

In reactions of (IV) to (VII), or (I), stage (IV) to (V) gave the expected elimination of water with the formation of the 11,12 double bond. (V) to (VI) was accompanied by the loss of  $-\text{CH}_3$  and three other H atoms. In the final stage (VI) to (VII), the conversion was accompanied by loss of ethylene, found by g.l.c. analysis of the dibromide (Boar *et al.*, 1975).

From the known structure of (VII) it is reasonable to suggest that the mechanism of the subsequent reaction is first a disruption at the spiro-C(7), followed by migration of a S atom to C(6), with subsequent aromatization of ring B. The aromatization provides a conformational driving force for the elimination of the C(19) methyl group. Under the influence of UV activa-

tion, the structure is further stabilized by loss of ethylene from the dithian ring.

The authors are grateful to Dr D. Waters of Brunel University for conducting the Raman spectroscopic measurements.

#### References

- ARNOTT, S., DAVIE, A. W., ROBERTSON, J. M., SIM, G. A. & WATSON, D. G. (1961). *J. Chem. Phys.* pp. 4183-4200.
- BOAR, R. B. (1975). Personal communication.
- BOAR, R. B., HAWKINS, D. W., MCGHIE, J. F., MISRA, S. C., BARTON, D. H. R., LADD, M. F. C. & POVEY, D. C. *Chem. Commun.* p. 756.
- CYMERMAN, J. & WILLIS, J. B. (1951). *J. Chem. Soc.* pp. 1332-1337.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502-510.
- HOPPE, W. (1965). *Angew. Chem.* **74**, 484-492.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, edited by J. A. IBERS & W. C. HAMILTON. Birmingham: Kynoch Press.
- KUSTERS, W. & DE MAYO, P. (1974). *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 3502-3511.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. H. & HALL, S. R. (1972). The X-RAY system - version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

*Acta Cryst.* (1976). B32, 1317

## Structure Cristalline et Moléculaire à $-150^\circ\text{C}$ de la Diisopropyl-3,4 $\Delta$ 4-Thiazoline Thione-2

PAR GÉRARD PÈPE ET MARCEL PIERROT

Centre des Mécanismes de la Croissance Cristalline, Faculté des Sciences de Saint Jérôme, 13397 Marseille/Cédex 4, France

(Reçu le 11 septembre 1975, accepté le 29 septembre 1975)

The crystal and molecular structure of the compound  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{S}_2\text{N}$  has been determined by three dimensional analysis of X-ray diffraction. Crystals are monoclinic ( $P2_1/n$ ) and the unit cell has the dimensions  $a=7.771$ ,  $b=10.990$ ,  $c=12.220$  Å and  $\beta=91.89^\circ$ . The structure was solved by the heavy-atom method and refined by full-matrix least squares to  $R=0.034$  for 3007 independent X-ray reflexions measured with an automatic diffractometer (Nonius CAD-4) at low temperature ( $-150^\circ\text{C}$ ). The thiazoline ring is planar and the conformation of the isopropyl groups is largely controlled by intramolecular interactions.

### Introduction

La détermination de cette structure a été entreprise dans un contexte plus général qui concerne l'influence des effets stériques sur les réactions chimiques, en particulier, sur les dérivés de la  $\Delta$ 4-thiazoline thione-2 différemment substituée sur les positions 3, 4 et 5 (Fig. 1), où l'effet stérique est transmis par un engrangement des différents substituants (Roussel, 1973) sur le cycle thiazolinique. Cela rend sensible la réactivité de l'atome de soufre exocyclique à la nature du sub-

stituant alkyle qui se trouve sur la position 5, tout le reste de la molécule étant par ailleurs identique.

Une géométrie précise de dérivés de la  $\Delta$ 4-thiazoline thione-2 différemment substitués doit permettre de comprendre ce phénomène à partir des modifications de géométrie que subit la molécule lorsque l'un des substituants est changé. Il est évident qu'il est important d'évaluer l'incidence de l'état cristallin sur la géométrie moléculaire avant d'extrapoler cette dernière à la compréhension de phénomènes réactionnels qui se passent en solution.

### Données expérimentales

La synthèse du produit est obtenue suivant la réaction de Hantzsch par action de l' $\alpha$  bromodiisopropyl cétone sur la *N*-isopropyl dithiocarbamate (Roussel, Gallo, Chanon & Metzger, 1971).

Les cristaux ont été obtenus par recristallisation dans de l'alcool éthylique à température ambiante; il est à noter que la phase cristalline est toujours la même quelles que soient les conditions de cristallisation, alors qu'en solution il existe plusieurs conformères, mis en évidence par spectroscopie RMN (Roussel, 1973). Des clichés de précession ont permis de déterminer la maille cristalline à température ambiante  $a=7,84$  (1),  $b=11,19$  (1),  $c=12,38$  (2) Å et  $\beta=91,8$  (1)°. Les extinctions observées sur  $0k0$  ( $k=2n$ ) et sur  $h0l$  ( $h+1=2n$ ) ont permis de déduire le groupe de symétrie  $P2_1/n$ , une mesure de la densité du cristal par flottaison  $\rho=1,28$  (2) g cm<sup>-3</sup> a conduit à un nombre de molécules par maille  $Z=4$ .

Un premier enregistrement des intensités diffractées a été effectué à température ambiante, sur un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4, avec la raie Mo  $K\alpha$  issue d'un monochromateur de graphite. Un cristal taillé en sphère de 0,2 mm de diamètre a été utilisé afin de rendre négligeables les effets d'absorption.

Les mesures ont été faites jusqu'à  $\theta \leq 35^\circ$  en balayage  $\theta-2\theta$ , la vitesse de balayage étant proportionnelle à l'intensité, l'angle de balayage augmentant avec  $\theta$  suivant la formule  $\Delta\theta = \Delta\theta_0 + B \operatorname{tg} \theta$  ( $\theta_0=1^\circ$ ,  $B=0,6^\circ$ ). Le bruit de fond est mesuré pour chaque réflexion avec un angle de balayage moitié de celui du pic. Les intensités de trois réflexions ont été contrôlées toutes les 50 mesures, elles n'ont pas montré de variation supérieure à 5%, une mise à l'échelle globale a été effectuée en conséquence; trois autres réflexions permettaient le contrôle d'orientation du cristal, toute variation angulaire  $> 0,1^\circ$ , donnant automatiquement lieu à un nouveau calcul de la matrice d'orientation du cristal par rapport au goniomètre. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation, 1200 réflexions indépendantes répondant au critère  $I \geq 3\sigma_I$  ont été conservées pour la détermination préliminaire de la structure. Un second enregistrement a

été effectué sur le même cristal à basse température ( $-150^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ ) dans les mêmes conditions que le précédent jusqu'à  $\theta \leq 40^\circ$ , 3007 réflexions indépendantes répondant au critère  $I \geq 3\sigma_I$  ont été retenues pour l'affinement de la structure.

La maille obtenue sur le diffractomètre à cette température, et affinée par moindres carrés avec 15 réflexions, est  $a=7,771$  (4),  $b=10,990$  (6),  $c=12,220$  (7) Å et  $\beta=91,89$  (6)°, on constate une contraction de 4% du volume de la maille.

### Résolution de la structure et affinement

La structure a été résolue à l'aide de la méthode de l'atome lourd, nous avons dans un premier temps localisé les atomes de soufre, puis des sections de Fourier et Fourier différence ont permis de positionner l'ensemble des atomes de la molécule. Une mise à l'échelle absolue des intensités à l'aide de la méthode statistique de Wilson (1942) a permis d'atteindre le facteur d'agitation thermique global des atomes de la molécule  $\bar{B}=3,8$  Å<sup>2</sup>.

Un calcul du facteur de reliabilité  $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum F_o$  avec l'ensemble de ces données conduit à  $R_1=0,32$ .

L'amplitude observée du facteur d'agitation thermique global, rendant peu probable l'obtention d'une structure précise, nous avons entrepris l'affinement des paramètres atomiques à l'aide de l'enregistrement effectué à basse température, la statistique de Wilson

Tableau 1. Coordonnées relatives ( $\times 10^5$ ) et écarts-type correspondants du squelette moléculaire

	x	y	z
S(1)	17785 (5)	19890 (3)	4107 (3)
S(2)	-19478 (5)	23002 (3)	8369 (3)
N	7538 (18)	36845 (13)	16266 (13)
C(2)	1095 (19)	27401 (15)	10198 (15)
C(4)	25475 (20)	38257 (15)	16002 (15)
C(5)	32845 (20)	29736 (16)	9779 (15)
C(6)	4462 (20)	44819 (16)	22246 (15)
C(61)	-5019 (25)	57563 (19)	17369 (19)
O(62)	-1272 (26)	44212 (19)	34594 (16)
C(7)	35463 (20)	47997 (15)	22221 (15)
C(71)	45784 (25)	55857 (19)	14423 (18)
C(72)	47216 (25)	42229 (18)	31018 (16)

Tableau 2. Paramètres thermiques ( $\times 10^5$ ) et écarts-type correspondants du squelette moléculaire avec le facteur d'agitation thermique isotrope équivalent

	$B_{eq}$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
S(1)	1,22	432 (5)	251 (2)	241 (2)	25 (2)	58 (2)	-50 (0)
S(2)	1,48	361 (5)	318 (2)	342 (2)	-51 (2)	40 (2)	-30 (0)
N	0,90	286 (16)	190 (10)	188 (7)	9 (10)	64 (10)	0 (10)
C(2)	0,99	368 (19)	207 (10)	187 (9)	13 (11)	46 (10)	10 (10)
C(4)	1,02	306 (19)	224 (10)	211 (10)	4 (11)	62 (10)	60 (10)
C(5)	1,26	331 (19)	281 (11)	275 (10)	6 (13)	51 (11)	-70 (12)
C(6)	1,18	390 (20)	232 (11)	252 (10)	31 (13)	109 (13)	-20 (13)
C(61)	1,74	683 (26)	277 (14)	382 (14)	161 (15)	105 (15)	500 (15)
C(62)	1,69	788 (29)	387 (15)	231 (10)	41 (16)	196 (15)	-10 (15)
C(7)	1,10	390 (20)	228 (10)	214 (10)	-11 (13)	44 (11)	-10 (12)
C(71)	1,69	753 (29)	341 (14)	275 (11)	-182 (15)	34 (15)	60 (15)
C(72)	1,49	611 (25)	313 (13)	249 (10)	-24 (15)	-39 (14)	30 (14)

(1942) donnant alors un facteur d'agitation thermique global  $\bar{B}=1,2 \text{ \AA}^2$ .

Les affinements ont été faits par moindres carrés avec le programme *SFLS-5* de Prewitt (1966) à l'aide des facteurs de diffusion de Moore (1963); les atomes ont été affectés de facteurs d'agitation thermique anisotrope au cours du 4e cycle d'affinement, ce qui a permis en trois cycles d'affinement supplémentaires de faire chuter les facteurs.  $R_1$  de 0,082 à 0,055 et  $R_2 = \{\sum W(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum WF_o^2\}^{1/2}$  de 0,088 à 0,056, les facteurs de structure ayant tous le même poids  $W=1$ .

Une analyse de Fourier différence a conduit aux positions de tous les atomes d'hydrogène, leurs posi-

tions ont été affinées, leur facteur d'agitation thermique étant arbitrairement fixé à  $B=3 \text{ \AA}^2$ . Un cycle d'affinement sur tous les paramètres atomiques conduit aux facteurs  $R_1=0,035$  et  $R_2=0,042$  sur les 3007 réflexions, le facteur  $S = \{\sum W(|F_o| - |F_c|)^2 / M - N\}^{1/2}$  étant lui égal à 1,67. Une étude de la répartition de ce facteur  $S$  en fonction des facteurs de structure indique une correspondance quasiment linéaire; cela nous a conduit à adopter dans un dernier cycle d'affinement, le schéma de pondération suivant  $W=1/[\sigma^2 F_o + KF_o^2]$  (le facteur  $K$  étant déterminé graphiquement).

Ceci donne les valeurs finales:  $K=0,1$ ,  $S=1,03$ ,  $R_1=0,034$  et  $R_2=0,043$ .\*

Sur les Tableaux 1 et 2 ont été portées les dernières valeurs obtenues des paramètres atomiques avec leurs écarts-type respectifs ainsi que le facteur d'agitation thermique isotrope équivalent calculé à l'aide de l'approximation quadratique  $B_{eq} = \frac{4}{3} (\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + 2\beta_{13}ac \cos \beta)$   $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $\beta$  étant les paramètres cristallins. Sur le Tableau 3 ont été mises les coordonnées des atomes d'hydrogène avec leurs écarts-type.

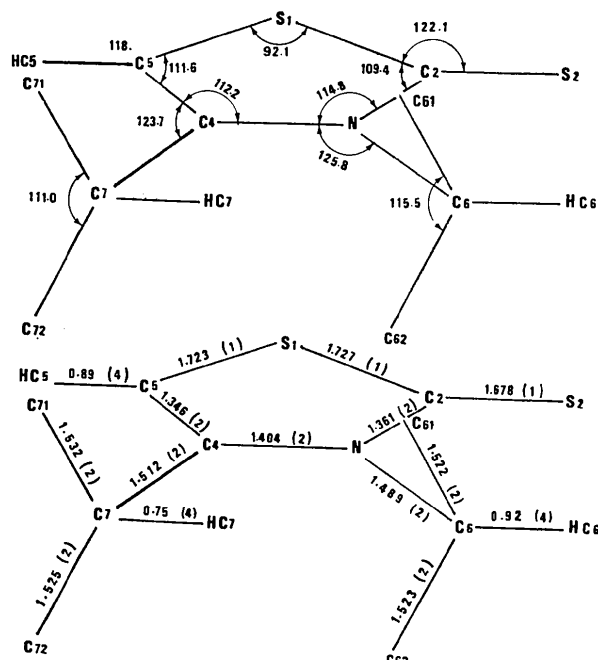


Fig. 1. Paramètres interatomiques intramoléculaires avec écarts-type correspondants sur les distances. Les écarts-type sur les angles étant de  $0,1^\circ$ .

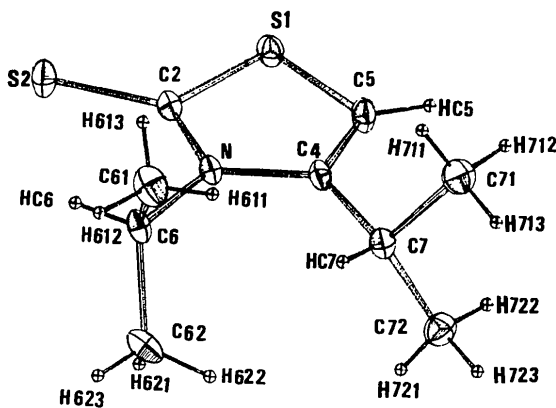


Fig. 2. Conformation moléculaire. Les ellipsoïdes ayant une probabilité de 50% (excepté les H).

Tableau 3. Coordonnées relatives ( $\times 10^4$ ) et écarts-type correspondants des atomes d'hydrogène

	x	y	z
HC(5)	4384 (54)	2856 (38)	841 (37)
HC(6)	-1484 (54)	4121 (38)	2036 (37)
HC(7)	2857 (54)	5213 (38)	2424 (37)
H(621)	-83 (54)	3661 (38)	3681 (37)
H(622)	-930 (54)	4780 (38)	3712 (37)
H(623)	-897 (54)	4743 (38)	3774 (37)
H(611)	466 (54)	6077 (38)	1774 (37)
H(612)	-1370 (54)	6187 (38)	2028 (37)
H(613)	-736 (54)	5715 (38)	1072 (37)
H(711)	3838 (54)	5986 (38)	957 (37)
H(712)	5193 (54)	6165 (38)	1868 (37)
H(713)	5374 (54)	5091 (38)	1110 (37)
H(721)	4195 (54)	3827 (38)	3564 (37)
H(722)	5331 (54)	4763 (38)	3487 (37)
H(723)	5529 (54)	3690 (38)	2839 (37)

## Résultats et discussion

Sur la Fig. 1 nous avons porté les distances et angles interatomiques intramoléculaires avec leurs écarts-type respectifs. Sur le Tableau 4, nous avons porté les distances C-H. Tous les atomes d'hydrogène des méthyles sont en position tétraédrique sur les atomes de carbone qui les portent aux écarts-type sur les angles près. La Fig. 2 tracée par *ORTEP* (Johnson, 1965) permet de voir la conformation moléculaire. Tous les atomes du cycle thiazolinique ainsi que les atomes S(2), C(6), C(7) et HC(5) sont dans un même plan d'équation  $-741x + 5998y - 7967z = 8152$ .

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31424: 21 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 4. Distances (Å) des atomes d'hydrogène des méthyles aux atomes de carbone qui les portent

C(61)-H(611)	0,83 (4)	C(71)-H(711)	0,92 (4)
H(612)	0,83 (4)	H(712)	0,94 (4)
H(613)	0,91 (4)	H(713)	0,93 (4)
C(62)-H(621)	0,88 (4)	C(72)-H(721)	0,83 (4)
H(622)	0,95 (4)	H(722)	0,89 (4)
H(623)	0,80 (4)	H(723)	0,92 (4)

Les méthyles sont en position décalée par rapport au plan du cycle, cela est mis en évidence par leurs distances respectives à ce plan  $d$  C(61)=1,323 (2),  $d$  C(62)=1,249 (2),  $d$  C(71)=1,206 (2) et  $d$  C(72)=-1,310 (2) Å.

Ce décalage engendre une asymétrie au niveau de la molécule, l'existence d'un plan de symétrie dans le groupe  $P2_1/n$  permet la présence des 2 énantiomères dans le cristal [molécule (1) et molécule (2) sur la Fig. 3].

L'angle C(61)-C(6)-C(62)=115,5° est bien plus ouvert que l'angle C(71)-C(7)-C(72)=111,1°.

On remarque une forte dissymétrie au niveau de la liaison N-*ipr*, C(2)-N-C(6)=119,4 (1)° et C(4)-N-C(6)=125,8 (1)°, ce qui provoque une contrainte stérique importante au niveau de l'atome de soufre exocyclique.

Tableau 5. Contacts moléculaires au niveau des méthyles isopropyliques avec les contacts de van der Waals correspondants, entre les atomes de la molécule de l'unité asymétrique [1] de la maille origine 000 et ceux des molécules voisines

	Maille et unité asymétrique	Distance (Å)	Contact de van der Waals usuel
C(61)-S(1)	$\bar{1} \ 0 \ \bar{1} \ [3]$	3,72	3,85
	$\bar{1} \ 0 \ \bar{1} \ [3]$	3,77	3,70
	$\bar{1} \ 0 \ 0 \ [1]$	3,83	3,85
	$0 \ 0 \ 0 \ [2]$	3,86	3,85
	$\bar{1} \ 0 \ 0 \ [2]$	4,00	3,85
C(62)-S(1)	$\bar{1} \ 0 \ 0 \ [4]$	3,78	3,85
	$\bar{1} \ 0 \ 0 \ [3]$	3,97	3,85
C(71)-C(5)	$0 \ 0 \ \bar{1} \ [3]$	3,79	3,70
	$0 \ 0 \ \bar{1} \ [3]$	3,83	3,85
	$1 \ 0 \ 0 \ [1]$	3,83	3,85
	$0 \ 0 \ 0 \ [2]$	3,90	3,70
C(72)-S(1)	$0 \ 0 \ 0 \ [4]$	3,46	3,85
	$0 \ 0 \ 0 \ [2]$	3,75	3,85
	$0 \ \bar{1} \ 0 \ [2]$	3,86	3,85
	$1 \ 0 \ 0 \ [1]$	3,95	3,70
	$0 \ 0 \ 0 \ [4]$	3,99	3,85
	$0 \ 0 \ 0 \ [2]$	4,00	3,85

Convention: [1] pour l'unité asymétrique  $x, y, z$ , [2] pour  $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ , [3] pour  $1-x, 1-y, 1-z$  et [4] pour  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ .

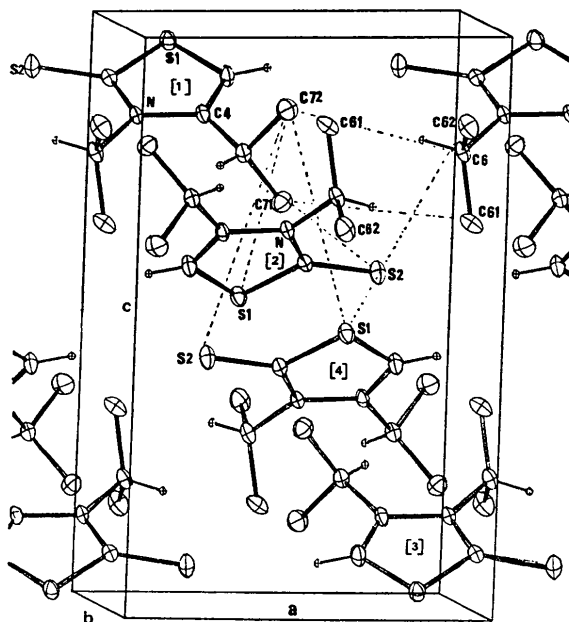


Fig. 3. Empilement des molécules avec en pointillé les contacts &lt; 4 Å au niveau des méthyles des groupements isopropyliques. Les ellipsoïdes ayant une probabilité de 50%.

L'engrenage des substituants sur le cycle thiazolinique ne peut être induit par des contraintes intermoléculaires; en effet on voit, sur le Tableau 5, où nous avons porté les distances intermoléculaires les plus courtes au niveau des méthyles et les contacts de van der Waals (Pauling, 1960) usuels correspondants, et sur la Fig. 3 où ces contacts sont matérialisés, que ces contacts sont de l'ordre de grandeur de contacts de van der Waals qui sont bien plus faibles comparés aux interactions intramoléculaires.

La conformation observée est donc largement induite par des interactions intramoléculaires.

### Références

- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*, Report ORNL-TM 3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169-1175.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3e éd. p. 187, Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- ROUSSEL, C. (1973). Thèse d'Etat, Marseille.
- ROUSSEL, C., GALLO, R., CHANON, M. & METZGER, J. (1971). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1902-1907.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151-152.