

Acta Cryst. (1998). **C54**, 391–392

2-Acétamido-2',4'-dinitrodiphénylesulfure

FATIHA HDII,^a JEAN-PIERRE REBOUL,^a JACQUES BARBE,^a
DIDIER SIRI^b ET GERARD PEPE^c

^aGroupe d'Enseignement et de Recherche en Chimie Thérapeutique, Organique et Physique, ESA CNRS 6009, Faculté de Pharmacie, 27 boulevard Jean-Moulin, 13385 Marseille CEDEX 5, France, ^bUMR 6517-CNRS Université d'Aix-Marseille I et III, Av. Esc. Normandie Niemen, Case 521, 13397 Marseille CEDEX 20, France, et ^cCentre de Recherches sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline, Université d'Aix-Marseille III, Campus Luminy, Case 913, 13288 Marseille CEDEX 2, France. E-mail: siri@srepir2.univ-mrs.fr

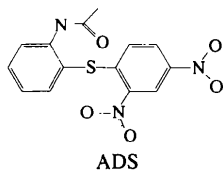
(Reçu le 28 mai 1997, accepté le 13 octobre 1997)

Abstract

The title compound, ADS {*N*-[2-(2,4-dinitrophenylthio)phenyl]acetamide, C₁₄H₁₁N₃O₅S}, has been isolated as yellow crystals during the three-step synthesis of 3-nitrophenothiazine. To confirm the mechanism of ADS before the Smiles rearrangement, we report here the structure of ADS. X-ray analysis shows the expected *ortho*- and *para*-dinitro compound.

Commentaire

La synthèse d'une série de phénothiazines 10-substituées *via* le réarrangement de Smiles a déjà été décrite dans de précédents articles (Gupta, 1988; Keyzer *et al.*, 1992; Saraswat *et al.*, 1993). Afin de confirmer notre produit de synthèse et par voie de conséquence le mécanisme de la réaction, nous avons entrepris la résolution de la structure du 2-acétamido-2',4'-dinitrodiphénylesulfure, ADS, produit de départ de la réaction de Smiles. La structure d'une phénothiazine faisant suite à ce réarrangement est en cours de résolution. Elle permettra de localiser la position du groupement nitro et de confirmer ainsi la transposition du groupement phényle observée dans la réaction de Smiles.



La Fig. 1 est une vue de la molécule avec la numérotation adoptée (non conforme à la numérotation IUPAC). Le groupement nitro défini à partir des atomes (C3, N10, O11, O12) est dans le plan (C1–C6) [0,9(3)°]. Le groupement nitro (C1, N7, O8, O9) fait un angle de

8,1(3)° avec le plan (C1–C6). Le groupement acétamido (N20, C21, C22, O23) fait un angle de 16,0(3)° avec le plan (C14–C19). L'atome S est dans le plan moyen des deux cycles benzéniques. Il se situe à 0,011(1) Å du plan (C1–C6) et de 0,044(1) Å du plan (C14–C19). Les deux cycles benzéniques font un angle de 73,0(3)°. Il est à noter que des contacts intramoléculaires courts existent entre S13...O8 [2,628(2) Å] et S13...N20 [3,021(2) Å] favorisés par la formation de deux pseudo-cycles (C1, C6, N7, O8, S13) et (S13, C14, C19, N20) qui sont respectivement et quasiment confondus avec les cycles (C1–C6) et (C14–C19).

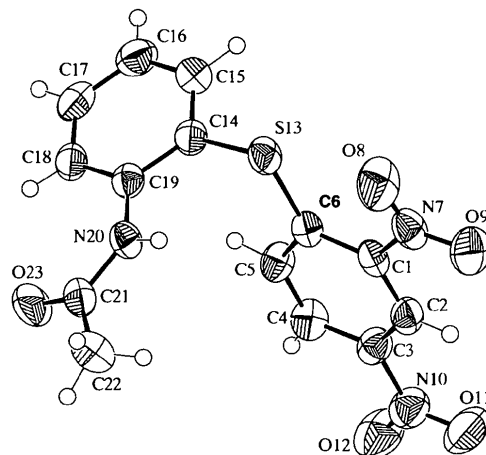


Fig. 1. Géométrie moléculaire du 2-acétamido-2',4'-dinitrodiphénylesulfure (ORTEP; Johnson, 1976). Les ellipsoïdes de vibration des atomes non hydrogène ont une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des sphères de rayon arbitraire.

L'angle de valence du soufre de 102,0(1)° est, comme attendu, plus important que celui observé dans les phénothiazines [98(1)°] (Reboul & Cristau, 1978) où la cyclisation de la partie centrale pour former la thiazine entraîne une fermeture de cet angle. La cohésion cristalline est assurée par des contacts intermoléculaires du type van der Waals dont les plus courts concernent essentiellement l'ensemble des atomes d'oxygène de la molécule.

Partie expérimentale

Le composé a été préparé par recristallisation dans l'acétone à 293 K. Des monocristaux jaunes sous forme parallélépipédique ont été obtenus.

Données cristallines

C₁₄H₁₁N₃O₅S
M_r = 333,32

Mo K α radiation
 λ = 0,71069 Å

Orthorhombic
Pbca
a = 8,5970 (10) Å
b = 15,420 (2) Å
c = 22,449 (3) Å
V = 2976,0 (7) Å³
Z = 8
D_x = 1,488 Mg m⁻³
D_m = 1,49 (2) Mg m⁻³
D_m mesurée par flotation

Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
 $\theta = 2-35^\circ$
 $\mu = 0,248 \text{ mm}^{-1}$
T = 293 (2) K
 Parallélépipède
 0,4 × 0,4 × 0,2 mm
 Jaune

SHELXS86 (Sheldrick, 1990). Programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993). Graphisme moléculaire: *ORTEPII* (Johnson, 1976).

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: DU1181). Les processus d'accès à ces archives est donné au dos de la couverture.

Collection des données

Diffraction Nonius
 CAD-4
 Balayage θ
 Pas de correction d'absorption
 3034 réflexions mesurées
 3034 réflexions indépendantes

1788 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$
 $\theta_{\text{max}} = 34,60^\circ$
 $h = 0 \rightarrow 9$
 $k = 0 \rightarrow 16$
 $l = 0 \rightarrow 23$
 3 réflexions de référence
 fréquence: 60 min
 variation d'intensité: néant

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,044$
 $wR(F^2) = 0,089$
 $S = 1,292$
 3034 réflexions
 241 paramètres
 Tous les paramètres des atomes d'hydrogène affinés

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0250P)^2]$
 où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,023$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,332 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,281 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 Pas de correction d'extinction
 Facteurs de diffusion des *International Tables for Crystallography* (Vol. C)

Tableau 1. Paramètres géométriques (Å, °)

C1—C2	1,376 (3)	N10—O12	1,221 (3)
C1—C6	1,421 (3)	S13—C14	1,773 (2)
C1—N7	1,452 (3)	C14—C15	1,388 (4)
C2—C3	1,378 (4)	C14—C19	1,417 (3)
C3—C4	1,385 (4)	C15—C16	1,374 (4)
C3—N10	1,464 (3)	C16—C17	1,369 (4)
C4—C5	1,370 (4)	C17—C18	1,386 (4)
C5—C6	1,405 (3)	C18—C19	1,378 (3)
C6—S13	1,771 (3)	C19—N20	1,404 (3)
N7—O9	1,229 (3)	N20—C21	1,370 (3)
N7—O8	1,222 (3)	C21—O23	1,199 (3)
N10—O11	1,230 (3)	C21—C22	1,494 (4)
C2—C1—C6	122,6 (2)	O12—N10—C3	118,0 (3)
C2—C1—N7	116,7 (2)	C6—S13—C14	102,0 (1)
C6—C1—N7	120,7 (2)	C15—C14—C19	119,2 (2)
C3—C2—C1	118,0 (2)	C15—C14—S13	118,6 (2)
C2—C3—C4	122,1 (2)	C19—C14—S13	122,0 (2)
C2—C3—N10	118,9 (2)	C16—C15—C14	121,1 (3)
C4—C3—N10	119,1 (2)	C17—C16—C15	119,7 (3)
C5—C4—C3	119,1 (2)	C16—C17—C18	120,5 (3)
C4—C5—C6	122,0 (2)	C17—C18—C19	120,9 (3)
C5—C6—C1	116,2 (2)	C18—C19—N20	123,8 (2)
C5—C6—S13	122,1 (2)	C18—C19—C14	118,6 (2)
C1—C6—S13	121,7 (2)	N20—C19—C14	117,6 (2)
O9—N7—O8	122,1 (2)	C21—N20—C19	128,4 (2)
O9—N7—C1	118,1 (3)	O23—C21—N20	123,9 (3)
O8—N7—C1	119,8 (2)	O23—C21—C22	122,6 (3)
O11—N10—O12	123,7 (3)	N20—C21—C22	113,5 (2)
O11—N10—C3	118,3 (3)		

Collection des données: *CAD-4 Software* (Enraf-Nonius, 1989). Affinement des paramètres de la maille: *CAD-4 Software*. Programme(s) pour la solution de la structure:

Références

- Enraf-Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
 Gupta, R. R. (1988). Editor. *Phenothiazines and 1,4-benzothiazines. Chemical and Biomedical Aspects*. Amsterdam: Elsevier.
 Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
 Keyzer, H., Eckert, G. M., Forrest, I. S., Gupta, R. R., Gutman, F. & Molnar, J. (1992). *Thiazines and Structurally Related Compounds. Proceedings of the Sixth International Conference on Phenothiazines and Structurally Related Psychotropic Compounds*, Pasadena, California, Septembre 11–14. Florida: Kreiger Publishing Company.
 Reboul, J. P. & Cristau, B. (1978). *J. Chim. Phys.* **11–12**, 1110–1118.
 Saraswat, V., Gupta, A., Gupta, V. & Gupta, R. R. (1993). *Pharmazie*, **48**, 620–621.
 Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
 Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Université de Göttingen, Allemagne.

Acta Cryst. (1998). **C54**, 392–398

Synthesis and Absolute Structure Determination of Camphanoate Derivatives of Five Bicyclo[3.1.0]hexane Compounds

ALAIN KRIEF,^a THIERRY OLLEVIER,^a DOMINIQUE SWINNEN,^a BERNADETTE NORBERG,^b GUY BAUDOUX^b AND GUY EVRARD^b

^aLaboratoire de Chimie Organique, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Rue de Bruxelles, 61, B-5000 Namur, Belgium, and ^bLaboratoire de Chimie Moléculaire Structurale, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Rue de Bruxelles, 61, B-5000 Namur, Belgium. E-mail: guy.baudooux@fundp.ac.be

(Received 1 October 1997; accepted 17 October 1997)

Abstract

The relative and absolute stereochemistry of five compounds, (1*R*,2*S*,4*R*,5*S*)-*exo*-2-acetoxy-3,3-dimethylbicyclo[3.1.0]hexan-*exo*-4-yl camphanoate, C₂₀H₂₈O₆, (I), (1*R*,2*S*,4*R*,5*S*,6*R*)-*exo*-2-acetoxy-3,3-*exo*-6-trimethylbicyclo[3.1.0]hexan-*exo*-4-yl camphanoate, C₂₁H₃₀O₆, (II), (1*R*,2*S*,4*R*,5*S*,6*S*)-*exo*-2-acetoxy-3,3-*endo*-6-trimethylbicyclo[3.1.0]hexan-*exo*-4-yl camphanoate, C₂₁H₃₀O₆, (III), (1*S*,2*S*,4*R*,5*R*,6*S*)-*exo*-2-acetoxy-*endo*-6-(3-butényl)-3,3-*exo*-6-trimethylbicyclo[3.1.0]hexan-*exo*-4-yl