

Fig. 1. Numbering scheme and thermal ellipsoids drawn at the 40% probability level. H atoms are drawn as circles of arbitrary radius.

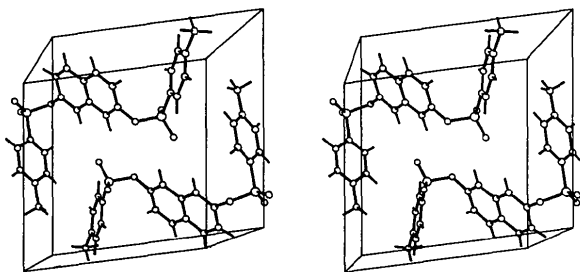


Fig. 2. Stereoview of the unit cell. *a* is into the plane of the paper, *b* is horizontal and *c* is vertical.

Related literature. Crystal structures of other aromatic toluenesulfonates: tetrachloro-*p*-phenylene bis(*p*-toluenesulfonate) (Wieczorek & Galdecki, 1978), tetramethyl-*p*-phenylene bis(*p*-toluenesulfonate) (Wieczorek, Bokiy & Struchkov, 1975), 2-tosyloxy-5-methylisophthalaldehyde (Sarkar & Gupta, 1980) and tetrabromo-*p*-phenylene bis(*p*-toluenesulfonate) (Wieczorek, 1980).

Support for this work is provided by a grant from the National Science Foundation.

References

- CROMER, D. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Table 2.3.1. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Table 2.2B. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- FRENZ, B. A. & OKAYA, Y. (1980). *Enraf-Nonius Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- 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. of York, England, and Louvain, Belgium.
- SARKAR, P. B. & GUPTA, S. P. S. (1980). *Cryst. Struct. Commun.* **9**, 973–977.
- WIECZOREK, M. W. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1513–1515.
- WIECZOREK, M. W., BOKIY, N. G. & STRUCHKOV, Y. T. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2603–2606.
- WIECZOREK, M. W. & GALDECKI, Z. (1978). *Pol. J. Chem.* **52**, 1001–1007.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 2222–2224

(Formyl-2 pyrrolyl-1)-2 Thiophenecarbonitrile-3

PAR A. TOMAS ET NGUYEN-HUY DUNG

Laboratoire de Physique (Laboratoire de Chimie Minérale Structurale URA n° 200),
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris V, 4 avenue de l'Observatoire,
75270 Paris CEDEX 06, France

ET B. VIOSSAT

Laboratoire de Chimie Générale, Faculté de Médecine et de Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes,
86034 Poitiers CEDEX, France

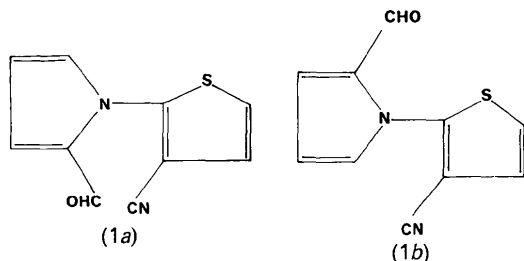
(Reçu le 20 février 1991, accepté le 20 mars 1991)

Abstract. $C_{10}H_6N_2OS$, $M_r = 202.22$, monoclinic, $P2_1/n$ (first setting), $a = 13.039$ (4), $b = 7.317$ (2), $c = 9.995$ (4) Å, $\gamma = 104.37$ (2)°, $V = 923.7$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.46$, $D_x = 1.45$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) =$

0.7107 Å, $\mu = 0.31$ mm⁻¹, $F(000) = 416$, room temperature, $R = 0.043$ for 770 independent reflections [$I > 3\sigma(I)$]. The title compound is built up of one pyrrole ring and one thiophene ring, the dihedral

angle being $118.6(3)^\circ$. It exists preferentially in the most unexpected and hindered steric form. This might explain the high reactivity of the CHO and CN groups.

Partie expérimentale. Le composé (1), dont la synthèse a été décrite antérieurement (Rault, 1982), pourrait exister *a priori* sous les deux conformations (1a) et (1b).



Cristallisation dans le méthanol. Cristal parallélépipédique $0,300 \times 0,200 \times 0,064$ mm. Dimensions de la maille déterminées sur monocristal à partir de 25

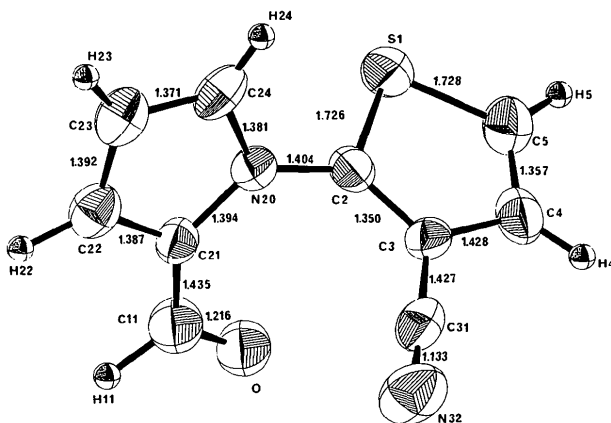


Fig. 1. Dessin de la molécule.

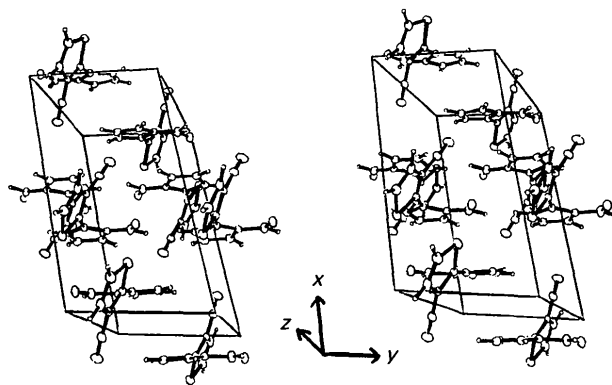


Fig. 2. Vue stéréoscopique du contenu de la maille.

Tableau 1. *Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes avec écarts-type entre parenthèses*

$$B_{eq} = (8\pi^2/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
S(1)	0,3038 (1)	0,0303 (2)	0,9313 (2)	4,26 (5)
C(2)	0,4014 (5)	0,1402 (7)	0,8208 (5)	3,2 (2)
C(3)	0,4867 (4)	0,2454 (7)	0,8855 (5)	3,2 (2)
C(4)	0,4759 (6)	0,2396 (9)	1,0277 (6)	4,2 (2)
C(5)	0,3815 (6)	0,127 (1)	1,0662 (7)	4,8 (3)
N(20)	0,3853 (4)	0,1138 (6)	0,6825 (4)	3,2 (2)
C(21)	0,3847 (4)	0,2518 (7)	0,5865 (5)	3,1 (2)
C(22)	0,3690 (5)	0,1612 (9)	0,4636 (6)	3,9 (2)
C(23)	0,3589 (5)	-0,0306 (9)	0,4839 (6)	4,3 (2)
C(24)	0,3707 (5)	-0,0578 (8)	0,6182 (6)	3,8 (2)
C(31)	0,5796 (6)	0,3485 (8)	0,8182 (6)	4,0 (2)
N(32)	0,6533 (5)	0,4291 (9)	0,7639 (6)	5,9 (3)
O	0,3899 (3)	0,5230 (6)	0,7192 (4)	4,7 (2)
C(11)	0,3862 (4)	0,4457 (8)	0,6110 (6)	3,8 (2)

Tableau 2. *Distances (Å) et angles ($^\circ$) avec les écarts-type entre parenthèses*

S(1)—C(2)	1,726 (6)	C(22)—C(23)	1,392 (9)
S(1)—C(5)	1,728 (7)	C(23)—C(24)	1,371 (9)
C(2)—C(3)	1,350 (7)	C(24)—N(20)	1,381 (7)
C(3)—C(4)	1,428 (8)	C(3)—C(31)	1,427 (9)
C(4)—C(5)	1,357 (9)	C(31)—N(32)	1,133 (8)
C(2)—N(20)	1,404 (7)	C(21)—C(11)	1,435 (8)
N(20)—C(21)	1,394 (7)	C(11)—O	1,216 (7)
C(21)—C(22)	1,387 (8)		
C(2)—S(1)—C(5)	91,1 (4)	C(22)—C(23)—C(24)	107,6 (6)
C(2)—C(3)—C(4)	113,5 (6)	C(23)—C(24)—N(20)	108,6 (6)
C(3)—C(4)—C(5)	111,7 (6)	S(1)—C(2)—C(3)	111,5 (5)
C(4)—C(5)—S(1)	112,2 (6)	C(3)—C(2)—N(20)	128,6 (6)
C(21)—N(20)—C(24)	108,3 (5)	N(20)—C(2)—S(1)	119,9 (5)
C(2)—N(20)—C(21)	127,3 (5)	N(20)—C(21)—C(11)	126,7 (5)
C(2)—N(20)—C(24)	124,4 (5)	C(21)—C(11)—O	126,9 (6)
N(20)—C(21)—C(22)	106,9 (5)	C(2)—C(3)—C(31)	123,2 (5)
C(21)—C(22)—C(23)	108,6 (6)	C(3)—C(31)—N(32)	179,3 (7)

réflexions telles que $5,20 \leq 2\theta \leq 19,32^\circ$. Diffractomètre à quatre cercles Syntex-Nicolet P3F. $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 1,276 \text{ Å}^{-1}$. $0 \leq h \leq 20$; $-12 \leq k \leq 12$; $0 \leq l \leq 16$. Réflexions de contrôle 220, 400, 221. Balayage ω -2 θ ; 3363 réflexions indépendantes mesurées; 770 réflexions conservées [$I \geq 3\sigma(I)$]. Pas de correction d'absorption. Méthodes directes, programme MULTAN80 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Affinement en matrice complète sur F . Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV), corrigés de f' et f'' . Programmes de calcul ORXFLS de Busing (1971) (ordinateur Sperry 1100/1). Paramètres affinés: x , y , z de tous les atomes et β_{ij} de S, O, N et C. $B(H) = B_{\text{iso}}$ de l'atome porteur. $R = 0,043$, $wR = 0,045$, $w = 1/\sigma^2(F)$, $S = 1,4$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,60$, $\Delta\rho_{\min} = -0,30$, $\Delta\rho_{\max} = 0,34 \text{ e Å}^{-3}$. Angles de torsion: programme ORFFE (Busing, Martin & Levy, 1964). Angle des plans moyens: programme BP7C (Ito & Sugawara, 1983). Fig. 1 et 2, programme ORTEPII (Johnson, 1976). Les paramètres atomiques sont rassemblés dans le Tab-

leau 1, les distances et les angles dans le Tableau 2.* L'étude cristallographique a montré que ce composé existe préférentiellement dans la conformation (1a), la plus encombrée stériquement, confirmant les résultats inattendus obtenus par étude en RMN du proton.

Littérature associée. Libre rotation des hétérocycles autour de la liaison d'assemblage dans le (phényl-2)-1 pyrrole (Jones & Wright, 1968); couplage à longue distance observé dans les aldéhydes pyrroliques ayant une configuration bloquée (Roques & Combrisson, 1973); conformation S—O *cis* décrite dans le thénaldehyde-2 (Roques, Combrisson, Riche & Pascard-Billy, 1970).

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des paramètres des atomes d'hydrogène, distances de van der Waals et calculs des plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 54104: 10 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.

Nous remercions les Professeurs S. Rault et M. Robba de nous avoir fourni ce composé.

Références

- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* A27, 683–684.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Rapport ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
 ITO, T. & SUGAWARA, Y. (1983). *Best-Plane Program*. 3ème version. The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-Shi, Saitama 351, Japon.
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
 JONES, R. A. & WRIGHT, P. H. (1968). *Tetrahedron*, 53, 5495–5496.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. 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.
 RAULT, S. (1982). Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences. Univ. de Caen, France.
 ROQUES, B. & COMBRISSE, S. (1973). *Can. J. Chem.* 51, 573–581.
 ROQUES, B., COMBRISSE, S., RICHE, S. & PASCARD-BILLY, C. (1970). *Tetrahedron*, 26, 3555–3567.

Acta Cryst. (1991). C47, 2224–2226

Chiral Organosilicon Compounds. 5.* Structure of (Cholest-5-en-3 β -yloxy)(3,3-dimethylbuten-2-yloxy)dimethylsilane

BY ROBIN B. ENGLISH,* PERRY T. KAYE AND ROBIN A. LEARMONTH

Department of Chemistry, Rhodes University, PO Box 94, Grahamstown, 6140, Republic of South Africa

(Received 28 December 1990; accepted 4 April 1991)

Abstract. C₃₅H₆₃O₂Si, $M_r = 544.07$, monoclinic, C_2 , $a = 23.648$ (8), $b = 8.998$ (2), $c = 17.118$ (4) Å, $\beta = 103.88$ (2)°, $V = 3536$ (3) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.02$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 0.062$ mm⁻¹, $F(000) = 1212$, $R = 0.083$ for 1765 independent reflections. In this pinacolone silyl enol ether, a cholesteryloxy moiety is bound to the Si atom, inducing asymmetry about the reactive silyl enol ether site.

Experimental. The title compound was prepared as part of an investigation into the use of chiral organosilicon compounds (Kaye & Learmonth, 1990) in asymmetric synthesis; the X-ray work was expected to provide a basis for exploring solution conformations and, more particularly, transition-state interactions crucial to effective stereocontrol. In an adaptation of a literature procedure (Walkup, 1987),

pinacolone, dichlorodimethylsilane, triethylamine and cholesterol were added sequentially to a solution of lithium diisopropylamide in Et₂O. Work-up and flash chromatography on silica (elution with hexane) afforded the title compound (62%), m.p. 350–352 K; $[\alpha]_D^{25^\circ\text{C}} = -22.68^\circ$ (c 1.1 in hexane) which gave satisfactory elemental (combustion) and spectroscopic (IR, MS, and ¹H and ¹³C NMR) analyses. Crystal dimensions 0.45 × 0.3 × 0.2 mm, Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer, graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation, ω - 2θ scans, lattice parameters from 24 high- θ reflections, loss in intensity of 29 monitored reflexions < 3%, 3435 measured with $2 < 2\theta < 50^\circ$; hkl : $h = 26$ – 27 , $k = 0$ – 10 , $l = 0$ – 20 , 1765 unique with $I > \sigma(I)$; structure solved by direct methods, refined using full-matrix least squares based on F_o with calculated H-atom positions; due to poor resolution at the extreme ends of the molecule, C—C bond lengths in the *tert*-butyl and isopropyl groups constituting those ends had to be constrained to 1.54 Å

* Part 4: Kaye & Learmonth (1990).