

The authors are grateful to Mrs M. Sakač and Mrs Lj. Medić-Mijačević for preparing the corresponding crystals. This study was sponsored by the Research Foundation of the Socialist Autonomous Province Vojvodina (Yugoslavia).

References

- CASCARANO, G., GIACOZZO, C., BURLA, M. C., NUNZI, A., POLIDORI, G., CAMALLI, N., SPAGNA, R. & VITERBO, D. (1985). A new version of the *SIR* program, IXth European Crystallographic Meeting, Torino, Italy. Abstracts, Vol. 1, p. 79.
- CASCARANO, G., GIACOZZO, C., CAMALLI, M., SPAGNA, R., BURLA, M. C., NUNZI, A. & POLIDORI, G. (1984). *Acta Cryst.* **A40**, 278–283.

- CREMER, D. & POPL, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
- DUAX, W. L., WEEKS, C. M. & ROHRER, D. C. (1976). In *Topics in Stereochemistry*, Vol. 9, pp. 271–383. New York: John Wiley.
- FRENZ, B. A. & ASSOCIATES INC. (1982). *Structure Determination Package*. College Station, Texas, USA, and Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- MILJKOVIĆ, D., GAŠI, K., KINDJER, M., STANKOVIĆ, S. & ARGAY, GY. (1987). *Tetrahedron*, **43**(3), 631–641.
- MILJKOVIĆ, D., GAŠI, K., KINDJER, M., STANKOVIĆ, S., RIBAR, B. & ARGAY, GY. (1985). *Croat. Chem. Acta*, **58**(4), 721–736.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 495–497

Structure du Diméthyl-3,4 (Phényl-2 éthyl)-2 1*H*,2*H*-Thiadiazine-1,2,6 Dioxyde-1,1

PAR PIERRE BROUANT ET JACQUES BARBE

Groupe d'Etudes et de Recherches en Chimie Thérapeutique, Organique et Physique, Faculté de Pharmacie, 27 Boulevard Jean Moulin, 13385 Marseille CEDEX 5, France

ET PILAR GOYA ET CARMEN OCHOA

Instituto de Química Médica, CSIC, Juan de la Cierva 3, Madrid 6, Espagne

(Reçu le 17 juin 1988, accepté le 13 octobre 1988)

Abstract. $C_{13}H_{16}N_2O_2S$, $M_r = 264.35$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 7.2617$ (4), $b = 12.4524$ (6), $c = 14.7083$ (5) Å, $\beta = 89.65$ (6)°, $V = 1330.0$ (7) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.320$, $D_m = 1.30$ (2) Mg m⁻³, $F(000) = 1130$, $T = 295$ K, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 0.228$ mm⁻¹, final $R = 0.044$ for 1554 independent reflections with $I > 3\sigma(I)$. The thiadiazine ring shows a quasi-planar conformation in contrast to the folded structure usually observed in this series. This feature can be related to the presence of the bulky substituents branched on the thiadiazine ring.

Introduction. Les thiadiazines peuvent être considérés comme des analogues de la pyrimidine. Elles ont ainsi une forte potentialité pharmacologique et par conséquent leur étude structurale doit permettre une meilleure compréhension de leurs propriétés biologiques. Dans le cadre des recherches récemment entreprises dans cette série (Brouant, Pierrot, Baldy, Ochoa, Goya, Soyfer & Barbe, 1986; Brouant, Barbe, Goya & Ochoa, 1988), nous présentons ici la structure d'un composé dont l'originalité réside dans le fait que l'hétérocycle thiadiazinique est substitué par un groupement éthyl-benzène. On en trouvera la formule développée et la numérotation sur la Fig. 1.

Partie expérimentale. Cristaux prismatiques incolores obtenus par simple évaporation dans l'acétone: 0,2 × 0,2 × 0,6 mm. Densité mesurée par flottaison. Diffractomètre quatre cercles CAD-4 Enraf–Nonius avec monochromateur au graphite. Paramètres de la maille obtenus par calcul des moindres carrés sur les valeurs de $2(\sin\theta)/\lambda$ pour 23 réflexions. Intensités mesurées avec $\theta < 26^\circ$ et technique de balayage en $\theta:2\theta$. Trois réflexions de contrôle d'intensité toutes les 10000 s et trois réflexions de contrôle

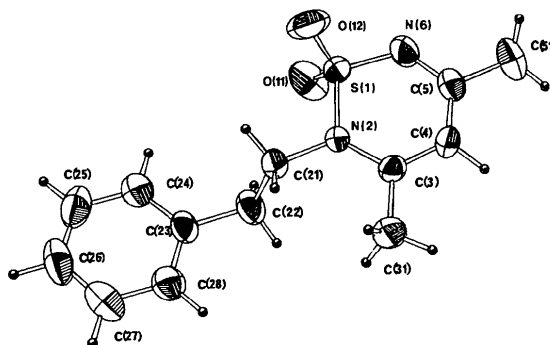


Fig. 1. Dessin en perspective de la structure cristalline avec la numérotation.

d'orientation toutes les 300 mesures. Pas de correction d'absorption, ni de variation d'intensité notable. Standard, limites d'enregistrement et nombres de réflexions: 3 réflexions standard: 294, 448, 622. $h = -8 \rightarrow +8$, $k = 0 \rightarrow +15$, $l = 0 \rightarrow +18$. 2841 réflexions mesurées, 2605 réflexions observées utilisables et utilisées pour la résolution de la structure et 1554 réflexions avec $I > 3\sigma(I)$ utilisées dans les affinements. Facteur d'accord sur toutes les intensités mesurées: $R_{\text{sym}} = 0,031$. Calculs effectués sur ordinateur DEC-PDP11/44 sous logiciel *SDP* (Frenz, 1978). Solution obtenue par méthode directe: *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Atomes d'hydrogène localisés, pour certains, sur cartes de densité-différence et construits stéréométriquement pour les autres. Valeur du plus haut pic rejeté: $(\Delta\rho)_{\text{max}} = 0,351 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Tous atomes affectés d'un facteur d'agitation thermique anisotrope, sauf atomes d'hydrogène avec des coefficients d'agitation thermique isotrope fixés à 5 Å^2 . Affinements de tous les atomes en matrice complète, sauf les hydrogènes inclus mais non affinés, par minimisation de la fonction $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ avec $w = 1/\sigma(I)$. En fin d'affinement, les facteurs d'accord sont: $R = 0,044$ et $wR = 0,045$; la plus grande erreur relative est $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,02$; l'erreur sur une observation de poids unitaire est $S = 0,898$. Facteurs de diffusion pour les atomes et corrections de dispersion anormale tirés de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

L'enregistrement et les calculs ont été réalisés dans le service de Cristallographie (M. Pierrot et A. Baldy) de l'Université d'Aix-Marseille III.*

Discussion. Des études antérieures concernant des composés homologues (Albrecht, Blount, Konzelmann & Plati, 1979; Brouant, Pierrot, Baldy, Ochoa, Goya, Soyfer & Barbe, 1986; Cabezuolo, Foces-Foces, Cano & Garcia-Blanco, 1978; Elguero, Ochoa & Stud, 1982; Esteban-Calderon, Martinez-Ripoll & Garcia-Blanco, 1979, 1982*a,b,c*) il est ressorti que l'hétérocycle n'était jamais de type aromatique et que, de plus, il n'y avait pas de raison de s'attendre à ce qu'il soit plan. De fait, à deux exceptions près pour lesquelles l'hétérocycle adopte une conformation quasi-planaire (Brouant, Barbe, Goya & Ochoa, 1988; ce travail), les résultats radiocristallographiques mettent en évidence pour l'hétérocycle thiadiazinique une conformation pliée qui, selon les cas, est de type enveloppe ou bateau.

Les deux exceptions citées peuvent ouvrir des perspectives intéressantes sur la manière d'imposer une

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des paramètres des atomes d'hydrogène et des angles de torsion ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51489: 11 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. Paramètres de position des atomes autres que les hydrogènes et leur écart type en Å

Les atomes affinés de manière anisotropique sont donnés sous la forme de l'équivalent thermique isotrope défini ainsi:
 $(4/3)[a^2B(1,1) + b^2B(2,2) + c^2B(3,3) + ab(\cos\gamma)B(1,2) + ac(\cos\beta)B(1,3) + bc(\cos\alpha)B(2,3)]$.

	x	y	z	B(Å ²)
S(1)	0,9638 (1)	0,01586 (7)	0,78898 (7)	3,55 (2)
N(2)	0,9485 (4)	0,1331 (2)	0,7318 (2)	2,84 (5)
C(3)	1,0639 (4)	0,2166 (3)	0,7502 (2)	3,00 (7)
C(4)	1,1932 (5)	0,2088 (3)	0,8163 (3)	3,62 (8)
C(5)	1,2196 (5)	0,1170 (3)	0,8686 (3)	3,68 (8)
N(6)	1,1231 (4)	0,0289 (3)	0,8600 (2)	4,75 (7)
O(11)	0,7939 (4)	0,0008 (3)	0,8351 (2)	6,34 (7)
O(12)	1,0128 (5)	-0,0639 (2)	0,7238 (2)	6,57 (8)
C(21)	0,8084 (5)	0,1339 (3)	0,6597 (2)	3,42 (7)
C(22)	0,6235 (5)	0,1791 (3)	0,6914 (3)	4,27 (8)
C(31)	1,0453 (6)	0,3158 (3)	0,6938 (3)	4,75 (9)
C(51)	1,3668 (6)	0,1138 (4)	0,9389 (3)	5,5 (1)
C(23)	0,4835 (5)	0,1693 (3)	0,6161 (3)	3,61 (8)
C(24)	0,4565 (5)	0,2511 (3)	0,5543 (3)	4,48 (9)
C(25)	0,3315 (6)	0,2396 (4)	0,4850 (3)	5,4 (1)
C(26)	0,2311 (6)	0,1462 (4)	0,4773 (3)	5,7 (1)
C(27)	0,2548 (6)	0,0655 (4)	0,5387 (3)	5,5 (1)
C(28)	0,3802 (5)	0,0763 (3)	0,6069 (3)	4,69 (9)

Tableau 2. Longueurs (Å) et angles (°) de liaison et leur écart type

S(1) N(2)	1,689 (3)	C(5) C(51)	1,492 (5)
S(1) N(6)	1,572 (3)	C(21) C(22)	1,526 (5)
S(1) O(11)	1,417 (3)	C(22) C(23)	1,514 (5)
S(1) O(12)	1,424 (3)	C(23) C(24)	1,280 (6)
N(2) C(3)	1,363 (4)	C(23) C(28)	1,387 (5)
N(2) C(21)	1,475 (4)	C(24) C(25)	1,377 (6)
C(3) C(4)	1,359 (5)	C(25) C(26)	1,377 (7)
C(3) C(31)	1,495 (5)	C(26) C(27)	1,363 (7)
C(4) C(5)	1,392 (5)	C(27) C(28)	1,366 (6)
C(5) N(6)	1,308 (5)		

N(2) S(1)	N(6)	107,0 (2)	C(4) C(5)	C(51)	120,4 (4)
N(2) S(1)	O(11)	107,0 (2)	N(6) C(5)	C(51)	115,5 (4)
N(2) S(1)	O(12)	106,5 (2)	S(1) N(6)	C(5)	123,2 (3)
N(6) S(1)	O(11)	109,8 (2)	C(2) C(21)	C(22)	113,1 (3)
N(6) S(1)	O(12)	109,7 (2)	C(21) C(22)	C(23)	109,9 (3)
O(11) S(1)	O(12)	116,3 (2)	C(22) C(23)	C(24)	121,4 (3)
S(1) N(2)	C(3)	121,2 (2)	C(22) C(23)	C(28)	120,3 (3)
S(1) N(2)	C(21)	114,3 (2)	C(24) C(23)	C(28)	118,2 (4)
C(3) N(2)	C(21)	124,4 (3)	C(23) C(24)	C(25)	120,5 (4)
N(2) C(3)	C(4)	121,1 (3)	C(24) C(25)	C(26)	120,1 (4)
N(2) C(3)	C(31)	117,5 (3)	C(25) C(26)	C(27)	119,9 (4)
C(4) C(3)	C(31)	121,4 (3)	C(26) C(27)	C(28)	120,1 (4)
C(3) C(4)	C(5)	123,5 (3)	C(23) C(28)	C(27)	121,2 (4)
C(4) C(5)	N(6)	124,0 (3)			

conformation donnée à l'hétérocycle thiadiazine. En effet, on doit noter que dans tous les composés à structure pliée, l'hétérocycle n'est porteur que de substituants relativement peu volumineux: CH₃, OH, NH₂, NO₂, etc., alors que pour les deux composés à structure quasi-plane, l'hétérocycle est porteur d'au moins un substituant considérablement plus encombrant: groupement phényléthyle (ce travail) et groupement dibenzyle (Brouant, Barbe, Goya & Ochoa, 1988).

Dans le diméthyl-3,4 (phényl-2 éthyl)-2 1*H*,2*H*-thiadiazine-1,2,6 dioxyde-1,1 (Fig. 1), les distances des atomes de l'hétérocycle [S(1), N(2), C(3), C(4), C(5) et

N(6)] à leur plan moyen sont toujours inférieures à 0,005 (3) Å avec un χ^2 de 12, ce qui peut être comparé à celles des atomes du cycle aromatique [C(23), C(24), C(25), C(26), C(27) et C(28)] où la déviation maximum est de 0,007 (4) Å avec un χ^2 de 6.

La molécule adopte donc une géométrie en forme d'escalier, les plans des cycles étant presque parallèles entre eux (angle dièdre de 6,6° seulement), le barycentre d'un cycle étant à 1,088 (4) Å du plan moyen défini par l'autre cycle. Le plan défini par la chaîne éthyle forme respectivement des angles dièdres de 85,4 et 88,4° avec les plans des cycles thiadiaziniques et benzénique. Le groupement sulfone est symétrique, les deux distances S—O étant identiques à 0,5% près, alors que les deux distances S—N sont différentes l'une de l'autre de 7,2% avec un certain caractère de double liaison pour la liaison S(1)—N(6). L'atome d'azote N(2) est hybridé en sp^2 ; la somme des valeurs des trois angles de liaison le concernant est égale à 360°. On remarquera également que la liaison simple C(4)—C(5) est à peine plus longue que les liaisons du cycle benzénique, ce qui dénote une large conjugaison entre les atomes N(2), C(3), C(4), C(5) et N(6).

On trouvera dans le Tableau 1 les paramètres de position des atomes autre que les hydrogènes et dans le Tableau 2 les longueurs de liaisons et les angles de liaison de la molécule d'où découlent les remarques qui viennent d'être faites.

La possibilité de contact intermoléculaire pouvant expliquer une contrainte qui serait propre à imposer la planéité à l'hétérocycle thiadiazinique.

En conclusion, on retiendra que l'originalité du composé étudié tient essentiellement à sa planéité qui devrait permettre d'enrichir les relations de structure-activité dans la série examinée.

Références

- ALBRECHT, H. A., BLOUNT, J. F., KONZELMANN, F. M. & PLATI, J. T. (1979). *J. Org. Chem.* **44**, 4191–4195.
- BROUANT, P., BARBE, J., GOYA, P. & OCHOA, C. (1988). *Can. J. Chem.* A paraître.
- BROUANT, P., PIERROT, M., BALDY, A., OCHOA, C., GOYA, P., SOYFER, J. C. & BARBE, J. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 892–894.
- CABEZUELO, M. D., FOCES-FOCES, C., CANO, F. H. & GARCÍA-BLANCO, S. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3069–3070.
- ELGUERO, J., OCHOA, C. & STUD, M. (1982). *J. Org. Chem.* **47**, 536–544.
- ESTEBAN-CALDERON, C., MARTÍNEZ-RIPOLL, M. & GARCÍA-BLANCO, S. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2795–2797.
- ESTEBAN-CALDERON, C., MARTÍNEZ-RIPOLL, M. & GARCÍA-BLANCO, S. (1982a). *Acta Cryst.* **B38**, 1124–1128.
- ESTEBAN-CALDERON, C., MARTÍNEZ-RIPOLL, M. & GARCÍA-BLANCO, S. (1982b). *Acta Cryst.* **B38**, 1128–1133.
- ESTEBAN-CALDERON, C., MARTÍNEZ-RIPOLL, M. & GARCÍA-BLANCO, S. (1982c). *Acta Cryst.* **B38**, 1340–1342.
- FRENZ, B. A. (1978). Dans *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTROF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64–71. Delft Univ. Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- 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*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 497–499

Structure of Bis(4-methoxyphenyl) Glutarate

BY D. S. BROWN, J. V. DAWKINS AND P. L. SHAW*

Department of Chemistry, Loughborough University of Technology, Loughborough, Leicestershire LE11 3TU, England

(Received 15 August 1988; accepted 11 October 1988)

Abstract. $C_{19}H_{20}O_6$, $M_r = 344.4$, orthorhombic, $Pbca$, $a = 43.46$ (2), $b = 10.378$ (6), $c = 7.780$ (5) Å, $V = 3509.0$ Å³, $Z = 8$, $D_x = 1.304$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 7.19$ cm⁻¹, $F(000) = 1456$, $T = 293$ K. The structure was refined to $R = 0.052$ for 1978 reflections with $I > 3\sigma(I)$. The molecules are approximately linear with the phenyl rings *cis* to one another. They pack in a parallel manner in the crystal with the

principal interactions being between polar methoxy groups and adjacent phenyl rings.

Introduction. Thermotropic smectic and nematic liquid-crystalline behaviour has been investigated for a wide range of polymers containing mesogenic units based on biphenyl groups (Ober, Jin & Lenz, 1984; Shibaev & Plate, 1984). In polymers with these mesogenic groups in side chains, a spacer unit between the biphenyl group and the main chain is often required in order to produce liquid-crystalline ordering. Interestingly, poly(*p*-

* Present address: Harlow Chemical Co., Harlow, Essex CM20 2AH, England