

Fig. 1. Perspective view of (I) with atom-numbering scheme.

conformations. In the triclinic modification of (I) the *A* ring is $2\alpha,3\beta$ half-chair, whereas in the monoclinic form the *A* rings of the two independent molecules adopt $2\alpha,3\beta$ and $2\beta,3\alpha$ half-chair conformations respectively (Schouten & Kanters, 1990; Declercq, van Meerssche & Zeelen, 1984).

In norethynodrel, 17β -hydroxy-19-nor- 17α -pregn-5(10)-en-20-yn-3-one (McPhail, Luhan, Wong Tschang & Onan, 1977), the *A* rings of the two independent molecules have $C(2)\text{-}\alpha$ and $C(2)\text{-}\beta$ envelope conformations, respectively, and in 17β -(iodoacetoxy)estr-5(10)-en-3-one (Sobti, Bordner & Levine, 1971) and 17β -hydroxyestr-5(10)-en-3-one (Sobti, Levine & Bordner, 1972) the *A* rings are also $C(2)\text{-}\alpha$ envelopes.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 1756–1758

Structure de la Bétaïne du Carboxyméthyl-1 Méthylamino-4 Triazolium-1,2,4

PAR L. DUPONT, S. ENGLEBERT 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 25 octobre 1990, accepté le 2 janvier 1991)

Abstract. 1-Carboxymethyl-4-methylamino-1,2,4-triazolium betaine, C₅H₈N₄O₂, *M_r* = 156.14, monoclinic, *P*2₁/*a*, *a* = 7.496 (1), *b* = 12.898 (1), *c* = 7.533 (1) Å, β = 101.95 (1)°, *V* = 712.5 (1) Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.455 Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha)$ = 1.5418 Å, μ = 1.0 mm⁻¹, *F*(000) = 328, *T* = 294 (1) K, *R* = 0.078

for 777 observed reflections. The triazolium ring is planar [maximum deviation 0.006 (4) Å] and C(2) and N(4) are significantly out of this plane [−0.081 (4) and 0.101 (4) Å respectively]. There is one N—H⋯O hydrogen bond with N⋯O 2.892 (4), N—H 1.14 (4), H⋯O 1.76 (4) Å and N—H—O angle

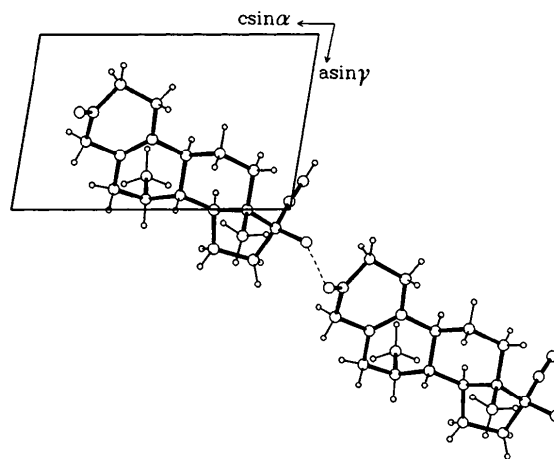


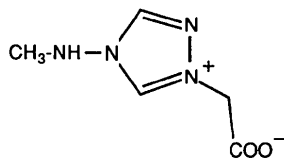
Fig. 2. View of the unit cell down the *b* axis showing the head-to-tail hydrogen bond between O(17) and O(3').

References

- DECLERCQ, J.-P., VAN MEERSSCHE, M. & ZEELLEN, F. J. (1984). *Recl Trav. Chim. Pays-Bas*, **103**, 145–147.
 MCPHAIL, A. T., LUHAN, P. A., WONG TSCHANG, P. & ONAN, K. D. (1977). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 379–383.
 SCHOUTEN, A. & KANTERS, J. A. (1990). Unpublished work.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination, Univ. of Cambridge, England.
 SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Program for the solution of crystal structures. Univ. of Göttingen, Germany.
 SOBTI, R. R., BORDNER, J. & LEVINE, S. G. (1971). *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5588–5590.
 SOBTI, R. R., LEVINE, S. G. & BORDNER, J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2292–2297.

172 (1)°. The second oxygen participates in two C—H...O interactions, presumably hydrogen bonds, with C...O 3.015 (4) and 3.054 (4) Å, C—H 1.08 Å, H...O 1.95 (4) and 1.98 (4) Å, C—H—O angles 168 (1) and 170 (1)° respectively.

Partie expérimentale. Cristal du composé (1) incolore 0,3 × 0,3 × 0,6 mm obtenu par cristallisation dans le méthanol. Diffractomètre Siemens. Dimensions de la



maille déterminée sur monocristal avec 32 réflexions telles que $19,71 \leq \theta \leq 28,26^\circ$. Balayage $\omega/2\theta$, $6,85 \leq 2\theta \leq 110,00^\circ$, $-7 \leq h \leq 7$, $0 \leq k \leq 13$, $0 \leq l \leq 7$. Réflexions de contrôle de l'intensité: $3640 \leq F_o(332) \leq 3717$; $6285 \leq F_o(226) \leq 6425$. 1003 réflexions mesurées, 891 réflexions uniques ($R_{int} = 0,01$). Corrections de Lorentz, de polarisation, de décroissance et d'absorption (par méthode semi-empirique: North, Phillips & Matthews, 1968). Facteurs de transmission minimum et maximum: 0,70 et 0,76. Structure déterminée par méthode directe avec *SHELXS86* (Sheldrick, 1986). Affinement des paramètres de position et des facteurs de température anisotrope des atomes C, N et O, basé sur les *F* (matrice entière) avec *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Facteurs de diffusion sont ceux de *SHELX*. Les H placés suivant une géométrie standard, excepté celui de NH obtenu par Fourier-différence. Facteur de température *B* global affiné pour les H des CH₂ et CH = 6,2 (4) Å² et celui des H du méthyle = 7,7 (6) Å². *B* de l'hydrogène de NH a été fixé à la valeur du *B*_{eq} de N. Facteur *R* final = 0,078 pour 777 réflexions considérées comme observées [$I > 2,5\sigma(I)$]. $wR = 0,091$ où $w = 1/(\sigma_F^2 + 0,0283F^2)$. *R* élevé à cause, vraisemblablement, de la qualité médiocre des cristaux. Δ/σ des paramètres finals < 0,007. Limites des $\Delta\rho$ dans la carte de Fourier-différence finale: -0,41 et 0,24 e Å⁻³. Les paramètres atomiques finals sont donnés dans le Tableau 1.* La liste des distances et des angles des liaisons se trouve dans le Tableau 2. La Fig. 1 montre une vue en perspective du composé avec la numérotation atomique. La Fig. 2 représente la structure cristalline.

* Les listes des facteurs de structure observés et calculés, des positions des atomes H, des paramètres d'agitation thermique anisotrope, de l'équation et des distances au plan triazolium ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 53880: 6 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 relatives* ($\times 10^4$) *et facteurs de température équivalents avec les écarts-type*

$$B_{eq} = (1/3)\sum_i \sum_j B_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

| | x | y | z | <i>B</i> _{eq} (Å ²) |
|----|-----------|----------|-----------|--|
| C1 | -320 (5) | 1301 (2) | 5530 (5) | 4,9 (1) |
| C2 | 678 (5) | 1681 (3) | 4063 (4) | 5,3 (1) |
| C3 | -2092 (5) | 2199 (3) | -186 (5) | 5,8 (1) |
| C4 | -1131 (5) | 807 (3) | 1320 (4) | 4,9 (1) |
| C5 | -4993 (5) | 708 (3) | -2158 (6) | 6,5 (1) |
| N1 | -437 (4) | 1641 (2) | 2254 (4) | 5,0 (1) |
| N2 | -1054 (5) | 2534 (2) | 1326 (4) | 5,7 (1) |
| N3 | -2162 (4) | 1149 (2) | -213 (3) | 4,9 (1) |
| N4 | -3014 (4) | 476 (2) | 1627 (4) | 5,4 (1) |
| O1 | 574 (4) | 1381 (2) | 7110 (4) | 5,9 (1) |
| O2 | -1861 (3) | 938 (3) | 5026 (3) | 6,6 (1) |

Tableau 2. *Distances* (Å) *et angles des liaisons* (°) *avec les écarts-type*

Les distances signalées par un astérisque sont susceptibles de correspondre à une liaison hydrogène.

| | | | |
|----------|-----------|----------|------------|
| C2—C1 | 1,537 (5) | N3—C4 | 1,325 (4) |
| O1—C1 | 1,243 (4) | N4—C5 | 1,485 (5) |
| O2—C1 | 1,232 (4) | N2—N1 | 1,376 (4) |
| N1—C2 | 1,445 (4) | N4—N3 | 1,420 (4) |
| N2—C3 | 1,312 (5) | O2—N4' | 2,892 (4)* |
| N3—C3 | 1,356 (5) | O1—C3'' | 3,015 (4)* |
| N1—C4 | 1,332 (4) | O1—C4''' | 3,054 (4)* |
| O1—C1—C2 | 114,6 (3) | N2—N1—C2 | 121,2 (3) |
| O2—C1—C2 | 117,7 (3) | N2—N1—C4 | 110,8 (3) |
| O2—C1—O1 | 127,7 (4) | N1—N2—C3 | 104,1 (2) |
| N1—C2—C1 | 113,2 (3) | C4—N3—C3 | 107,8 (2) |
| N3—C3—N2 | 110,8 (3) | N4—N3—C3 | 129,2 (3) |
| N3—C4—N1 | 106,5 (3) | N4—N3—C4 | 122,7 (3) |
| C4—N1—C2 | 127,8 (3) | N3—N4—C5 | 110,3 (3) |

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

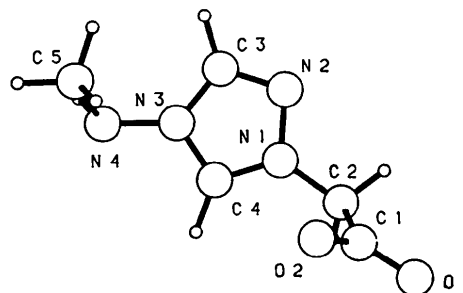


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule et numérotation des atomes.

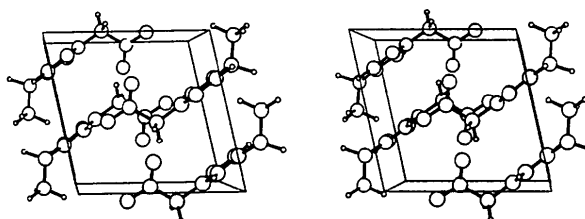


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la structure suivant *O_y*.

Littérature associée. La bétaine du carboxyméthyl-1 méthylamino-4 triazolium-1,2,4 est une molécule originale de synthèse étudiée dans le cadre d'une recherche d'inhibiteurs potentiels d'enzymes à sérine. La structure cristalline de deux autres sels de triazolium structurellement apparentés a déjà été établie (Dupont, Dideberg, Pirotte & Delarge, 1989; Dupont, Englebert, Dideberg, Pirotte & Delarge, 1991).

Nous remercions M. M. Vermeire pour l'assistance technique. Une partie du travail (synthèse) a été réalisée alors que l'un de nous (BP) bénéficiait d'un

mandat d'aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique belge.

Références

- DUPONT, L., DIDEBERG, O., PIROTTE, B. & DELARGE, J. (1989). *Acta Cryst.* C45, 1928–1930.
 DUPONT, L., ENGLEBERT, S., DIDEBERG, O., PIROTTE, B. & DELARGE, J. (1991). *Acta Cryst.* C47, 1079–1081.
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 351–359.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
 SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Programme pour la résolution des structures cristallines. Univ. de Göttingen, Allemagne.

Acta Cryst. (1991). C47, 1758–1760

Structure du Tétraméthyl-3,3,5,5 Méthylsulfinyl-1 Oxa-7 Bicyclo[4.1.0]heptanol-2

PAR ANDRÉ LECLAIRE

Laboratoire de Cristallographie et Science des Matériaux, CRISMAT ISMRA URA 1318,
 Bd du Maréchal Juin, 14050 Caen CEDEX, France

ET DANIEL BARILLIER ET MICHEL VAZEUX

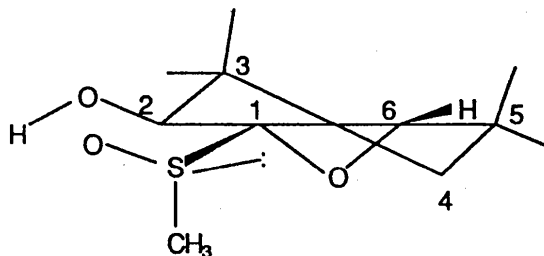
Laboratoire des Composés Thioorganiques, ISMRA URA 480, Bd du Maréchal Juin, 14050 Caen CEDEX,
 France

(Reçu le 9 Mars 1990, accepté le 29 janvier 1991)

Abstract. 3,3,5,5-Tetramethyl-1-methylsulfinyl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-ol, C₁₁H₂₀O₃S, *M_r* = 232.34, monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 12.310 (1), *b* = 8.476 (2), *c* = 11.857 (1) Å, β = 96.86 (1)°, *V* = 1228.4 (4) Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.26 Mg m⁻³, λ(Mo *K*α) = 0.71073 Å, μ = 0.239 mm⁻¹, *F*(000) = 504, *T* = 293 K, *R* = 0.07 for 618 independent reflections. S—C and S—O distances are normal. Single C—C bonds in the six-membered ring are shorter near the epoxide ring and the fused C(1)—C(6) bond is strongly shortened [1.46 (2) Å]. The cyclohexyl moiety has an envelope conformation with the C(3) atom carrying one *gem*-dimethyl out of the plane as shown by the observed torsion angles in the mean ring [from C(1)—C(2)—C(3)—C(4) to C(6)—C(1)—C(2)—C(3) the sequence gives respectively 48.5, -58.5, 36.5, -7.8, 4.5 and -26.1°]. The hydroxide group is *trans* to the epoxide. The configuration of the compound is *SS,1S,2S,6S* (or *SR,1R,2R,6R*) but the conformations are different in the solution and the solid state. There is an intramolecular hydrogen bond in solution (absorption band at 3360 cm⁻¹ owing to associated OH). In the crystalline state O(1)

of the sulfoxide group is *syn* to the epoxidic O(2) and the molecules of two neighbouring layers are linked by O(3)—H...O(1) hydrogen bonds [O(3)—O(1) = 2.70 (1) Å].

Partie expérimentale. Le composé représenté ci-dessus a été préparé par la réaction de deux équivalents d'ozone avec le méthylthio-3 tétraméthyl-4,4,6,6 cyclohexène-2 ol-1 et purifié par chromatographie sur silice et cristallisation dans l'éthanol. Spectre IR (CH₂Cl₂): ν = 3610 et 3360 cm⁻¹.



Cristal transparent, 0,70 × 0,14 × 0,04 mm, allongé suivant [010]. Paramètres de maille obtenus à