

*Acta Cryst.* (1988). **C44**, 2187–2189

## Structure du (Nitro-3 pyridyl-2)thio-3 1*H*-Triazole-1,2,4

PAR CHRISTIANE DELAGE

*Laboratoire de Chimie Physique et Minérale, UFR de Pharmacie, Université de Limoges, 2 rue du Docteur Marcland, 87025 Limoges, France*

JEAN-FRANÇOIS LAGORCE ET CLAUDE RABY

*Laboratoire de Chimie Organique et Chimie Thérapeutique, UFR de Pharmacie, Université de Limoges, 2 rue du Docteur Marcland, 87025 Limoges, France*

ALAIN CARPY

*Laboratoire de Chimie Analytique, UA 605 CNRS, Faculté de Pharmacie, Université de Bordeaux II, Place de la Victoire, 33076 Bordeaux CEDEX, France*

ET MICHEL GOURSOLLE

*Laboratoire de Chimie Générale et Minérale, Faculté de Pharmacie, Université de Bordeaux II, Place de la Victoire, 33076 Bordeaux CEDEX, France*

(Reçu le 20 mars 1988, accepté le 4 juillet 1988)

**Abstract.**  $C_7H_5N_3O_2S$ , a new antithyroid drug,  $M_r = 223.214$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 5.095$  (1),  $b = 11.289$  (2),  $c = 15.695$  (4) Å,  $\beta = 96.22$  (2)°,  $V = 897.42$  (3) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.65$  Mg m<sup>-3</sup>, Cu  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.54178$  Å,  $\mu = 3.062$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 456$ , room temperature, final  $R = 0.047$  for 1269 significant reflections. The molecule shows a biplanar conformation with an angle of 74 (1)° between the two rings.

**Introduction.** Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un ensemble de recherches concernant les propriétés conformationnelles et le mécanisme d'action des antithyroïdiens de synthèse (Delage, H'Naïfi, Goursolle & Carpy, 1986; Delage, H'Naïfi & Goursolle, 1986; Buxeraud, Absil, Claude, Raby, Catanzano & Beck, 1985). La plupart des substances utilisées en thérapeutique présentant une toxicité hématologique, de nouvelles molécules sont préparées dans le but de fournir des médicaments mieux tolérés. La molécule étudiée a été obtenue par action de la chloro-2 nitro-3 pyridine sur le sel sodique du thio-3 1*H*-triazole-1,2,4. Les cristaux se sont formés par recristallisation dans le méthanol.

**Partie expérimentale.** Cristaux jaunes, 0,25 × 0,42 × 0,25 mm; diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4, monochromateur graphite. Maille affinée à partir de 24 réflexions indépendantes ( $1 < \theta < 65^\circ$ ). 1673 réflexions enregistrées dont 1269 avec  $I \geq 3\sigma(I)$ ,  $h: 0 \text{ à } 5$ ,  $k: 0 \text{ à } 13$ ,  $l: -18 \text{ à } 18$ ; 1461 réflexions uniques, correction  $L_p$ , absorption négligée, contrôle d'intensité toutes les 5400 s ( $\bar{I}14$ ,  $\bar{I}24$ ) variation  $< \pm 3\sigma$ . Calculs

sur ordinateur CII-HB MINI 6/92; méthodes directes (MULTAN80, Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980) et méthodes classiques de Fourier; affinement par moindres carrés (blocs diagonaux) avec  $w = 1$  si  $|F_o| < P$ ,  $P = (F_o^2 \text{ max.}/10)^{1/2}$ ,  $w = (P/F_o)^2$  si  $|F_o| > P$ ; facteurs de diffusion (Cromer & Waber, 1974) pour C, N, O, S et valeurs données par Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour H. Atomes affectés de facteurs d'agitation thermique anisotrope C, N, O et S; H (par Fourier-différence) isotrope.  $R = 0,047$ ,  $wR = 0,059$ ,  $S = 1,1$  (156 paramètres affinés),  $(\Delta\rho)_{\text{max}} = 0,32$  e Å<sup>-3</sup>,  $(\Delta/\sigma)_{\text{moy}} = 0,02$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,34$ . (Programmes CRISTA, CRISAF, CRISEC, UTIL, Laboratoire de Cristallographie, Univ. de Bordeaux I, Talence.)

**Discussion.** Les coordonnées atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1.\* Les distances et les angles interatomiques sont donnés dans le Tableau 2. Une vue en projection de la molécule montrant la numérotation atomique est représentée dans la Fig. 1. Au cours de la détermination de la structure, l'attention a été portée particulièrement sur la position de l'atome H dans l'anneau triazole-1,2,4, les positions 1*H* (N10) et 4*H* (N12) étant *a priori* possibles. L'analyse des

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51208: 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 et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
C(1)	0,6687 (5)	0,0961 (2)	0,8192 (2)	2,7 (1)
N(2)	0,6142 (5)	0,0556 (2)	0,8949 (1)	3,2 (1)
C(3)	0,7399 (7)	-0,0410 (3)	0,9270 (2)	3,9 (1)
C(4)	0,9283 (7)	-0,1012 (3)	0,8872 (2)	4,3 (1)
C(5)	0,9844 (6)	-0,0615 (3)	0,8085 (2)	3,7 (1)
C(6)	0,8518 (5)	0,0365 (2)	0,7742 (2)	3,0 (1)
S(7)	0,5074 (1)	0,2276 (1)	0,7815 (0)	3,2 (0)
C(8)	0,3773 (5)	0,2739 (2)	0,8748 (2)	2,7 (1)
N(9)	0,1206 (4)	0,2700 (2)	0,8769 (2)	3,4 (1)
N(10)	0,0890 (4)	0,3230 (2)	0,9521 (2)	3,3 (1)
C(11)	0,3224 (5)	0,3560 (3)	0,9914 (2)	3,4 (1)
N(12)	0,5129 (4)	0,3267 (2)	0,9440 (1)	3,2 (1)
N(13)	0,9106 (6)	0,0763 (2)	0,6906 (2)	3,9 (1)
O(14)	1,1057 (6)	0,0347 (2)	0,6617 (2)	6,0 (1)
O(15)	0,7645 (5)	0,1503 (3)	0,6531 (1)	5,3 (1)

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) interatomiques

C(1)-N(2)	1,329 (3)	S(7)-C(8)	1,752 (3)
C(1)-C(6)	1,402 (4)	C(8)-N(9)	1,313 (4)
C(1)-S(7)	1,767 (3)	C(8)-N(12)	1,358 (4)
N(2)-C(3)	1,335 (4)	N(9)-N(10)	1,347 (3)
C(3)-C(4)	1,378 (5)	N(10)-C(11)	1,331 (4)
C(4)-C(5)	1,375 (5)	C(11)-N(12)	1,326 (4)
C(5)-C(6)	1,375 (4)	N(13)-O(14)	1,230 (4)
C(6)-N(13)	1,449 (4)	N(13)-O(15)	1,227 (4)
N(2)-C(1)-C(6)	119,9 (2)	C(1)-S(7)-C(8)	100,0 (1)
N(2)-C(1)-S(7)	117,1 (2)	S(7)-C(8)-N(9)	118,7 (2)
C(6)-C(1)-S(7)	123,0 (2)	S(7)-C(8)-N(12)	126,4 (2)
C(1)-N(2)-C(3)	118,7 (2)	N(9)-C(8)-N(12)	114,6 (2)
N(2)-C(3)-C(4)	124,2 (3)	C(8)-N(9)-N(10)	102,8 (2)
C(3)-C(4)-C(5)	117,9 (3)	N(9)-N(10)-C(11)	110,1 (2)
C(4)-C(5)-C(6)	118,3 (3)	N(10)-C(11)-N(12)	110,0 (2)
C(1)-C(6)-C(5)	121,0 (3)	C(8)-N(12)-C(11)	102,7 (2)
C(1)-C(6)-N(13)	121,4 (2)	C(6)-N(13)-O(14)	118,1 (3)
C(5)-C(6)-N(13)	117,6 (2)	C(6)-N(13)-O(15)	118,1 (3)
		O(14)-N(13)-O(15)	123,8 (3)

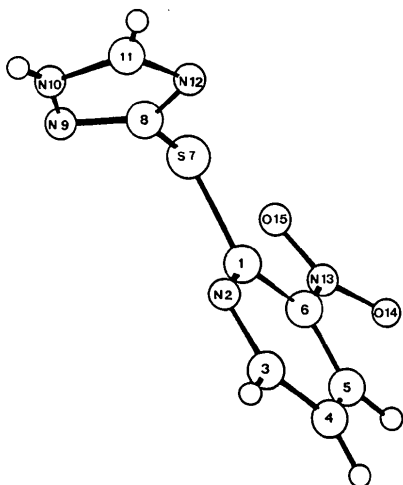


Fig. 1. Vue en projection de la molécule.

Tableau 3. Distances (Å) et angles (°) des principales interactions

X	Y	X...Y	X-H	H...Y	X-H...Y
C(11 <sup>b</sup> )-H(111 <sup>b</sup> )	O(15)	3,207 (4)	1,01 (3)	2,58 (3)	120 (2)
C(11 <sup>b</sup> )-H(111 <sup>b</sup> )	O(14)	3,245 (4)	1,01 (3)	2,42 (3)	138 (2)
C(4 <sup>ab</sup> )-H(104 <sup>ab</sup> )	O(15)	3,307 (4)	1,03 (4)	2,57 (3)	128 (2)
N(10 <sup>av</sup> )-H(110 <sup>av</sup> )	N(12)	2,924 (3)	0,91 (5)	2,05 (5)	157 (4)

Code de symétrie: (i)  $x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$ ; (ii)  $1+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$ ; (iii)  $2-x, \frac{1}{2}+y, 1.5-z$ ; (iv)  $1+x, y, z$ .

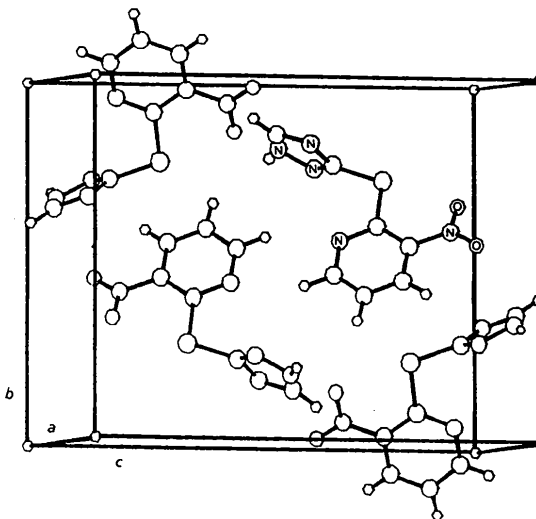


Fig. 2. Empilement moléculaire du (nitro-3 pyridyl-2)thio-3 1H-triazole-1,2,4.

fonctions de Fourier-différence ayant montré un résidu plus important sur N(10) que sur N(12), un facteur d'occupation plus élevé a été attribué pour H(110); sur les figures, l'atome H a été représenté sur N(10).

Tous les atomes du cycle triazolique ainsi que l'atome de soufre S(7) sont coplanaires; l'écart le plus important à ce plan moyen (A) concernant C(8) est de 0,057 (3) Å. Les atomes du cycle pyridinique ainsi que les atomes S(7) et N(13) sont coplanaires; l'écart le plus important à ce plan moyen (B) s'observe pour S(7): il est de 0,043 (1) Å; par contre les atomes O(14) et O(15) s'éloignent respectivement de 0,226 (3) et -0,287 (3) Å de ce plan. Ces écarts peuvent être attribués au nombre élevé de contacts intermoléculaires où interviennent ces deux atomes d'oxygène. L'angle dièdre des plans (A) et (B) est de 74 (1)°; il existe de nombreux contacts de van der Waals entre les atomes des deux cycles. La cohésion cristalline est assurée par des liaisons hydrogène et des contacts de van der Waals (Tableau 3; Fig. 2).

## Références

- BUXERAUD, J., ABSIL, A.-C., CLAUDE, J., RABY, C., CATANZANO, G. & BECK, C. (1985). *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.* **20**, 43-51.

- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- DELAGE, C., H'NAÏFI, A. & GOURSOLLE, M. (1986). *C.R. Acad. Sci. Sér II*, **303**, 1645–1650.
- DELAGE, C., H'NAÏFI, A., GOURSOLLE, M. & CARPY, A. (1986). *C.R. Acad. Sci. Sér II*, **302**, 219–222.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. 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.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

*Acta Cryst.* (1988). **C44**, 2189–2191

## Structure of *syn*-1-*tert*-Butyl-4-(4-*tert*-butylcyclohexylidene)cyclohexane

BY R. MARIEZCURRENA\*

*Laboratorio de Cristalografía, Facultad de Química, Gral. Flores 2124, Montevideo, Uruguay*

AND L. FORNARO

*Cátedra de Física, Facultad de Química, Gral. Flores 2124, Montevideo, Uruguay*

(Received 9 December 1987; accepted 24 June 1988)

**Abstract.**  $C_{20}H_{36}$ ,  $M_r = 276.3$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 6.212$  (3),  $b = 11.39$  (4),  $c = 15.17$  (3) Å,  $\alpha = 117.5$  (8),  $\beta = 72.56$  (2),  $\gamma = 102.2$  (6)°,  $V = 905$  (8) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 1.23$  Mg m<sup>-3</sup>, Mo  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 0.276$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 312$ ,  $T = 294$  K,  $R = 0.044$  for 1534 reflections. The two cyclohexane rings adopt differently distorted chair conformations. All bond distances and angles within the molecule are normal. The crystal packing is mainly stabilized by van der Waals forces.

**Introduction.** An X-ray structural investigation of the title compound has been carried out in order to elucidate the influence of the *tert*-butyl groups on the geometry of the bicyclohexylidene. The structure of the present compound is of interest because it forms part of the mechanism studies of 'ene' reactions of alkenes with singlet oxygen (Asveld & Kellogg, 1982).

**Experimental.** Preliminary precession and Weissenberg photographs of colorless acicular crystals,  $0.15 \times 0.30 \times 0.40$  mm, indicate crystals to be triclinic,  $P\bar{1}$ . Lattice constants were determined from the photographic data and confirmed by diffractometer measurements. A Picker computer-controlled four-circle diffractometer with graphite monochromator ( $\lambda = 0.71096$  Å) was used for measurements of unit-cell constants and for data collection. Scan parameters:  $\theta$ - $2\theta$  scan, scan width  $(1.0 + 0.692 \tan \theta)^\circ$ , background estimated by stationary counting at  $\pm 0.8^\circ 2\theta$  from the peak maxima; speed  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ ;  $h$  0 to 6,  $k$  -12

to 11,  $l$  -15 to 16; no significant variation of three standard reflections; Lorentz and polarization corrections; neutral-atom scattering factors taken from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

The structure was solved by direct methods, *MULTAN78* (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978) with considerable difficulty. The  $E$  maps obtained from the better sets did not reveal atom positions with chemical sense. One set exhibited 'double peaks' in almost all positions. All these 'double peaks' had equal shifts with a vector  $\Delta s = 0.077\mathbf{a} + 0.038\mathbf{b} + 0.040\mathbf{c}$ . This vector was used to locate most of the C-atom positions. Subsequent  $\Delta\rho$  maps completed the structure. Full-matrix least-squares refinement on  $|F|$  with *SHELX76* (Sheldrick, 1976) with C atoms anisotropic and an isotropic thermal parameter for H atoms converged to  $R = 0.044$ ,  $wR = 0.048$  for 1650 observed reflections [ $I > 3\sigma(I)$ ] and 326 parameters. Max.  $\Delta/\sigma$  in last least-squares cycle  $< 0.002$ . Min. and max.  $\Delta\rho$  -0.10 and +0.12 e Å<sup>-3</sup>.

**Discussion.** Final atomic parameters for non-H atoms are given in Table 1.† The structure of the molecule is shown in Fig. 1. The bond lengths and angles are listed in Table 2. The molecule consists of two *tert*-butyl-substituted cyclohexane rings, linked by a double bond. The cyclohexane rings show the chair conformation.

† Lists of structure factors, anisotropic thermal parameters and H-atom parameters have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 51187 (14 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

\* To whom correspondence should be addressed.