

Table 3. Comparison of the dihedral angles ($^{\circ}$) between the planar groups in related compounds

	DAT	DBT	TPD	TTFD	TDD
(a)/(b)	113.0	94.7	110.1	112.9	103.3
(a)/(c)	113.4	108.3	113.6	116.5	137.5
(b)/(c)	113.9	127.6	117.0	111.2	197.6

Notes: (a) six-atom plane of the pyrimidine ring; (b) five-atom plane around the N(3)-formyl group; (c) six-atom plane of the ethylenic group.

structure, may also facilitate the ring closure. The S(1)···C(2) separation in DAT is 3.132 (9) Å which is much shorter than the expected van der Waals contact of 3.50 Å (Bondi, 1964). The S···C distances are 3.004 (3), 3.10 (1), 3.10 (1) and 3.414 (6) Å in DBT, TPD, TTFD and TDD, respectively. Since rotations about the two single bonds around C(3,5') are not likely to occur owing to the presence of the intramolecular N—H···O hydrogen bond during the ring-closing reaction, simple rotation about the N(3)—C(4) bond by *ca* 60° may be sufficient for the formation of the thiazolium ring. The C(2)—N(3)—C(4)—C(5) torsion angle is 63.4 (9), 54.7 (3), 68 (1), 69 (1) and 82.2 (6)°, for DAT, DBT, TPD, TTFD and TDD, respectively.

The C(2)—N(3)—C(3,5')—C(5') and N(3)—C(3,5')—C(5')—C(4') torsion angles correspond to φ_T and φ_P which have been used for the description of the conformation of the thiamin molecule (Pletcher, Sax, Blank & Wood, 1977). The angles of 106 (1) and -82 (2)° in DAT are comparable to those ($\varphi_T = 104$, $\varphi_P = -74$)° in thiamin thiazolone, which is a transition-state analogue of thiamin and the only example found in the V form with an intramolecular N—H···O hydrogen

bond (Shin & Kim, 1986b). This similarly suggests that the conformation of the pseudo base intermediate for the ring opening-closing reaction of the thiazolium ring may be the similar V form.

We thank the Korea Science and Engineering Foundation for their support of this research.

References

- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
 DUCLOS, J. M. & HAAKE, P. (1974). *Biochemistry*, **13**, 5358–5362.
 DWIDEVI, B. K. & ARNOLD, R. G. (1973). *J. Agric. Food Chem.* **21**, 54–60.
 HOPMANN, R. W. F. (1982). *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **378**, 32–50.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, p. 99. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. (1976). *ORTEP*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 MATSUKAWA, T. & KAWASAKI, H. (1953). *Yakugaku Zasshi*, **73**, 705–708.
 NISHIKAWA, M., KAMIYA, K., ASAHI, Y. & MATSUMURA, H. (1969). *Chem. Pharm. Bull.* **17**, 932–938.
 PLETCHER, J., SAX, M., BLANK, G. & WOOD, M. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1396–1403.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 SHIN, W. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1754–1757.
 SHIN, W. & CHUN, K. S. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 2123–2125.
 SHIN, W. & KIM, Y. C. (1986a). *Bull. Korean Chem. Soc.* **7**, 331–334.
 SHIN, W. & KIM, Y. C. (1986b). *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7078–7082.
 SHIN, W. & LAH, M. S. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 125–129.
 SHIN, W., PLETCHER, J., BLANK, G. & SAX, M. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3491–3499.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 1189–1192

Chloro-2 (Nitro-3 phényl)-3 Phényl-1 Aziridinecarboxylate-2 de Méthyle

PAR J. PROTAS

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, UA CNRS n° 809, Université de Nancy I, BP 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy CEDEX, France

ET PH. COUTROT ET A. EL GADI

Laboratoire de Chimie Organique II, UA CNRS n° 486, Université de Nancy I, BP 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy CEDEX, France

(Reçu le 20 septembre 1988, accepté le 12 janvier 1989)

Abstract. C₁₆H₁₃ClN₂O₄, *M_r* = 332.5, triclinic, *P* $\bar{1}$, *a* = 8.4645 (8), *b* = 10.2718 (13), *c* = 11.2804 (11) Å, α = 74.47 (1), β = 66.96 (1), γ = 63.37 (1)°, *V* = 801.7 Å³, *Z* = 2, *D_x* = 1.377 Mg m⁻³, λ (Cu *K*α) =

1.54184 Å, μ = 23.6 mm⁻¹, *F*(000) = 344, *T* = 293 K, *R* = 0.049 (*wR* = 0.054) for 2119 unique reflections [*I* > 3σ(*I*)]. The molecular geometry shows that the two aryl groups are in a *trans* configuration relative to the

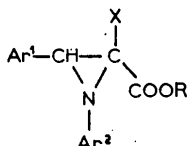
0108-2701/89/081189-04\$03.00

© 1989 International Union of Crystallography

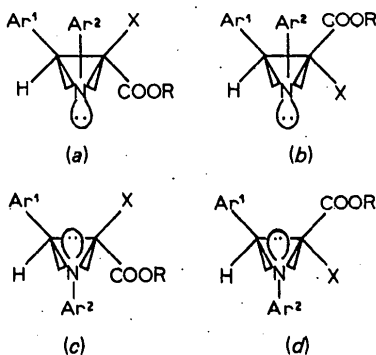
aziridine ring and corroborates results obtained from ¹H NMR spectroscopy.

Introduction. Les énolates métalliques dérivés des dihalogénoacétates d'alkyle réagissent sur les imines aromatiques en donnant des aziridines hautement fonctionnalisées renfermant sur le même atome de carbone, en position 2 du cycle, un atome d'halogène et une fonction ester (Coutrot & El Gadi, 1985).

Ainsi les dichloroacétates ou dibromoacétates d'alkyle conduisent avec de très bons rendements à la famille d'aziridines schématisée ci-dessous:



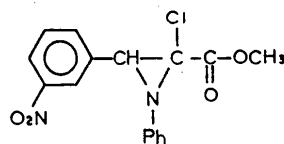
La préparation de ces composés est totalement stéréosélective, ce qui est remarquable car quatre couples de diastéréoisomères racémiques sont en effet envisageables, *a priori*, pour un même ester aziridinique α -halogéné, dont le schéma suivant représente les configurations de l'un des diastéréoisomères de chaque couple:



Comme il a été montré dans la série voisine des aziridines esters non halogénés (Pierre, Baret & Arnaud, 1971) que les configurations stables à température ambiante sont celles où les deux groupes aryles sont en position *trans*, il est probable que les aziridines esters chlorés obtenus présentent aussi cette disposition *trans* des deux motifs aryles. Dans cette hypothèse, l'attribution de la configuration qui est restreinte alors au choix entre (c) ou (d) ne peut pas être déterminée facilement à l'aide des analyses spectroscopiques habituelles. Il est en effet difficile, lorsqu'un seul isomère est obtenu, d'attribuer la configuration correspondante à partir de seules données RMN ¹H quand il n'existe pas sur le cycle aziridine deux hydrogènes en position 2 et 3.

Afin de connaître avec certitude la stéréochimie des aziridines esters α -halogénés préparés, la détermination

de la structure cristalline par diffraction des rayons X du composé ci-dessous a donc été entreprise:



Partie expérimentale. Cristaux de couleur jaune obtenus par purification sur une colonne d'alumine par chromatographie, suivie d'une recristallisation dans l'éthanol. Dimensions du cristal: 0,11 × 0,18 × 0,29 mm, diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4, radiation Cu K α , monochromateur en graphite, balayage ω -2 θ , temps maximum de balayage: 180 s, vitesses de balayage comprises entre 0,5 et 3,3° min⁻¹, balayage ω (°): 1 + 0,2tg θ , ouverture du compteur (mm): 2 + 0,8tg θ . Groupe d'espace centrosymétrique retenu d'après la résolution de la structure; paramètres de maille d'après les positions angulaires de 25 réflexions comprises dans le domaine 6 < θ < 25°. Données enregistrées pour θ compris entre 2 et 60° avec -9 < h < 9, -11 < k < 11 et 0 < l < 12 et corrigées du fond continu, du facteur de Lorentz et de polarisation. Vérification du système cristallin par inspection des intensités classées par (sin θ)/ λ croissants. Corrections d'absorption effectuées par la méthode de Coppens, Leiserowitz & Rabinovich (1965). Faces cristallines utilisées: {001}, {00 $\bar{1}$ }, {101}, { $\bar{1}0\bar{1}$ }, {11 $\bar{1}$ } et { $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ }; valeurs extrémales du coefficient de transmission: 80,4 et 72,1%; réflexions de référence mesurées périodiquement toutes les heures sans mise en évidence d'un affaiblissement de leur intensité; pas de réflexions redondantes. Structure résolue par les méthode directes en utilisant MULTAN (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982), paramètres affinés par moindres carrés avec matrice complète à partir des F pour lesquels I > 3 σ (I), pondération w = 1/ σ^2 (I); système de programmes Enraf-Nonius SDP:VAX (Frenz, 1978) installé sur VAX 750-VMS, facteurs de diffusion atomique de Cromer & Waber (1974), facteurs de diffusion anormale de Cromer (1974), 248 réflexions non-observées, 2119 uniques. Atomes non-hydrogène affinés avec paramètres d'agitation thermique anisotrope; atomes d'hydrogène localisés sur les séries de Fourier ΔF et affinés avec paramètres thermiques isotropes. R final = 0,049, wR = 0,055, S = 11,4 pour 261 variables. Variation maximale pour les atomes non-hydrogène à la fin de l'affinement: 0,12 σ [β_{23} de O(4)], coefficient d'extinction g = 1,68 (2) × 10⁻⁵ [|F_c| = |F_o| (1 + gI_o)], $\Delta\rho_{\max}$ = 0,32 (5) e Å⁻³.

Discussion. Les coordonnées atomiques finales des atomes non-hydrogène, excepté l'atome H(C1), figurent dans le Tableau 1 et les distances interatomiques et les

Tableau 1. Coordonnées atomiques et paramètres thermiques isotropes équivalents

	x	y	z	B_{eq}^* (Å ²)
Cl	0,5307 (1)	0,22982 (9)	0,58511 (9)	4,28 (2)
C(1)	0,2204 (4)	0,2924 (3)	0,8109 (3)	3,17 (8)
C(2)	0,3612 (4)	0,3447 (3)	0,7050 (3)	3,12 (8)
C(3)	0,4204 (4)	0,4431 (3)	0,7406 (3)	3,37 (8)
C(4)	0,6359 (5)	0,5522 (4)	0,6843 (4)	5,9 (1)
N(1)	0,1717 (3)	0,4001 (3)	0,7044 (2)	3,13 (6)
N(2)	0,2835 (4)	-0,1924 (3)	1,0551 (3)	5,2 (1)
O(1)	0,3307 (3)	0,5045 (2)	0,8368 (2)	4,59 (6)
O(2)	0,5708 (3)	0,4580 (2)	0,6529 (2)	4,40 (6)
O(3)	0,3431 (4)	-0,1643 (3)	1,1232 (3)	6,8 (1)
O(4)	0,2515 (5)	-0,3022 (3)	1,0752 (4)	8,3 (1)
C(11)	0,0472 (4)	0,5488 (3)	0,7218 (3)	3,08 (7)
C(12)	-0,1053 (4)	0,5836 (3)	0,8323 (3)	3,72 (9)
C(13)	-0,2330 (5)	0,7263 (4)	0,8409 (4)	4,8 (1)
C(14)	-0,2124 (5)	0,8353 (4)	0,7420 (4)	5,5 (1)
C(15)	-0,0567 (5)	0,7994 (4)	0,6321 (4)	5,3 (1)
C(16)	0,0703 (5)	0,6574 (4)	0,6226 (4)	4,2 (1)
C(21)	0,2171 (4)	0,1460 (3)	0,8225 (3)	3,36 (8)
C(22)	0,2544 (4)	0,0457 (3)	0,9275 (3)	3,50 (8)
C(23)	0,2481 (4)	-0,0883 (3)	0,9408 (4)	3,82 (9)
C(24)	0,2090 (5)	-0,1299 (4)	0,8528 (4)	5,0 (1)
C(25)	0,1740 (5)	-0,0297 (4)	0,7473 (4)	5,5 (1)
C(26)	0,1791 (5)	0,1071 (4)	0,7316 (4)	4,7 (1)
H(C1)	0,179 (4)	0,327 (3)	0,885 (3)	2,7 (7)†

* Les paramètres thermiques équivalents isotropes sont calculés à l'aide de la relation:

$$\frac{4}{3} \sum \beta_{ij} a_i a_j a_k^*$$

† Affinement de B isotrope.

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

C(1)–C(2)	1,501 (4)	C(1)–N(1)	1,451 (4)
C(1)–H(C1)	0,88 (3)	C(1)–C(21)	1,485 (5)
C(2)–N(1)	1,444 (4)	C(2)–C(3)	1,505 (6)
C(2)–C(1)	1,760 (3)	C(3)–O(1)	1,202 (4)
C(3)–O(2)	1,315 (4)	O(2)–C(4)	1,477 (6)
N(1)–C(11)	1,427 (3)	C(11)–C(12)	1,384 (4)
C(12)–C(13)	1,378 (4)	C(13)–C(14)	1,372 (5)
C(14)–C(15)	1,392 (5)	C(15)–C(16)	1,372 (4)
C(16)–C(11)	1,375 (4)	C(21)–C(22)	1,383 (4)
C(2)–C(23)	1,366 (5)	C(23)–C(24)	1,375 (7)
C(24)–C(25)	1,382 (5)	C(25)–C(26)	1,386 (6)
C(26)–C(21)	1,382 (7)	C(23)–N(2)	1,474 (5)
N(2)–O(3)	1,217 (6)	N(2)–O(4)	1,218 (5)
C(2)–C(1)–N(1)	58,5 (2)	C(2)–C(1)–C(21)	123,6 (2)
C(2)–C(1)–H(C1)	115 (2)	N(1)–C(1)–C(21)	118,6 (3)
N(1)–C(1)–H(C1)	115 (2)	C(21)–C(1)–H(C1)	115 (2)
Cl–C(2)–C(1)	119,2 (3)	Cl–C(2)–C(3)	116,1 (2)
Cl–C(2)–N(1)	115,9 (3)	C(1)–C(2)–C(3)	116,5 (3)
C(1)–C(2)–N(1)	59,0 (2)	C(3)–C(2)–N(1)	118,1 (2)
C(2)–C(3)–O(1)	121,5 (3)	C(2)–C(3)–O(2)	112,6 (3)
O(1)–C(3)–O(2)	125,8 (4)	C(1)–N(1)–C(2)	65,5 (2)
C(1)–N(1)–C(11)	122,6 (3)	C(2)–N(1)–C(11)	122,3 (3)
O(3)–N(2)–O(4)	124,0 (4)	O(3)–N(2)–C(23)	118,4 (3)
O(4)–N(2)–C(23)	117,6 (4)	C(3)–O(2)–C(4)	114,7 (3)
N(1)–C(11)–C(12)	120,9 (3)	N(1)–C(11)–C(16)	119,4 (2)
C(12)–C(11)–C(16)	119,5 (3)	C(11)–C(12)–C(13)	119,6 (3)
C(12)–C(13)–C(14)	121,4 (3)	C(13)–C(14)–C(15)	118,5 (3)
C(14)–C(15)–C(16)	120,4 (3)	C(11)–C(16)–C(15)	120,6 (3)
C(1)–C(21)–C(22)	118,7 (4)	C(1)–C(21)–C(26)	122,1 (3)
C(2)–C(21)–C(26)	119,2 (3)	C(1)–C(22)–C(23)	119,4 (4)
N(2)–C(23)–C(24)	118,6 (4)	N(2)–C(23)–C(24)	118,5 (3)
C(22)–C(23)–C(24)	122,9 (3)	C(23)–C(24)–C(25)	117,4 (4)
C(24)–C(25)–C(26)	120,9 (5)	C(21)–C(26)–C(25)	120,3 (3)

angles valentiels dans le Tableau 2. Une vue stéréoscopique de la molécule est présentée à la Fig. 1.*

Les atomes C(1), C(2), N(1), C(11) et C(21), y compris l'atome H(C1), situés le plus au centre de la molécule, sont les moins agités thermiquement. Les distances interatomiques et les angles entre les liaisons n'appellent pas de remarques particulières. Pour ce qui concerne notamment le cycle aziridine, les distances observées entre l'atome d'azote N(1) et les deux atomes de carbone adjacents C(1) et C(2) sont comparables à celles déterminées par Ko, Olansky & Moncrief (1975) dans l'(aziridiny-1)-2 phényl-1 éthanol, où l'atome d'azote du cycle est lié à un atome de carbone aliphatique [N(11)–C(9) = 1,457 (5), N(11)–C(10) = 1,447 (4) Å], situation assez similaire à celle rencontrée dans cette étude. Les radicaux phényle et nitro-3 phényle sont remarquablement plans: Les atomes C(11) à C(16) ne s'écartent pas du plan moyen de plus de 0,008 (5) Å. Pour les atomes C(21) à C(26), cet écart n'excède pas 0,008 (4) Å. On peut noter que le

* Les listes des coordonnées des atomes d'hydrogène, des paramètres thermiques anisotropes, des angles de torsion, des équations des fragments moléculaires plans, des distances d'atomes à ces plans, des angles dièdres entre ces plans et des facteurs de structure ont été déposées au British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51826: 20 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.

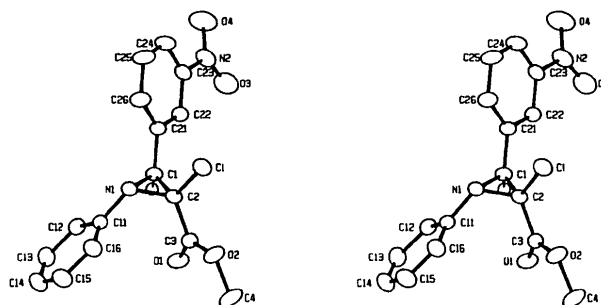


Fig. 1. Vue stéréoscopique (Johnson, 1965) du composé cité tracée avec des ellipsoïdes à 50% de probabilité.

radical NO₂, en *mé*ta du phényle C(21) à C(26), fait un angle de 10,3° avec le plan du phényle auquel il est lié.

La configuration moléculaire mise en évidence à partir de l'équation du plan contenant les atomes N(1), C(1) et C(2) et en adjoignant les atomes Cl, C(3), C(11), C(21) et H(C1), montre que les atomes C(11), C(3) et H(C1) sont situés du même côté du plan respectivement à -1,111 (3), -1,279 (3) et -0,769 (29) Å, tandis que, vers la face opposée, se trouvent les atomes Cl et C(21) respectivement à 1,488 (1) et 1,192 (3) Å. La configuration ainsi obtenue est celle représentée en (c) sur les schémas précédents.

Cette configuration avait été envisagée avec une forte présomption suite à l'analyse RMN ¹H et suite à la discussion des différentes configurations possibles des états de transition conduisant aux aziridines esters α-halogénés (El Gadi, 1987).

Le fait que pour Ar¹ = *m*-NO₂Ph, Ar² = Ph, R = CH₃, la configuration *trans* des aryles Ar¹ et Ar² liée à la relation *cis* entre Ar¹ et Cl soit établie sans ambiguïté par ce travail conforte les résultats précédents.

Il est en effet peu probable que la réaction de type Darzens qui permet la synthèse de ces produits puisse conduire à des stéréoisomères uniques de configuration différente selon les imines utilisées.

Références

COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038
 COUTROT, PH. & EL GADI, A. (1985). *J. Organomet. Chem.* **280**, C11–C13.

CROMER, D. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV, Tableau 2.3.1. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV, Tableau 2.2B. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 EL GADI, A. (1987). Thèse de Doctorat, Univ. de Nancy I, France.
 FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf–Nonius CAD-4 SDP—A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination*. Dans *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTJOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64–71. Delft Univ. Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
 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 de Louvain, Belgique.
 PIERRE, J. L., BARET, P. & ARNAUD, P. (1971). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3619–3628.
 KO, T.-H., OLANSKY, L. & MONCRIEF, J. W. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1875–1878.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 1192–1194

Structure of 1-Benzoyl-3-propylthiourea

BY A. DAGO AND YU. SHEPELEV

Departamento de Química Analítica, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Apartado 6880, Ciudad de la Habana, Cuba

AND F. FAJARDO, F. ALVAREZ AND R. POMÉS

Academia de Ciencias de Cuba, Ciudad de la Habana, Zona Postal Habana 2, Cuba

(Received 2 January 1988; accepted 3 January 1989)

Abstract. C₁₁H₁₄N₂OS, *M_r* = 222.1, monoclinic, *P*2₁/*n*, *a* = 10.951 (5), *b* = 20.52 (2), *c* = 5.724 (4) Å, *γ* = 110.85 (5)°, *V* = 1202 (5) Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.23 g cm⁻³, λ(Mo *Kα*) = 0.71069 Å, *μ* = 2.4 cm⁻¹, *T* = 298 K, *F*(000) = 472, final *R* = 0.065 for 1471 reflections. The crystal structure is built up of C₁₁H₁₄N₂OS units linked into dimers by N–H...S intermolecular hydrogen bonds.

only. In both states the molecule has a structure with an intramolecular hydrogen bond between the H atom of the NH group in position 3 and the O atom of the carbonyl group. In the solid state the 1-(*p*-chlorobenzoyl)-3-fenylthiourea has a dimeric structure (Dago *et al.*, 1988). It is interesting to investigate whether these structural characteristics remain when the aryl group in position 3 is substituted by an aliphatic group.

Introduction. It is known that N-substituted thioureas in general possess a wide spectrum of bioactivity: antituberculose, hypnotic, antiviral and pesticide properties are known (Schroeder, 1955). In particular, some acylthioureas have potent fungicidal action (Macías, Rodríguez & Rivero, 1986). It has been shown that 1-aryloyl-3-arylthioureas in solution (Otazo, Gra & Macías, 1979; Macías, Otazo, Gra & Beletskaya, 1982) and in the solid state (Dago, Simonov, Pobedinskaya, Macías & Martin, 1987, 1988) are in thioamidic form

Experimental. Single crystals of the title compound were obtained by the reaction of propylamine with benzoyl isothiocyanate obtained *in situ* by a published method (Macías, Otazo & Beletskaya, 1982): reaction of benzoyl chloride with ammonium isothiocyanate in acetone. Crystal 0.2 × 0.2 × 0.1 mm. All data collected on Syntex *P*2₁ diffractometer with graphite-monochromatized Mo *Kα* radiation. Lattice parameters were refined by least squares utilizing 15 medium-angle reflections (10 ≤ 2θ ≤ 18°). Data were collected using