

N-Diméthylaminoéthylcarboxamido-3 Imino-2 Thiocoumarine

PAR L. BALDE ET N. RODIER*

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Rue J.-B. Clément,
92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

ET Y. ELAHMAD ET P. REYNAUD

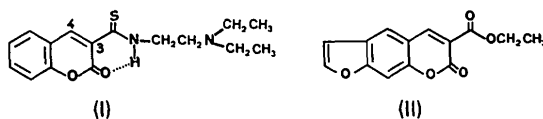
Laboratoire de Chimie Thérapeutique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Rue J.-B. Clément,
92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

(Reçu le 4 décembre 1986, accepté le 23 mars 1987)

Abstract. *N*-[2-(*N,N*-Diméthylamino)éthyl]-2-imino-2*H*-1-benzothiain-3-carboxamide, $C_{14}H_{17}N_3OS$, $M_r = 275.4$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 9.439$ (2), $b = 9.691$ (2), $c = 16.991$ (4) Å, $\beta = 110.89$ (3)°, $V = 1452.1$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.260$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 0.21$ mm⁻¹, $F(000) = 584$, $T = 295$ (1) K, $R = 0.036$ for 2041 independent reflections [$I > 3\sigma(I)$]. The thiocoumarine group is planar and the C, N and O atoms of the chain are close to its mean plane except for one C atom of a terminal methyl group. A strong intramolecular N—H...N hydrogen bond [2.656 (2) Å, 140 (2)°] forms a six-membered pseudo-ring. The molecules form layers parallel to (100) planes. In each layer, the molecules are linked into pairs by intermolecular N—H...N hydrogen bonds.

Introduction. Deux faits nous ont conduit à faire la synthèse et l'étude des coumarines (I) et des thiocoumarines. D'une part, les agents intercalants utilisés dans le traitement de divers cancers (bromure d'éthidium, daunorubicine, adriamycine, ellipticine *etc.*) possèdent des molécules planes tri-, tétra- ou pentacycliques, dont les dimensions sont comparables à celles d'une paire de bases de l'acide désoxyribonucléique (ADN) (Gazengel, 1986). D'autre part, le carbéthoxy-psoralène (II) s'intercale entre les plateaux des bases de l'ADN en additionnant la thymine sur son noyau furannique. Les molécules des coumarines (I) sont pratiquement tricycliques, grâce à une liaison hydrogène intramoléculaire, et en grande partie planes (Rodier, Uzan, Reynaud & Brion, 1984). De plus, elles sont susceptibles de réaliser des réactions d'addition sur la liaison éthylénique en 3–4. L'étude structurale de la *N*-diméthylaminoéthylcarboxamido-3 imino-2 thiocoumarine a été entreprise dans le but de vérifier la planéité et le caractère tricyclique de cette molécule. Ce composé et ses analogues sont obtenus par cyclisation des (*tert*-butylthio-2 phényl)-3 cyano-2 (*N*-dialkyl-

amino-2 éthyl) acrylamides dans l'acide phosphorique (Elahmad, 1986).



Partie expérimentale. Cristal parallélépipédique: 0,35 × 0,35 × 0,40 mm. Diffractomètre Enraf–Nonius CAD-4. Dimensions de la maille déterminées sur monocristal avec 25 réflexions telles que $6,03 \leq \theta \leq 17,02^\circ$, $0,039 \leq (\sin\theta)/\lambda \leq 0,617$ Å⁻¹; $-11 \leq h \leq 0$, $-11 \leq k \leq 0$, $-18 \leq l \leq 20$. Réflexions de contrôle des intensités: 128, 230 et 335. $\sigma(I)/I$ (contrôle): 0,0022. 2852 réflexions indépendantes mesurées, 811 réflexions inobservées [$I \leq 3\sigma(I)$]. Méthodes directes, programme *MULTAN*11/82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982). Affinement sur F , programme à matrice entière. Atomes H des CH₃: série de Fourier des différences ΔF . Autres H: positions calculées. Paramètres affinés: x , y , z de tous les atomes, β_{ij} de S, O, N et C. Correction d'extinction secondaire: $g = 3(1) \times 10^{-7}$. $wR = 0,051$, $S = 1,94$, $w = 1/\sigma^2(F)$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,35$, $|\Delta\rho|_{\text{max}} = 0,20$ (3) e Å⁻³. Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Programmes de calcul du système *SDP* (B. A. Frenz & Associates Inc., 1982). Fig. 1: programm *ORTEP* (Johnson, 1965).†

Discussion. Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau 1, les distances interatomiques et les angles des liaisons dans le Tableau 2.

† Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des paramètres des atomes d'hydrogène, des distances des atomes aux plans moyens et plans moyens et des distances intermoléculaires ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43907: 18 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.

* Auteur auquel toute correspondance doit être adressée.

La numérotation atomique utilisée est indiquée sur la Fig. 1.

Les cycles *A* et *B* sont plans aux incertitudes près. L'angle dièdre formé par leurs plans moyens *P*(*A*) et *P*(*B*) est inférieur à 1°. Il en résulte que l'ensemble des deux cycles *A* et *B* peut aussi être considéré comme plan ($\chi^2 = 248$). La liaison hydrogène N(10)—H(10)···N(16), très forte puisque longue seulement de 2,656 (2) Å, forme le pseudo-cycle C. Les distances à *P*(*AB*) des atomes C(9), N(10), H(10) et N(16) du pseudo-cycle ne dépassent pas 0,035 (2) Å. A l'exception de C(15), situé nettement en dehors du plan des cycles [1,230 (3) Å], les autres atomes de la chaîne sont aussi très proches de ce plan puisqu'ils en sont éloignés au plus de 0,137 (2) Å.

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température isotropes équivalents et écarts-type

$$B_{eq} = \frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}ab \cos \gamma + \beta_{13}ac \cos \beta + \beta_{23}bc \cos \alpha)$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq} (Å ²)
S(1)	0,72774 (6)	0,01015 (5)	0,42942 (3)	4,56 (1)
C(2)	0,8456 (2)	-0,0646 (2)	0,5251 (1)	3,75 (4)
C(3)	0,9004 (2)	-0,2066 (2)	0,52494 (9)	3,44 (4)
C(4)	0,8659 (2)	-0,2823 (2)	0,4543 (1)	3,53 (4)
C(4a)	0,7742 (2)	-0,2435 (2)	0,3698 (1)	3,48 (4)
C(5)	0,7502 (2)	-0,3367 (2)	0,3035 (1)	4,44 (4)
C(6)	0,6639 (3)	-0,3020 (2)	0,2222 (1)	5,47 (5)
C(7)	0,5952 (3)	-0,1747 (3)	0,2060 (1)	5,90 (6)
C(8)	0,6155 (2)	-0,0805 (2)	0,2696 (1)	4,97 (5)
C(8a)	0,7054 (2)	-0,1132 (2)	0,3516 (1)	3,72 (4)
C(9)	1,0018 (2)	-0,2767 (2)	0,6051 (1)	3,85 (4)
N(10)	1,0369 (2)	-0,2071 (2)	0,67626 (8)	4,98 (4)
C(11)	1,1355 (3)	-0,2645 (2)	0,7559 (1)	6,25 (6)
C(12)	1,1714 (2)	-0,1586 (2)	0,8235 (1)	4,24 (4)
N(13)	1,2635 (2)	-0,2117 (2)	0,90609 (8)	4,04 (3)
C(14)	1,2697 (3)	-0,1129 (3)	0,9711 (1)	6,10 (6)
C(15)	1,4134 (3)	-0,2476 (4)	0,9115 (2)	8,26 (8)
N(16)	0,8809 (2)	0,0077 (2)	0,5918 (1)	5,90 (5)
O(17)	1,0483 (2)	-0,3937 (1)	0,60249 (8)	5,65 (4)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å), angles valenciels (°) et écarts-type

S(1)—C(2)	1,764 (2)	C(6)—C(7)	1,375 (3)
S(1)—C(8a)	1,738 (2)	C(7)—C(8)	1,375 (3)
C(2)—C(3)	1,471 (2)	C(8)—C(8a)	1,386 (2)
C(2)—N(16)	1,272 (2)	C(9)—N(10)	1,319 (2)
C(3)—C(4)	1,344 (2)	C(9)—O(17)	1,223 (2)
C(3)—C(9)	1,517 (2)	N(10)—C(11)	1,452 (2)
C(4)—C(4a)	1,437 (2)	C(11)—C(12)	1,487 (3)
C(4a)—C(5)	1,398 (3)	C(12)—N(13)	1,456 (2)
C(4a)—C(8a)	1,403 (2)	N(13)—C(14)	1,448 (3)
C(5)—C(6)	1,372 (2)	N(13)—C(15)	1,428 (3)
C(2)—S(1)—C(8a)	106,49 (8)	C(7)—C(8)—C(8a)	120,2 (2)
S(1)—C(2)—C(3)	119,3 (1)	S(1)—C(8a)—C(4a)	122,0 (1)
S(1)—C(2)—N(16)	118,3 (1)	S(1)—C(8a)—C(8)	118,2 (1)
C(3)—C(2)—N(16)	122,4 (1)	C(4a)—C(8a)—C(8)	119,8 (2)
C(2)—C(3)—C(4)	122,6 (1)	C(3)—C(9)—N(10)	117,8 (2)
C(2)—C(3)—C(9)	121,8 (1)	C(3)—C(9)—O(17)	120,1 (1)
C(4)—C(3)—C(9)	115,6 (2)	N(10)—C(9)—O(17)	122,1 (1)
C(3)—C(4)—C(4a)	128,1 (2)	C(9)—N(10)—C(11)	121,7 (2)
C(4)—C(4a)—C(5)	120,2 (2)	N(10)—C(11)—C(12)	110,4 (2)
C(4)—C(4a)—C(8a)	121,5 (2)	C(11)—C(12)—N(13)	113,2 (2)
C(5)—C(4a)—C(8a)	118,3 (1)	C(12)—N(13)—C(14)	110,5 (2)
C(4a)—C(5)—C(6)	121,3 (2)	C(12)—N(13)—C(15)	112,7 (2)
C(5)—C(6)—C(7)	119,4 (2)	C(14)—N(13)—C(15)	110,0 (2)
C(6)—C(7)—C(8)	121,0 (2)		

Dans le cycle *A*, les distances C—C entre atomes voisins vont de 1,372 (2) à 1,403 (2) Å [moyenne: 1,385 (5) Å]. Dans le cycle *B*, les longueurs des deux liaisons S—C [1,738 (2) et 1,764 (2) Å], intermédiaires entre celles d'une liaison 'simple' (1,81 Å) et d'une liaison 'double' (1,61 Å) (Pauling, 1960), sont voisines de celles de leurs homologues dans le tétraphényldithiapyranilidène [1,742 (3) et 1,747 (3) Å] (Luss & Smith, 1980), ou dans le tétraéthoxycarbonyl-2,2',6,6'-dithiapyranilidène-4,4' [1,728 (5) et 1,740 (5) Å] (Darocha, Titus, Sandman & Warner, 1982). Elles s'expliquent par la conjugaison des doublets non partagés de S(1) avec les électrons π du noyau *A* dans un cas et avec ceux du groupement imine C(2)—N(16) dans l'autre. De même, le raccourcissement de C(4)—C(4a) [1,437 (2) Å] et celui plus modeste de C(2)—C(3) [1,471 (2) Å] expriment, le premier la conjugaison des électrons π de la liaison éthylénique C(3)—C(4) [1,344 (2) Å] et du noyau *A*, le second la conjugaison des électrons π de C(2)—N(16) et de C(3)—C(4). La longueur de C(2)—N(16) [1,272 (2) Å] est voisine de la somme des rayons indiqués par Pauling (1960) pour les atomes de carbone et d'azote doublement liés.

Les valeurs des angles endocycliques de sommets S(1) [106,49 (8)°] et C(4) [128,1 (2)°] s'expliquent par la taille de l'hétéroatome. L'angle C—S—C vaut 103,1 (2)° dans le tétraphényldithiapyranilidène déjà cité et 109,1 (1)° dans le diméthyl-2,6 thia-1 *4H*-pyranone-4 (Banerjee, Brown & Jain, 1985).

Les longueurs de C(9)—N(10) [1,319 (2) Å] et de C(9)—O(17) [1,223 (2) Å] conduisent à admettre l'existence, sur N(10)—C(9)—O(17), d'une orbitale délocalisée dans laquelle interviennent le doublet non partagé de N(10) et les électrons π du groupement carbonyle. La longueur de la liaison *Csp*²—*Csp*² C(3)—C(9) [1,517 (2) Å] indique l'absence d'interaction entre cette orbitale et la liaison éthylénique C(3)—C(4). N(10)—C(11), C(12)—N(13), N(13)—C(14) et N(13)—C(15) sont des liaisons 'simples'. Les distances N—C correspondantes sont comprises entre 1,428 (3) et 1,456 (2) Å. La longueur trouvée pour C(11)—C(12) [1,487 (3) Å], très courte pour une liaison *Csp*³—*Csp*³, paraît en relation avec l'agitation thermique de C(11).

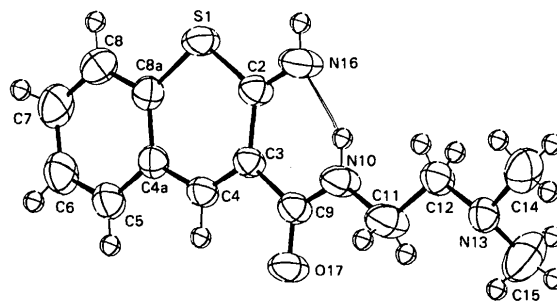


Fig. 1. Dessin de la molécule et numérotation des atomes.

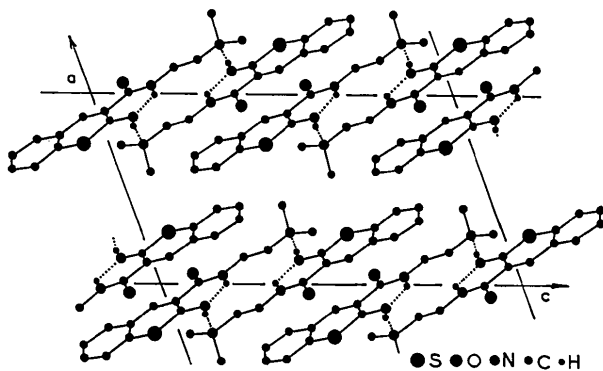


Fig. 2. Vue de la structure parallèlement à l'axe *b*. Les traits en pointillés représentent les liaisons hydrogène.

La Fig. 2 montre que les molécules forment des couches dont les positions moyennes sont les plans (100). Dans une même couche, elles sont associées deux par deux par deux liaisons hydrogène N(16)–H(16)···N(13) [3,047 (2) Å, 171 (2)°] [i): $2-x, \frac{1}{2}-y, \frac{3}{2}+z$].

Acta Cryst. (1987). C43, 1594–1597

Conformation and Structure of 1,1'-Bicyclopropyl-1,1'-dicarbonitrile

BY GERD SCHRUMPF

Institut für Organische Chemie der Universität, Tammannstrasse 2, D-3400 Göttingen, Federal Republic of Germany

AND PETER G. JONES

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammannstrasse 4, D-3400 Göttingen, Federal Republic of Germany

(Received 10 March 1987; accepted 30 March 1987)

Abstract. $C_8H_8O_2$, $M_r = 136.15$, orthorhombic, *Pbcn*, $a = 8.5605$ (10), $b = 6.8946$ (16), $c = 12.9144$ (18) Å, $U = 762.2$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.19$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 0.4$ cm⁻¹, $F(000) = 280$, $T = 293$ K, $R = 0.063$ for 558 unique observed reflections. The molecule possesses crystallographic twofold symmetry. The molecules display a *gauche* conformation with a dihedral angle of 58°. The central bond length C(1)–C(1') (1.508 Å, libration corrected) is not shortened, in contrast to crystalline 1,1'-bicyclopropyl. The cyclopropane rings are asymmetric. The overall asymmetry of the cyclopropane rings is determined by the cyano substituents, but the individual CC bond distances reflect some additional effect probably originating from steric interactions.

Introduction. We have recently investigated the structure and conformational equilibrium of 1,2-diisocyanethane (Schrumpf & Martin, 1982; Trætteberg, Almenningen, Schrumpf & Martin, 1987) and isocyanoeethyl cyanide (Schrumpf & Martin, 1983) because of the unusual properties of these isocyanides. The structure of the diisocyanide is very similar to that of 1,2-dicyanoethane (succinonitrile) (Fernholt & Kveseth, 1979; Fujiyama, Tokumaru & Shimanouchi, 1964), and the rotational equilibria of the diisocyanide, isocyanocyanide and dicyanide are essentially the same. All three molecules are different from most of the other 1,2-disubstituted ethanes in that the *anti* conformer is the most stable in the vapour phase, but a mixture of *anti* and *gauche* conformers of similar energy is present

Références

- B. A. FRENZ & ASSOCIATES INC. (1982). *Structure Determination Package*. College Station, Texas, E.-U. et Enraf/Nonius, Delft, Pays-Bas.
- BANERJEE, A., BROWN, C. J. & JAIN, P. C. (1985). *Acta Cryst.* C41, 1505–1507.
- DAROCHA, B. F., TITUS, D. D., SANDMAN, D. J. & WARNER, D. E. (1982). *Acta Cryst.* B38, 2267–2269.
- ELAHMAD, Y. (1986). Thèse Doctorat ès Sciences Pharmaceutiques, Univ. de Paris-Sud, France.
- GAZENDEL, J.-M. (1986). Thèse Doctorat ès Sciences Pharmaceutiques, Univ. de Caen, France.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 99 et 149. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht, Pays-Bas.)
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, E.-U.
- LUSS, H. R. & SMITH, D. L. (1980). *Acta Cryst.* B36, 986–989.
- 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*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3^e éd., pp. 224 et 228. Cornell Univ. Press.
- RODIER, N., UZAN, L., REYNAUD, P. & BRION, J.-D. (1984). *Bull. Soc. Chim. Fr.* I, pp. 317–320.