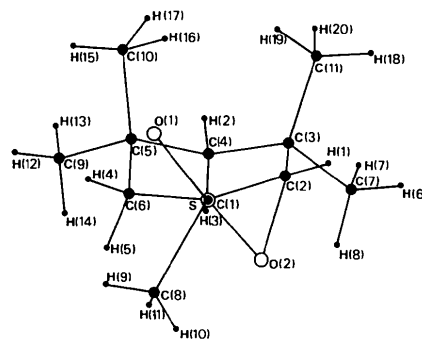


Fig. 1. Projection orthogonale de la molécule de  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$  selon la direction S—C(1).

Tableau 2. Principales distances (Å) et principaux angles (°)

|                 |           |                 |           |
|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
| S—O(1)          | 1,496 (3) | C(3)—C(7)       | 1,537 (4) |
| S—C(1)          | 1,816 (2) | C(3)—C(11)      | 1,539 (4) |
| S—C(8)          | 1,792 (4) | C(4)—C(5)       | 1,541 (4) |
| O(2)—C(1)       | 1,434 (3) | C(5)—C(6)       | 1,535 (3) |
| O(2)—C(2)       | 1,457 (3) | C(5)—C(9)       | 1,538 (4) |
| C(1)—C(2)       | 1,479 (3) | C(5)—C(10)      | 1,533 (4) |
| C(2)—C(3)       | 1,512 (3) | C(6)—C(1)       | 1,501 (3) |
| C(3)—C(4)       | 1,539 (4) |                 |           |
| S—C(1)—O(2)     | 109,5 (1) | C(4)—C(3)—C(7)  | 108,7 (2) |
| S—C(1)—C(2)     | 114,2 (1) | C(4)—C(3)—C(11) | 113,9 (2) |
| S—C(1)—C(6)     | 117,9 (1) | C(7)—C(3)—C(11) | 107,5 (2) |
| O(1)—S—C(1)     | 106,8 (1) | C(3)—C(4)—C(5)  | 117,8 (2) |
| O(1)—S—C(8)     | 107,0 (2) | C(4)—C(5)—C(6)  | 109,5 (2) |
| C(1)—S—C(8)     | 97,1 (1)  | C(4)—C(5)—C(9)  | 108,7 (2) |
| C(1)—O(2)—C(2)  | 61,6 (2)  | C(4)—C(5)—C(10) | 113,2 (3) |
| O(2)—C(2)—C(1)  | 58,5 (2)  | C(6)—C(5)—C(9)  | 107,7 (2) |
| C(2)—C(1)—O(2)  | 60,0 (2)  | C(6)—C(5)—C(10) | 108,7 (2) |
| C(1)—C(2)—C(3)  | 121,1 (2) | C(9)—C(5)—C(10) | 108,9 (3) |
| O(2)—C(2)—C(3)  | 116,4 (2) | C(5)—C(6)—C(1)  | 113,5 (2) |
| C(2)—C(3)—C(4)  | 110,9 (2) | C(6)—C(1)—O(2)  | 117,2 (2) |
| C(2)—C(3)—C(7)  | 108,1 (2) | C(6)—C(1)—C(2)  | 123,6 (1) |
| C(2)—C(3)—C(11) | 107,5 (2) |                 |           |

valeurs comprises entre 100 et 126°. L'oxygène du groupement sulfoxyde et celui du cycle époxyde sont en *anti* par rapport à la liaison S—C(1). Le groupement méthyle C(8) lié au soufre se trouvant en *cis* de l'époxyde par rapport au plan moyen du cycle cyclohexyle, le doublet libre du S est alors proche de

H(1) et l'oxygène de la fonction sulfoxyde, proche de H(4). Une telle géométrie apparaît être le résultat d'un compromis entre la minimisation d'interactions stériques et de répulsions électroniques; elle engendre, en RMN <sup>1</sup>H, un système *AB* pour les deux hydrogènes H(5) et H(4) liés au carbone C(6), ainsi qu'un blindage du proton H(1) plus important que dans l'isomère (2).

Cette étude cristallographique confirme les résultats de RMN obtenus à partir des effets induits par les solvants aromatiques sur les déplacements chimiques des protons de soluté. L'identité des résultats obtenus par ces deux méthodes indique que la conformation de la molécule est la même à l'état cristallisé qu'en solution.

#### Références

- BARILLIER, D., STROBEL, M. P., MORIN, L. & PAQUER, D. (1982). *Nouv. J. Chim.* **4**, 201–206.
- BARILLIER, D. & VAZEUX, M. (1986). *J. Org. Chem.* **51**, 2276–2285.
- CAHN, R. S., INGOLD, S. C. & PRELOG, V. (1966). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 385–415.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. p. 72. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- JUTILA, M. (1981). *Acta Chem. Scand. Ser. B*, **35**, 503–506.
- WILLIAMS, D. H., RONAYNE, J. & WILSON, R. G. (1967). *Chem. Commun.* pp. 1089–1091.

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 949–953

## Structure of a Zwitterionic Sulfonic Acid with a Dihydro-*s*-triazine Ring

BY RICCARDO DESTRO, AMBROGIO MAGHINI AND FELICITA MERATI

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

(Received 28 July 1986; accepted 9 December 1986)

**Abstract.** 3-(4-Anilino-1-phenyl-1,6-dihydro-1,3,5-triazin-2-ylthio)-1-propanesulfonic acid, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, *M<sub>r</sub>* = 404.52, monoclinic, *P*2<sub>1</sub>/*c*, *a* = 9.153 (1), *b* = 10.919 (1), *c* = 18.903 (2) Å, β = 96.35 (1)°, *V* = 1877.6 (3) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D<sub>m</sub>* = 1.428, *D<sub>x</sub>* = 1.431 Mg m<sup>-3</sup>, λ(Mo *K*α) = 0.71073 Å, μ = 0.297 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 848, room temperature, final *R* = 0.058 and *wR* = 0.037 for 3608 reflections with *I* > 0 and classed as observed [*R* = 0.038 and *wR* = 0.036 for 2811 reflections with *I* > 2σ(*I*)]. The molecule, which has a zwitterionic form, comprises a non-aromatic *s*-triazine system including a C<sub>sp<sup>3</sup></sub> atom. The geometry around both N atoms bonded to this C atom is trigonal planar; one of the two N atoms carries a phenyl substituent, the other is protonated. The heterocycle shows a severely distorted half-boat con-

formation. Extensive electron delocalization is observed over four C—N bonds of the ring, and the π system extends over the exocyclic bonds connecting the —S—(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>—SO<sub>3</sub><sup>-</sup> and the anilino fragments to the triazine ring. The crystal structure is made up of infinite ribbons extending along the crystallographic **b** axis; molecules within the ribbons are held together by hydrogen bonds involving only two of the O atoms of the sulfonate group.

**Introduction.** Faranda (1985), while analysing some additives employed in baths for bright copper electroplating, isolated a substance whose elemental composition corresponds to the chemical formula C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (found: C, 53.2; H, 5.0; N, 13.7; O, 12.4; S, 15.7%; calc.: C, 53.4; H, 5.0; N, 13.9; O, 11.9; S,