

Table 4. Bond distances (Å), bond angles (°) and deviations from the pyrazolinium ring plane (Å), with *e.s.d.*'s in parentheses

	(I)	(II)	(III)
Bonds			
N(1)—N(2)	1.456 (3)	1.462 (4)	1.414 (4)
N(2)—C(3)	1.282 (4)	1.267 (5)	1.274 (5)
C(3)—C(4)	1.494 (4)	1.501 (5)	1.474 (5)
C(4)—C(5)	1.533 (4)	1.518 (5)	1.531 (5)
C(5)—N(1)	1.529 (3)	1.532 (5)	1.529 (5)
C(3)—C(6)	1.482 (4)	1.487 (5)	1.489 (5)
C(5)—C(7)	1.512 (4)	1.503 (6)	1.514 (5)
C(5)—C(8)	1.526 (4)	1.518 (4)	1.527 (5)
N(1)—C(9)			1.294 (5)
C(9)—C(10)			1.485 (5)
C(9)—C(11)			1.480 (5)
Endocyclic angles			
N(1)—N(2)—C(3)	106.9 (2)	107.0 (3)	107.6 (3)
N(2)—C(3)—C(4)	115.4 (2)	115.2 (3)	115.5 (3)
C(3)—C(4)—C(5)	103.0 (2)	102.8 (3)	103.7 (3)
C(4)—C(5)—N(1)	100.0 (2)	99.7 (3)	99.6 (3)
C(5)—N(1)—N(2)	109.1 (2)	108.2 (3)	110.9 (3)
Atoms included in LS plane			
N(1)	-0.098 (2)	-0.136 (3)	0.061 (3)
N(2)	-0.072 (3)	0.063 (3)	-0.030 (3)
C(3)	0.039 (3)	0.045 (3)	-0.028 (3)
C(4)	-0.123 (3)	-0.132 (3)	-0.107 (4)
C(5)	0.160 (3)	0.170 (3)	-0.105 (3)

References

- BANERJEE, A. & BROWN, C. J. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 82–84.
 BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 GALLOWAY, R. C., NASSIMBENI, L. R. & STEPHEN, A. M. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1766–1769.
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
 LAMCHEN, M., PUGH, W. & STEPHEN, A. M. (1954a). *J. Chem. Soc.* pp. 2429–2434.
 LAMCHEN, M., PUGH, W. & STEPHEN, A. M. (1954b). *J. Chem. Soc.* pp. 4418–4425.
 LAMCHEN, M. & STEPHEN, A. M. (1955). *J. Chem. Soc.* pp. 2044–2045.
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
 PUGH, W. (1954). *J. Chem. Soc.* pp. 2423–2428.
 PUGH, W. & STEPHEN, A. M. (1953). *J. Chem. Soc.* pp. 354–355.
 RATHBONE, E. B. & STEPHEN, A. M. (1971). *J. S. Afr. Chem. Inst.* **24**, 155–158.
 RATHBONE, E. B., STEPHEN, A. M., SCHWERSSENSKI, J. & TYLER, J. B. (1975). *J. S. Afr. Chem. Inst.* **28**, 287–291.
 SCHALKWYK, T. G. D. VAN, STEPHEN, A. M. & HODGSON, J. B. (1976). *S. Afr. J. Sci.* **72**, 341–342.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 SOHN, E. G., MARKS, R. H. & PUGH, W. (1955). *J. Chem. Soc.* pp. 1753–1755.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 146–148

Structure du Tétraméthyl-3,3,5,5 Oxa-7 Bicyclo[4.1.0]heptanyl-1 Méthyl Sulfoxide $R_S SS$ (ou $S_S RR$)

PAR ANDRÉ LECLAIRE

Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux, CRISMAT-ISMRA, URA 1318,
 Bd du Maréchal Juin, 14032 Caen CEDEX, France

ET DANIEL BARILLIER ET MICHEL VAZEUX

Laboratoire des Composés Thioorganiques, UA 480, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

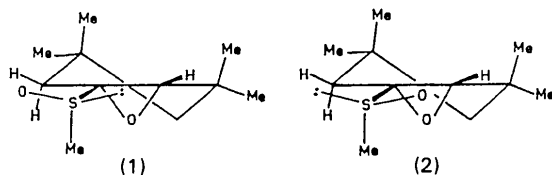
(Reçu le 5 mars 1989, accepté le 6 mars 1990)

Abstract. $C_{11}H_{20}O_2S$, $M_r = 216.34$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 12.538$ (1), $b = 8.587$ (2), $c = 11.411$ (4) Å, $\beta = 90.71$ (2)°, $V = 1228.4$ (8) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.17$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 0.24$ mm⁻¹, $F(000) = 472$, $T = 294$ K, $R = 0.039$, $wR = 0.039$ for 1412 independent reflections. Simple C—C bonds in the six-membered ring are shorter near the epoxide ring. The epoxide and sulfinyl O atoms are *syn* with respect to the S—C bond. The cyclohexyl ring has a half-chair conformation. The crystalline structure appears to be in accord with ¹H NMR indicating that the relative configurations of

the molecule are identical in both the solid state and solution.

Introduction. Les deux époxysulfoxydes (1) et (2), séparables par chromatographie sur silice, ont été préparés par action de l'ozone sur le méthylthio-1 tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexène (Barillier, Strobel, Morin & Paquer, 1982). Une étude comparée en RMN ¹H, basée sur les effets de solvants, nous a permis de proposer les structures (1) et (2) pour ces diastéréoisomères en solution (Barillier & Vazeux, 1986). L'arrangement spatial des substituants de

l'atome de soufre dans le composé (1) a depuis été confirmé par cristallographie (Leclaire, Barillier & Vazeux, 1987). Nous complétons cette étude en reportant la structure de l'isomère le plus polaire (2) nommé dans le titre.*



Partie expérimentale. Cristal transparent, $0,82 \times 0,65 \times 0,07$ mm. Paramètres de maille obtenus à partir de 25 réflexions sur CAD-4 Enraf-Nonius (Mo $K\alpha$ et monochromateur de graphite), mesures faites jusqu'à $\theta = 42^\circ$ avec un balayage $\omega - \frac{1}{2}\theta$ de $(1 + 0,35\text{tg}\theta)^\circ$; une ouverture de compteur $(1,1 + \text{tg}\theta)$ mm et un temps de mesure tel que $\sigma(I)/I < 0,018$, mais limité à 60 s; 5800 réflexions uniques, $-23 < h < 23$, $0 < k < 16$, $0 < l < 21$, absorption négligée, correction de Lp, contrôle de trois réflexions de référence toutes les 2000 s. Variation inférieure à 3%. La détermination et l'affinement de la structure réalisés avec 1412 réflexions avec $I > 3\sigma(I)$, $2\theta_{\text{max}} = 80^\circ$. Les atomes de soufre, oxygène et carbone ont été localisés à l'aide du programme MULTAN11/82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982). Hydrogènes localisés sur Fourier différence. L'affinement par moindres carrés (sur F avec matrice complète) des x, y, z, B_{iso} des hydrogènes et x, y, z, B_{ij} des autres atomes avec une pondération $w = f(\sin\theta/\lambda)$ évaluée par le programme POND (A. Leclaire, 1980, non publié) conduit aux paramètres du Tableau 1† et aux $R = 0,039$ et $wR = 0,039$ avec $S = 0,8$; $\Delta\rho < 0,5 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ et $\Delta/\sigma < 0,2$. Facteurs de diffusion et dispersion anormale provenant des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV, p. 71). Calculs réalisés sur IBM 3090 avec une adaptation locale des programmes classiques de calculs cristallographiques. Dessins obtenus à l'aide du programme METRICDC (A. Leclaire, 1985, non publié).

Discussion. La Fig. 1 représente la molécule vue selon la direction S—C(1); les positions relatives des atomes de carbone, de soufre et de l'atome d'oxygène du cycle époxyde sont les mêmes que celles de son

*La chiralité du soufre est déterminée par la séquence suivante: oxygène, époxy-1,2 cyclohexyle, méthyle et paire d'électrons (Cahn, Ingold & Prelog, 1966).

† Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 53121: 12 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_j \beta_j \mathbf{a}_j \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
S	0,49834 (5)	0,48326 (8)	0,32481 (7)	4,22 (1)
O(1)	0,55533 (15)	0,61722 (28)	0,38141 (25)	5,68 (6)
O(2)	0,33758 (15)	0,69203 (21)	0,29450 (17)	4,31 (4)
C(1)	0,35700 (18)	0,53308 (28)	0,32311 (23)	3,51 (5)
C(2)	0,32032 (18)	0,63958 (28)	0,41402 (23)	3,54 (5)
C(3)	0,20692 (19)	0,64040 (31)	0,45619 (25)	3,84 (5)
C(4)	0,13671 (19)	0,53502 (39)	0,37736 (26)	4,63 (6)
C(5)	0,18425 (21)	0,38151 (35)	0,33640 (28)	4,40 (6)
C(6)	0,28484 (21)	0,41357 (33)	0,26520 (26)	4,14 (6)
C(7)	0,16508 (29)	0,80863 (40)	0,44850 (28)	5,88 (9)
C(8)	0,51621 (24)	0,50230 (39)	0,17002 (32)	5,33 (7)
C(9)	0,10130 (29)	0,30306 (59)	0,25513 (44)	8,01 (13)
C(10)	0,21378 (38)	0,27005 (39)	0,43609 (39)	6,36 (10)
C(11)	0,20647 (24)	0,59067 (38)	0,58505 (27)	4,90 (7)

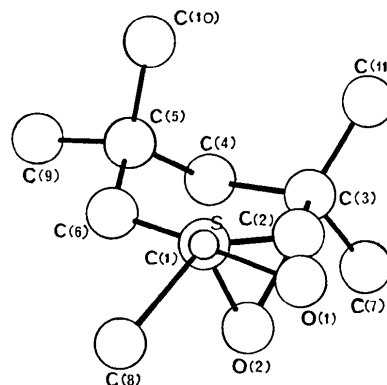


Fig. 1. Projection orthogonale de la molécule de $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$ selon la direction S—C(1).

diastéréoisomère S_s, S, S (ou R_s, R, R) (Leclaire, Barillier & Vazeux, 1987), par contre l'oxygène lié à l'atome de soufre et le doublet électronique de ce dernier sont invertis d'un isomère à l'autre. Les liaisons S—O et S—C (Tableau 2) ainsi que la répartition des angles du cycle époxyde sont les mêmes dans les deux diastéréoisomères (1) et (2). En passant d'un isomère à l'autre les angles autour de C(1) avec les atomes extérieurs au cycle époxyde, diffèrent d'environ 3° . Comme dans l'isomère le moins polaire (1), les liaisons C—C du cyclohexyle passent progressivement d'une longueur fortement raccourcie [$\text{C}(1)\text{—C}(2) = 1,461$ (4) Å]; $\langle \text{C—C} \rangle_2^* = 1,511$ (5) Å pour les liaisons C(1)—C(6) et C(2)—C(3) à une longueur normale $\langle \text{C—C} \rangle_7 = 1,534$ (5) Å en fonction de leur éloignement du cycle. Par ailleurs le calcul de plan C(1), C(2), C(3), C(6) montre que les atomes qui le constituent ne s'en écartent que de 0,004 Å au maximum tandis que C(4) s'en écarte de 0,24 Å au dessous et C(5) de 0,46 Å au dessus. Le cyclohexyle a donc une conformation proche de la demi-chaîne.

* $\langle \text{C—C} \rangle_n$ représente la longueur moyenne de n liaisons C—C.

Tableau 2. Principales distances (Å) et principaux angles (°)

S—O(1)	1,496 (3)	C(3)—C(7)	1,539 (4)
S—C(1)	1,823 (2)	C(3)—C(11)	1,531 (4)
S—C(8)	1,791 (4)	C(4)—C(5)	1,523 (4)
O(2)—C(1)	1,424 (3)	C(5)—C(6)	1,534 (4)
O(2)—C(2)	1,455 (3)	C(5)—C(9)	1,540 (5)
C(1)—C(2)	1,461 (4)	C(5)—C(10)	1,529 (5)
C(2)—C(3)	1,507 (3)	C(6)—C(11)	1,514 (4)
C(3)—C(4)	1,544 (4)		
S—C(1)—O(2)	113,0 (2)	C(4)—C(3)—C(7)	109,0 (2)
S—C(1)—C(2)	117,0 (1)	C(4)—C(3)—C(11)	112,8 (2)
S—C(1)—C(6)	114,9 (2)	C(7)—C(3)—C(11)	108,1 (2)
O(1)—S—C(1)	106,5 (1)	C(3)—C(4)—C(5)	117,6 (2)
O(1)—S—C(8)	106,9 (2)	C(4)—C(5)—C(6)	109,6 (2)
C(1)—S—C(8)	95,8 (1)	C(4)—C(5)—C(9)	107,4 (3)
C(1)—O(2)—C(2)	61,0 (2)	C(4)—C(5)—C(10)	113,9 (2)
O(2)—C(2)—C(1)	58,4 (2)	C(6)—C(5)—C(9)	108,3 (2)
C(2)—C(1)—O(2)	60,6 (2)	C(6)—C(5)—C(10)	109,3 (3)
C(1)—C(2)—C(3)	122,4 (2)	C(9)—C(5)—C(10)	108,3 (3)
O(2)—C(2)—C(3)	116,7 (2)	C(5)—C(6)—C(1)	112,4 (2)
C(2)—C(3)—C(4)	110,2 (2)	C(6)—C(1)—O(2)	116,7 (2)
C(2)—C(3)—C(7)	108,0 (2)	C(6)—C(1)—C(2)	122,8 (2)
C(2)—C(3)—C(11)	108,7 (2)		

La conformation du groupement méthylsulfinyle dans ce composé confère aux hydrogènes H(5) et H(6) liés au C(6) un environnement chimique très peu différencié et engendre, en RMN ¹H, un singulet pour ces deux hydrogènes et un déblindage du

proton H(1) lié au C(2) si l'on compare à l'isomère (1) [3,37 contre 3,22 p.p.m. pour respectivement les stéréoisomères (2) et (1)].

En conclusion, les structures (1) et (2) présentent le groupe méthyle lié au soufre face à l'oxygène du cycle époxyde et ne diffèrent que par les positions relatives de la liaison sulfoxyde. L'accord entre les résultats fournis par les deux méthodes utilisées dans l'identification de ces composés isomères montre que les structures d'époxydes analogues, substitués par un groupement méthylsulfinyle, peuvent être simplement appréhendées par RMN ¹H.

Références

- BARILLIER, D., STROBEL, M. P., MORIN, L. & PAQUER, D. (1982). *Nouv. J. Chim.* **4**, 201–206.
- BARILLIER, D. & VAZEUX, M. (1986). *J. Org. Chem.* **51**, 2276–2285.
- CAHN, R. S., INGOLD, S. C. & PRELOG, V. (1966). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 385–415.
- LECLAIRE, A., BARILLIER, D. & VAZEUX, M. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 947–949.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCO, 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*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 148–151

Structures des Tétraméthyl-3,3,5,5 Oxa-7 Bicyclo[4.1.0]heptanyl-1 Phényl Sulfoxide Diastéréoisomères

PAR ANDRÉ LECLAIRE

Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux, CRISMAT - ISMRa, URA 1318, Bd du Maréchal Juin, 14032 Caen CEDEX, France

ET DANIEL BARILLIER ET MICHEL VAZEUX

Laboratoire des Composés Thioorganiques, UA 480, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 23 juillet 1989, accepté le 6 mars 1990)

Abstract. (1): C₁₆H₂₂O₂S, *M_r* = 278·41, monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 8·070 (2), *b* = 16·570 (2), *c* = 11·912 (2) Å, β = 106·28 (1)°, *V* = 1529·1 (6) Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1·21 Mg m⁻³, λ(Mo *K*α) = 0·71073 Å, μ = 0·198 mm⁻¹, *F*(000) = 600, *T* = 293 K, *R* = 0·043 for 3030 independent reflections. (2): C₁₆H₂₂O₂S, *M_r* = 278·41, monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 11·628 (1), *b* = 11·693 (2), *c* = 14·965 (2) Å, β = 131·60 (1)°, *V* = 1521·6 (6) Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1·215 Mg m⁻³, λ(Mo *K*α) = 0·71073 Å, μ = 0·199 mm⁻¹, *F*(000) = 600, *T* = 293 K, *R* = 0·031 for 1087 independent reflections.

Simple C—C bonds in the six-membered ring are shorter near the epoxide ring. The difference between (1) and (2) comes from the inversion of the phenyl group and the sulfinyl oxygen from one compound to the other.

Introduction. Dans un travail antérieur, nous avons confirmé les structures des méthylsulfinyl-1 tétraméthyl-3,3,5,5 oxa-7 bicyclo[4.1.0]heptane diastéréoisomères (Leclaire, Barillier & Vazeux, 1987, 1991). De la même façon nous décrivons dans ce