

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

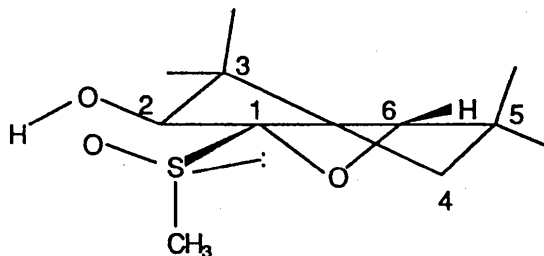
Laboratoire des Composés Thioorganiques, ISMRA URA 480, Bd du Maréchal Juin, 14050 Caen CEDEX,
 France

(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

partir de 25 réflexions ($18 < \theta < 22^\circ$) sur CAD-4 Enraf-Nonius (Mo $K\alpha$ et monochromateur de graphite), mesures faites jusqu'à $\theta = 41^\circ$ avec un balayage $\omega - \theta$ de $(0,9 + 0,35\text{tg}\theta)^\circ$, une ouverture de compteur $(1 + \text{tg}\theta)$ mm et un temps de mesure tel que $\sigma(I)/I < 0,018$, mais limité à 60 s. 4928 réflexions uniques, $-22 < h < 22$, $0 < k < 15$, $0 < l < 21$, absorption négligée, correction de Lp; contrôle de trois réflexions de référence toutes les 3000 s, variation inférieure à 2%. La détermination et l'affinement de la structure réalisés avec 618 réflexions avec $I > 3\sigma(I)$. Le soufre, ainsi que les deux carbones et l'oxygène qui lui sont liés, ont été localisés par la déconvolution de la fonction de Patterson. Le reste des atomes est localisé par la méthode de l'atome lourd. H non localisés. L'affinement par moindres carrés (sur F et matrice complète) des x, y, z, β_{ij} avec une pondération $w = f(\sin\theta/\lambda)$ évaluée par le programme POND (Leclaire, 1980, non publié) conduit aux paramètres du Tableau 1* et aux $R = 0,070$ et $wR = 0,069$ avec $S = 1,19$; $\Delta\rho < 1 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ sur la Fourier différence finale, $\Delta/\sigma < 0,01$. Facteurs de diffusion et dispersion anormale provenant des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV, p. 722). Calculs réalisés sur IBM3090 avec une adaptation locale des programmes classiques de calcul cristallographiques.

Les liaisons interatomiques et les angles sont donnés dans le Tableau 2. La Fig. 1 représente une projection orthogonale de la molécule le long de la direction S—C(1).

Littérature associée. La détermination exacte de la structure de ce composé s'inscrit dans le cadre de notre étude stéréochimique d'époxy sulfoxydes de la série bicyclo[4.1.0]heptane au moyen des effets induits par les solvants aromatiques en RMN ^1H (Barillier & Vazeux, 1986). Les liaisons interatomiques et les angles ne diffèrent pas notablement de ceux qui sont observés dans les autres composés de la série (Leclaire, Barillier & Vazeux, 1987, 1991).

La méthode de préparation de ce composé conduit à un seul diastéréoisomère (Barillier, Strobel, Morin & Paquer, 1982), ce qui montre que, dans ces conditions, les deux étapes de la synthèse – l'époxydation de la double liaison C—C suivie de l'oxydation du soufre – sont stéréosélectives.

Attribution des bandes d'absorption OH dans l'IR (Aaron, 1979; Price & Oae, 1962).

* Les listes de facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des angles de torsion ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 53962: 8 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 et paramètres d'agitation thermique

	x	y	z	$\beta_{eq}(\text{Å}^2)$
S	0,0067 (2)	0,2368 (4)	0,1538 (2)	3,64 (6)
O(1)	0,0685 (6)	0,0851 (11)	0,1652 (7)	4,63 (22)
O(2)	-0,1305 (6)	0,0807 (10)	0,2721 (7)	4,45 (21)
O(3)	-0,1682 (7)	0,4642 (10)	0,1384 (7)	3,99 (24)
C(1)	-0,1345 (8)	0,1865 (13)	0,1758 (8)	3,29 (30)
C(2)	-0,2129 (9)	0,3236 (12)	0,1824 (9)	3,29 (27)
C(3)	-0,3258 (8)	0,2860 (13)	0,1175 (9)	3,54 (28)
C(4)	-0,3605 (9)	0,1217 (16)	0,1548 (10)	4,24 (35)
C(5)	-0,2864 (8)	-0,0246 (15)	0,1382 (10)	3,99 (31)
C(6)	-0,1675 (10)	0,0224 (16)	0,1591 (11)	3,97 (35)
C(7)	-0,3081 (10)	-0,0913 (21)	0,0170 (14)	7,00 (50)
C(8)	-0,0166 (10)	0,2705 (18)	0,0021 (11)	5,18 (35)
C(9)	-0,3203 (10)	0,2927 (19)	-0,0126 (9)	5,60 (42)
C(10)	-0,4096 (10)	0,4063 (17)	0,1495 (13)	5,38 (39)
C(11)	-0,3095 (12)	-0,1509 (17)	0,2265 (15)	6,36 (45)

Tableau 2. Principales distances (Å) et principaux angles ($^\circ$)

S—O(1)	1,492 (9)	C(3)—C(10)	1,53 (2)
S—C(1)	1,84 (1)	C(4)—C(5)	1,57 (2)
S—C(8)	1,81 (1)	C(5)—C(6)	1,51 (2)
C(1)—C(2)	1,52 (1)	C(5)—C(7)	1,54 (2)
C(2)—O(3)	1,44 (1)	C(5)—C(11)	1,55 (2)
C(2)—C(3)	1,54 (2)	C(6)—C(1)	1,46 (2)
C(3)—C(4)	1,54 (2)	C(6)—O(2)	1,45 (1)
C(3)—C(9)	1,55 (2)	O(2)—C(1)	1,45 (1)
O(1)—S—C(1)	105,6 (5)	C(9)—C(3)—C(10)	109,4 (9)
O(1)—S—C(8)	104,2 (6)	C(3)—C(4)—C(5)	119,7 (9)
C(1)—S—C(8)	97,8 (5)	C(4)—C(5)—C(6)	110 (1)
S—C(1)—C(2)	116,6 (8)	C(4)—C(5)—C(7)	111,7 (9)
S—C(1)—C(6)	117,1 (8)	C(4)—C(5)—C(11)	107,9 (9)
S—C(1)—O(2)	108,2 (6)	C(6)—C(5)—C(7)	107,9 (9)
C(1)—C(2)—O(3)	110,0 (8)	C(6)—C(5)—C(11)	108,9 (9)
C(1)—C(2)—C(3)	111,0 (8)	C(7)—C(5)—C(11)	111 (1)
O(3)—C(2)—C(3)	110,7 (7)	C(5)—C(6)—C(1)	122 (1)
C(2)—C(3)—C(4)	108,0 (7)	C(5)—C(6)—O(2)	115,7 (8)
C(2)—C(3)—C(9)	110,1 (9)	C(1)—C(6)—O(2)	59,8 (7)
C(2)—C(3)—C(10)	109,5 (8)	C(6)—O(2)—C(1)	60,4 (7)
C(4)—C(3)—C(9)	111,4 (9)	C(6)—C(1)—O(2)	59,8 (7)
C(4)—C(3)—C(10)	108,3 (9)	C(6)—C(1)—C(2)	124,7 (9)

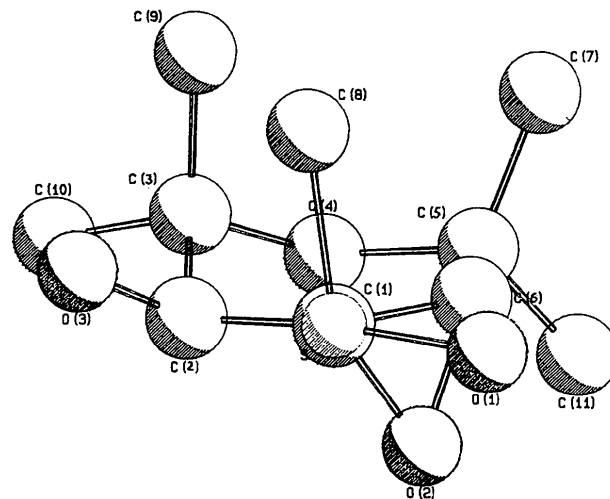


Fig. 1. Projection orthogonale de la molécule de $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$ selon la direction S—C(1).

Conformations du cyclohexane selon les paramètres classiques (Bucourt & Hainaut, 1965, et références citées).

Références

AARON, H. S. (1979). *Top. Stereochem.* **11**, 1–52.

BARILLIER, D., STROBEL, M. P., MORIN, L. & PAQUER, D. (1982). *Nouv. J. Chim.* **6**, 201–206.

BARILLIER, D. & VAZEUX, M. (1986). *J. Org. Chem.* **51**, 2276–2285.

BUCOURT, R. & HAINAUT, D. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1366–1378.

LECLAIRE, A. (1980). Programme non publié.

LECLAIRE, A., BARILLIER, D. & VAZEUX, M. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 947–949.

LECLAIRE, A., BARILLIER, D. & VAZEUX, M. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 146–148, 148–151.

PRICE, C. C. & OAE, S. (1962). Dans *Sulfur Bonding*, pp. 70–76. New York: Ronald Press.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 1760–1761

Structure of 5-(4-Methoxybenzylidene)-1,3-thiazolidine-2,4-dione

BY V. DIVJAKOVIĆ, K. POPOV-PERGAL AND M. PERGAL

Faculty of Sciences, University of Novi Sad, I. Djuričića 4, 21000 Novi Sad, Yugoslavia

AND U. KLEMENT

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, Universitätsst. 31, 8400 Regensburg, Germany

(Received 12 October 1990; accepted 28 January 1991)

Abstract. C₁₁H₉NO₃S, $M_r = 235.26$, orthorhombic, $Pna2_1$, $a = 13.156$ (1), $b = 12.223$ (1), $c = 6.461$ (1) Å, $V = 1039.0$ (3) Å³, $D_m = 1.48$, $D_x = 1.50$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.54178$ Å, $\mu = 26.6$ cm⁻¹, $F(000) = 488$, $T = 297$ K, final $R = 0.026$, $wR = 0.029$ for 1046 independent reflections. The molecule is made up of two planar fragments: the 1,3-thiazolidine-2,4-dione ring and the methoxybenzylidene moiety with an angle of 5.9 (5)° between them. Bond distances and angles are normal and intermolecular hydrogen bonding occurs between N(3) and the methoxy O(14) from neighbouring molecules in a 'head-to-tail' order [N(3)—H(3)⋯O(14)′ = 2.916 (1) Å, N(3)—H(3)—O(14)′ = 169.8 (3)°; (′) = 0.5 - x, 0.5 + y, 0.5 + z].

Experimental. The compound was prepared in the condensation reaction of 2,4-dioxotetrahydro-1,3-thiazole with 4-methoxybenzaldehyde using morpholine as a catalyst. A pale-yellow needle-like single crystal (0.64 × 0.20 × 0.16 mm) was mounted on a glass fiber. D_m by flotation. Diffraction data were collected on an Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer, graphite-monochromatized Cu $K\alpha$ radiation, ω - 2θ scan mode, lattice parameters from 23 reflections ($12 < \theta < 23^\circ$), three standard reflections measured every hour, no loss of intensity. A total of 4296 reflections were measured ($h = 16 \rightarrow 16$, $k = 14 \rightarrow 14$, $l = 0 \rightarrow 7$) with $\theta < 70^\circ$, 4035 with $I > 3\sigma(I)$, of which 1074 were independent ($R_{\text{int}} = 0.011$). Data were corrected for Lorentz and polarization effects, absorption correction applied (DIFABS; Walker & Stuart,

1983); max. and min. transmission factors 1.00 and 0.86. Solution of the structure by direct methods (SHELXS86; Sheldrick, 1986) and refinement by full-matrix least squares based on F , $w = 1/\sigma^2(I)$, using the Enraf-Nonius SDP V3.1 program package (Frenz, 1985); scattering factors were in SDP. Non-H atoms were refined anisotropically; the H atoms were located in a ΔF map and refined isotropically. Final $R = 0.026$, $wR = 0.029$, $S = 2.67$ for 1046 observations and 181 variables in the last cycle, final difference map with no features greater than $0.2 \text{ e } \text{Å}^{-3}$; extinction coefficient $g = 5.2 \times 10^{-7}$. $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.00001$. The atomic coordinates and equivalent isotropic temperature factors of the non-H atoms are given in Table 1; * bond lengths and angles are listed in Table 2; Fig. 1 shows the molecule.

Related literature. For detailed preparation of the compound and a discussion of the results, see Popov-Pergal, Čeković & Pergal (1987). For the structure of a similar compound, 5-[(4-methoxyphenyl)methylene]imidazolidine-2,4-dione, see Drew, Mok, Ang & Tan (1987). For the structure of thiazolidine-2,4-dione see Form, Raper & Downie (1975).

* Lists of structure factors, anisotropic thermal parameters, H-atom coordinates, bond distances and angles involving H atoms, least-squares planes and torsion angles have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 53953 (13 pp.). Copies may be obtained through The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.