

cyclohexane structure (Hendrickson, 1964; Sato *et al.*, 1975). C—C and C—N bond lengths are in good agreement with values found in other piperidine derivatives (Rees & Weiss, 1971; Birnbaum, 1967). In the anion the C—C bond distances agree with expected values and the aliphatic chain C12—C13—C14—C15—C16 is almost planar, the torsion angles across the C13—C14 and C14—C15 bonds being $-179.4(2)$ and $178.6(2)^\circ$. The conformation of the ionized carboxyl group [C11—O2 1.254(2); C11—O3 1.268(2) Å] expressed by the torsion angle O2—C11—C12—C13 = $-77.3(2)^\circ$ indicates that the plane of the carboxylic group is almost orthogonal to the plane of the alkyl chain.

References

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1973). *NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System*. Accession Nos. 133–147. *J. Appl. Cryst.* **6**, 309–346.
- BERLINER, L. J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1198–1202.
- BIRNBAUM, G. I. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 526–535.
- BORDEAUX, D. & LAJZÉROWICZ, J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 790–792.
- CYGLER, M., GRABOWSKI, M. J., SKOLIMOWSKI, J. & SKOWROŃSKI, R. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2327–2331.
- GOAMAN, L. C. G. & GRANT, D. F. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1604–1610.
- HENDRICKSON, J. B. (1964). *J. Org. Chem.* **29**, 991–992.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- JACHONTOV, L. N. (1984). *Usp. Chim.* **53**, 1304–1324.
- KETTMANN, V., KELLÖ, E., VRÁBEL, V., GARAJ, J., KARVAŠ, M., GÖGHOVÁ, M. & DURMIS, J. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 787–791.
- LAJZÉROWICZ-BONNETEAU, P. J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 196–199.
- LEISEROWITZ, L. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 775–802.
- MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCO, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- REES, B. & WEISS, R. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 932–940.
- SATO, S., YOSHIOKA, T. & TAMURA, C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1385–1392.
- SCOTT, G. (1983). *Br. Polym. J.* **15**, 208–223.
- TAMURA, C., SATO, S. & YOSHIOKA, T. (1969). *Tetrahedron Lett.* pp. 547–549.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 1926–1928

Structure du Bromure de Carboxyméthyl-3 Thiazolium

PAR L. DUPONT ET O. DIDEBERG

Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique B5, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

ET B. PIROTTE ET J. DELARGE

Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, Institut de Pharmacie F1, Université de Liège, rue Fusch, 3–5, B-4000 Liège, Belgique

(Reçu le 31 mars 1989, accepté le 18 avril 1989)

Abstract. 3-(Carboxymethyl)thiazolium bromide, $C_5H_6NO_2S^+ \cdot Br^-$, $M_r = 224.08$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 6.839(1)$, $b = 10.047(8)$, $c = 11.769(4)$ Å, $V = 808.59(1)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.840$ g cm⁻³, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 51.5$ cm⁻¹, $F(000) = 440$, $T = 290$ K, final $R = 0.059$ for 949 observed reflections. The structure was solved by the Patterson method. The cohesion of the crystal is the result of van der Waals interactions and a strong OH...Br hydrogen bond [O...Br = 3.143(5) Å].

Introduction. Le bromure de carboxyméthyl-3 thiazolium (Fig. 1) est un produit de synthèse étudié dans le cadre d'une recherche d'inhibiteurs potentiels de protéases à sérine. Il est structuralement apparenté au composé porteur d'une chaîne latérale

phénylacétamide en position 5 dont la structure cristalline, sous forme de bétaine, a fait l'objet d'une publication récente (Dupont, Dideberg, Sbit, Pirotte & Delarge, 1989).

La détermination de la structure cristalline de ce sel de thiazolium permettra d'établir des comparaisons géométriques dans cette série de molécules peu connues.

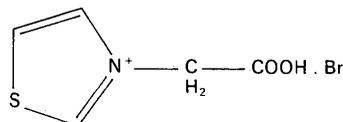


Fig. 1. Formule chimique.

Partie expérimentale. Cristallisé dans le méthanol. Cristal incolore: $0,5 \times 0,7 \times 0,4$ mm. Paramètres de la maille déterminés à partir de 24 réflexions ($39,9 \leq 2\theta \leq 42,5^\circ$). Diffractomètre Siemens, 1105 réflexions mesurées, $3,4 \leq 2\theta \leq 55,0^\circ$, Mo $K\alpha$, monochromatisé au graphite, balayage ω , 1087 réflexions indépendantes, $0 \leq h \leq 8$, $0 \leq k \leq 12$, $0 \leq l \leq 15$, $R_{\text{int}} = 0,03$. Réflexions de référence: $1167 \leq F_o(543) \leq 1241$ et $1192 \leq F_o(543) \leq 1272$. Corrections d'absorption par la méthode semi-empirique de North, Phillips & Mathews (1968): facteurs de transmission compris entre 0,09 et 0,14. Structure déterminée avec *SHELX86* (Sheldrick, 1986). Affinement basé sur *F* (matrice entière des équations normales) avec *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Facteurs de diffusion sont ceux de *SHELX*. Facteurs de température anisotrope affinés pour tous les atomes sauf les H. Ceux-ci placés à des positions standard sauf H[O(1)], par Fourier-différence. Facteur *B* global des H affiné $3,9$ (9) \AA^2 . Facteur résiduel final $R = 0,059$ pour 949 réflexions observées [$I > 2,5\sigma(I)$]; $wR = 0,069$ avec $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0,00056F_o^2]$. $\Delta/\sigma \leq 0,003$. Limites des hauteurs de pic dans la série de Fourier-différence finale: $-0,5$ et $0,5 \text{ \AA}^{-3}$. Les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotrope équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1.* La Fig. 2 montre une vue de la molécule avec la numérotation des atomes.

Discussion. La comparaison des longueurs et des angles des liaisons de la structure étudiée (I) (Tableau 2) avec ceux de la bétaine phénylacétylamino-5 thiazolium acetate-3 2,63 hydrate (Dupont *et al.*, 1989) (II) et ceux de la thiamine naphthalenedisulfonate-1,5 monohydrate (Shin & Lah, 1987) (III) montre l'influence sur les paramètres géométriques du thiazolium, des diverses substitutions sur le cycle. On a en effet N(1)—CH₂—, C(3)—H, C(4)—H dans (I), N(1)—CH₂—, C(3)—H, C(4)—NH—CO— dans (II), et N(1)—CH₂—, C(3)—CH₃ et C(4)—CH₂— dans (III). Il en résulte notamment les distances: C(5)—N(1) 1,325 (12) (I), 1,318 (3) (II) et 1,310 (6) (III), C(3)—N(1) 1,396 (12) (I), 1,377 (3) (II) et 1,403 (6) (III), C(3)—C(4) 1,432 (13) (I), 1,360 (3) (II) et 1,326 (7) \AA (III). La liaison extracyclique N(1)—C(2) subit également des variations significatives 1,441 (10) (I), 1,478 (3) (II) et 1,493 (6) (III) \AA . Les écarts entre les différentes distances S—C analogues sont moins significatifs. Il y a

Tableau 1. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^4$) *des atomes non-hydrogène et les* B_{eq} *avec les écarts-type*

$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}\pi^2 \sum_i U_{ij} a_i^* a_j^* a_i^*$, où \mathbf{a} , est la constante de la maille directe. La correction de température $q_r = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a_1^{*2} + \dots + 2U_{13}hka_1^*a_3^* + \dots)]$.

	x	y	z	B_{eq} (\AA^2)
C(1)	13959 (15)	-1323 (11)	10793 (7)	3,7 (2)
C(2)	12996 (13)	-466 (10)	9868 (7)	3,2 (2)
C(3)	13784 (17)	-1306 (11)	7915 (9)	4,1 (2)
C(4)	15248 (12)	-1239 (7)	7047 (6)	2,4 (2)
C(5)	15818 (13)	193 (10)	8753 (7)	3,6 (2)
Br(1)	14954 (1)	-2359 (1)	13917 (1)	3,5 (1)
N(1)	14175 (10)	-501 (8)	8854 (6)	3,1 (2)
O(1)	12858 (11)	-1281 (8)	11726 (5)	4,5 (2)
O(2)	15476 (12)	-1868 (11)	10699 (6)	5,4 (2)
S(1)	17017 (6)	-104 (3)	7536 (2)	5,1 (1)

Tableau 2. *Distances* (\AA) *et angles de valence* ($^\circ$)

Les écarts-type sont entre parenthèses.

C(2)—C(1)	1,537 (12)	N(1)—C(3)	1,396 (12)
O(1)—C(1)	1,332 (11)	S(1)—C(4)	1,759 (8)
O(2)—C(1)	1,178 (13)	N(1)—C(5)	1,325 (12)
N(1)—C(2)	1,441 (10)	S(1)—C(5)	1,678 (9)
C(4)—C(3)	1,432 (13)		
O(1)—C(1)—C(2)	108,9 (8)	S(1)—C(4)—C(3)	106,2 (6)
O(2)—C(1)—C(2)	124,9 (9)	S(1)—C(5)—N(1)	113,4 (7)
O(2)—C(1)—O(1)	126,2 (9)	C(3)—N(1)—C(2)	124,2 (8)
N(1)—C(2)—C(1)	109,4 (8)	C(5)—N(1)—C(2)	122,4 (8)
N(1)—C(3)—C(4)	113,8 (9)	C(5)—N(1)—C(3)	113,3 (8)
C(4)—S(1)—C(5)	93,4 (4)		

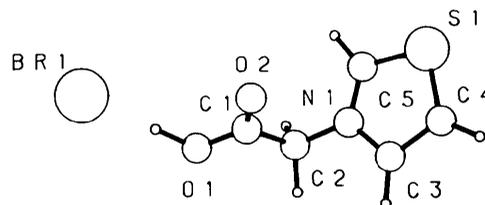


Fig. 2. Vue en perspective avec la numérotation des atomes.

donc une plus grande délocalisation dans (I), surtout au niveau de C(3)—C(4). Le cycle thiazolium est plan ($P1$). La distance maximum à $P1$ correspond à C(5) 0,008 (10) \AA . C(2) s'écarte de $P1$ de $-0,096$ (10) \AA . Les trois liaisons autour de l'azote quaternaire N(1) sont pratiquement coplanaires. N(1) est distant du plan C(2), C(3), C(5) de 0,024 (8) \AA . D'autre part, C(1) et les trois atomes qui lui sont liés sont coplanaires ($P2$). La somme de trois angles de liaison autour de C(1) vaut $360,0^\circ$. Les distances C=O et C—OH, ainsi que les angles relatifs au groupement C—COOH s'écartent quelque peu des valeurs typiques selon Borthwick (1980) [C=O 1,21 (3), C—OH 1,31 (2) \AA , \angle C—C—OH 112 (2) et \angle C—C=O 123 (2) $^\circ$], probablement à cause de la liaison hydrogène O(1)—H \cdots Br(1) dont les paramètres géométriques sont: O(1) \cdots Br(1) 3,143 (5), O(1)—H(1) 1,10 (5), H(1) \cdots Br(1) 2,06 (5) \AA , \angle O(1)—H(1)—Br(1) 171 (2) et \angle C(1)—O(1)—H(1) 117 (2) $^\circ$. Il s'agit d'une forte liaison hydrogène, plus forte encore que celle décrite par Oskarsson (1976)

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des équations des plans moyens, des distances interatomiques et des coordonnées des atomes H ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 52113 (10 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.

dans l'étude comparée par diffraction X et par diffraction neutronique des structures du bromhydrate de l'acide iminodiacétique normal et deutéré. En particulier $O(2) \cdots Br$ vaut 3,214 (3), $H \cdots Br$ 2,265 (3) Å et $\angle O-H-Br$ 162,2 (3)° dans l'étude par neutron du composé deutéré. Si $P3$ est le plan $N(1)$, $C(2)$, $C(1)$, on peut décrire la conformation moléculaire par les angles dièdres $P1-P3$ 101,6 (2) et $P2-P3$ 1,6 (2)°.

Les auteurs remercient M. M. Vermeire pour son assistance au niveau des mesures diffractométriques.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 1928–1930

Structure de la Bétaïne de Carboxyméthyl-1 Phénylacétylamino-4 Triazolium-1,2,4

PAR L. DUPONT ET O. DIDEBERG

Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique B5, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

ET B. PIROTTE ET J. DELARGE

Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, Institut de Pharmacie F1, Université de Liège, rue Fusch 3–5, B-4000 Liège, Belgique

(Reçu le 28 février 1989, accepté le 18 avril 1989)

Abstract. 1-(Carboxyméthyl)-4-(phénylacétylamino)-1,2,4-triazolium bêtaïne, $C_{12}H_{12}N_4O_3$, $M_r = 260.25$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 4.841$ (4), $b = 37.837$ (9), $c = 7.202$ (5) Å, $\beta = 98.33$ (1)°, $V = 1305.1$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.324$ g cm⁻³, $\lambda(Cu K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 7.34$ cm⁻¹, $F(000) = 544$, $T = 290$ K, final $R = 0.073$ for 1358 observed reflections. The structure was solved by direct methods. Bond distances and angles are consistent with a quaternary N atom in the triazole and a negative charge on the carboxylate group. Molecules are linked together through van der Waals interactions and a short $NH \cdots O$ hydrogen bond [2.624 (5) Å].

Introduction. La bêtaïne de carboxyméthyl-1 phénylacétylamino-4 triazolium-1,2,4 (1) (Fig. 1) est une molécule originale de synthèse présentée comme un inactivateur potentiel d'enzymes à sérine. (Les détails de synthèse feront l'objet d'un article séparé.)

Il est bien connu que la fonction amide extracyclique des sels d'acylamino-4 triazolium-1,2,4 présente un caractère acide prononcé, comparable à celui d'une fonction carboxylique (Timpe, 1974). D'autre part, la fonction carboxylique de l'halogénure acide correspondant (2) (Fig. 1) possède un caractère acide exalté par la présence en α d'un

References

- BORTHWICK, P. W. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 628–632.
 DUPONT, L., DIDEBERG, O., SBIT, M., PIROTTE, B. & DELARGE, J. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 419–421.
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
 OSKARSSON, Å. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2163–2170.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
 SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Göttingen, République Fédérale d'Allemagne.
 SHIN, W. & LAH, M. S. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 125–129.

hétérocycle azoté dont le pouvoir électrocaptateur est augmenté par suite de son alkylation.

La molécule (1) est la forme de protonation intermédiaire entre l'halogénure acide (2) et l'amide anionique (3) (Fig. 1).

La structure cristalline de (1) est destinée à contribuer à la définition du site apparent de première déprotonation.

Partie expérimentale. Cristallisé dans l'eau. Cristal incolore: 0,3 × 0,5 × 0,2 mm. Paramètres de la maille déterminés à partir des réflexions ($45,0 \leq 2\theta \leq 82,0^\circ$). Diffractomètre Siemens, 2075 réflexions mesurées, $4,6 \leq 2\theta \leq 118,0^\circ$, Cu $K\alpha$ monochromatisé au graphite, balayage ω , 1865 réflexions indépendantes, $R_{int} = 0,03$, $-5 \leq h \leq 5$, $0 \leq k \leq 42$, $0 \leq l \leq 7$. Réflexions de référence: $2433 \leq F_o(083) \leq 2496$ et $4245 \leq F_o(1,12,1) \leq 4328$. Corrections d'absorption par la méthode semi-empirique de North, Phillips & Mathews (1968): facteurs de transmission compris entre 0,76 et 0,84. Structure déterminée avec *SHELXS86* (Sheldrick, 1986). Affinement basé sur *F* (matrice entière des équations normales) avec *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Facteurs de diffusion sont ceux de *SHELX*. Facteurs de température anisotropes pour tous les atomes sauf les H. Ceux-ci placés à des positions