

Methyl (2-benzylidene-3-oxo-1,4-benzothiazin-4-yl)acetate

A. Zerzouf,^{a*} M. Salem,^a E. M. Essassi^a et M. Pierrot^b^aLaboratoire de Chimie Organique Hétérocyclique, Faculté des Sciences, Université Mohamed V, Rabat, Maroc, and ^bLBS-UMR 6517, Centre Scientifique Saint-Jérôme, 13397 Marseille CEDEX 20, FranceCorrespondence e-mail:
marcel.pierrot@lbs.u-3mrs.fr

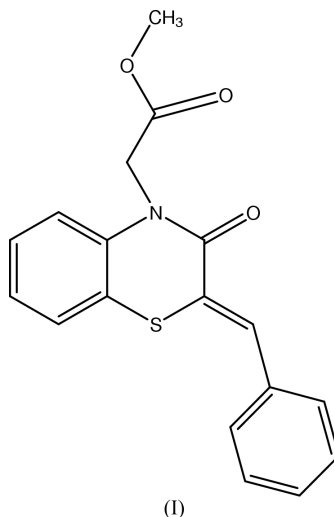
Key indicators

Single-crystal X-ray study
 $T = 298\text{ K}$
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.001\text{ \AA}$
 R factor = 0.039
 wR factor = 0.050
Data-to-parameter ratio = 13.1For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

The structure of the title compound, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$, established by an X-ray crystallographic study, shows that the six-membered heterocycle of the benzothiazine fragment exhibits a twisted-boat conformation.

Commentaire

Les benzothiazines et leurs dérivés n'ont cessé d'attirer l'attention des chercheurs aussi bien du point de vue synthèse que d'activité biologique. En effet, la structure 1,4-benzothiazine, en particulier, est une entité que l'on trouve dans des molécules ayant prouvé leur activité dans le traitement des complications liées au diabète, par inhibition de l'aldose reductase (Aotsuka *et al.*, 1994), et possédant des activités d'antagonistes du Ca^{2+} (Fujimura *et al.*, 1996) comparables à celles du dilthiazem, l'un des plus représentatifs des antagonistes Ca^{2+} (Hiroshi *et al.*, 1972). Les 1,4-benzothiazines ont été également étudiées pour leurs propriétés *anti-inflammatoires* (Krapcho, 1976). Il est à noter que les 1,4-benzothiazines sont synthétisées, généralement, par réaction du 2-aminothiophénol avec des fumarates de diéthyle (Aotsuka *et al.*, 1994), avec des 2-halogénoacétates de méthyle et des 2-halogénomalonates de diéthyle.



Poursuivant nos études sur les thioazahétérocycles (Zerzouf *et al.*, 2001), nous avons préparé le produit titre, (I), par action du carbonate du potassium dans la diméthylformamide (DMF) sur le 2-(3-chlor-4-oxo-2-phényl-2,3-dihydro-1,5-benzothiazépin-5-yl)éthanoate de méthyle. Son identification

Reçu le 11 avril 2001
Accepté le 30 avril 2001
Internet 10 mai 2001

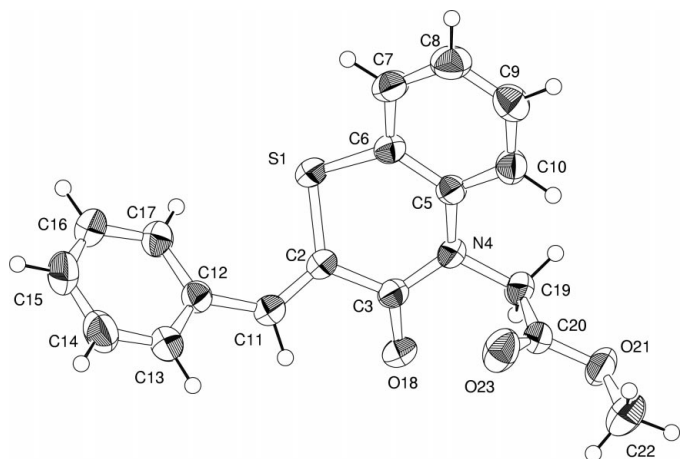


Figure 1

Dessin ORTEP (Johnson, 1976) de la molécule. Les ellipsoïdes de vibration des atomes ont une probabilité de 50%.

a été réalisée sur la base des données spectrales RMN ^1H , masse et par diffraction X.

Le fragment benzothiazine comporte une partie plane: le cycle phényle et les deux hétéroatomes S1 et N4. Les atomes de carbone C2 et C3 sont situés au-dessus de ce plan, à 0,8081 (3) et 0,4491 (4) Å, respectivement. Cependant le cycle à six chaînons S1/C2/C3/N4/C5/C6 peut également être décrit sous la forme bateau déformé, le plan C2/C3/C5/C6 présentant une déviation r.c.m. de 0,0768 (5) Å et les atomes S1 et N4 étant situés à 0,5791 (1) et 0,1726 (3) Å, respectivement, de ce plan moyen. L'amplitude de pliage (Cremer & Pople, 1975) est: $Q_T = 0,465$ (2) Å et les paramètres d'asymétrie indiquent la présence d'un pseudo-axe de symétrie d'ordre 2 le long de la direction formée par les atomes S1 et N4.

Partie expérimentale

A une solution du 2-(3-chloro-4-oxo-2-phényl-2,3-dihydro-1,5-benzothiazépin-5-yl)éthanoate de méthyle (3,5 mmol, 1,27 g) dans la DMF (10 ml) est ajouté K_2CO_3 (5 mmol, 0,7 g). Après agitation pendant 2 h à 273 K, le mélange réactionnel est filtré et le solvant est évaporé sous vide pour donner 1,08 g (94%) du produit (I). Les monocristaux sont obtenus par recristallisation dans l'éthanol. Point de fusion: 380–382 K. Analyse élémentaire pour $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$, calculée: C 66,6; H 4,61; N 4,30%; trouvée: C 66,37; H 4,62; N 4,41; RMN ^1H (DMSO- d_6 , 200 MHz): 3,75 (s, 3 H, CH_3); 4,86 (s, 2 H, CH_2); 7,08–7,70 (aromatique, 9 H); 7,85 (s, 1 H, CH). Masse ES^+ : 326 [$M + 1$]

Données cristallines

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$
 $M_r = 325,39$
 Monoclinique, $P2_1/c$
 $a = 19,0388$ (6) Å
 $b = 9,6511$ (3) Å
 $c = 20,9817$ (6) Å
 $\beta = 155,492$ (1)°
 $V = 1599,0$ (1) Å³
 $Z = 4$
 $D_x = 1,352$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation
 Paramètres de la maille à l'aide de 11 106 réflexions
 $\theta = 1\text{--}26,3^\circ$
 $\mu = 0,22$ mm⁻¹
 $T = 298$ K
 Cube, incolore
 0,40 × 0,40 × 0,35 mm
 Source du cristal: laboratoire local

Collection des données

Diffractomètre CCD
 Balayage φ scan
 3354 réflexions mesurées
 3127 réflexions indépendantes
 2718 réflexions avec $I > 3\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,029$
 $\theta_{\text{max}} = 26,4^\circ$
 $h = -23 \rightarrow 23$
 $k = -12 \rightarrow 0$
 $l = -26 \rightarrow 23$

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R(F) = 0,039$
 $wR(F^2) = 0,050$
 $S = 1,29$
 2718 réflexions
 208 paramètres

H atoms: paramètres contraints
 $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + 0,03F_o^2]$
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,005$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,19$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,18$ e Å⁻³

Collection des données: *KappaCCD Reference Manual* (Nonius, 1998); réduction des données: *DENZO* et *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); programme(s) pour la solution de la structure: *SIR92* (Altomare *et al.*, 1994); programme(s) pour l'affinement de la structure: *maXus* (Mackay *et al.*, 1999); graphisme moléculaire: *ORTEP* (Johnson, 1976); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *maXus*.

Références

- Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M. C., Polidori, G. & Camalli, M. (1994). *J. Appl. Cryst.* **27**, 435.
 Aotsuka, T., Hosono, H., Kurihara, T., Nakamura, Y., Matsui, T. & Kobayashi, F. (1994). *Chem. Pharm. Bull.* **42**, 1264–1271.
 Cremer, D. & Pople, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1362.
 Fujimura, K., Ota, A. & Kawashima, Y. (1996). *Chem. Pharm. Bull.* **44**, 542–546.
 Hiroshi, K., Satoshi, T. & Masanori, M. (1972). Jpn Patent 7208,544 (Cl. Co7d A61K); *Chem. Abstr.* (1972), **77**, 554h.
 Johnson, C. K. (1976). *ORTEP*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
 Krapcho, J. (1976). US Patent Appl. (E. R. Squibb and Sons Inc.), B348–433; *Chem. Abstr.* (1976), **84**, 180247b.
 Mackay, S., Gilmore, C. J., Edwards, C., Stewart, N. & Shankland, K. (1999). *maXus*. Nonius, Les Pays-Bas, MacScience, Le Japon, and Université de Glasgow, L'Écosse.
 Nonius (1998). *KappaCCD Reference Manual*. Nonius BV, Delft, Les Pays-Bas.
 Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods Enzymol.* **276**, 307–326.
 Zerzouf, A., El Meslouhi, H., Salem, M., Essassi, E. M. & Pierrot, M. (2001). *Acta Cryst. E57*, o362–363.