

Structure Cristalline et Moléculaire du Méthoxycarbonyl-2 Méthoxycarbonylméthyl-2 Diméthyl-3,4 Phényl-5 Oxazolidine-1,3 et Configuration Absolue*

PAR J. BELLAN ET J. C. ROSSI

Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, Université Paul Sabatier, Faculté de Pharmacie, 31 allées J. Guesde, 31077 Toulouse-CEDEX, France

N. CHEZEAU ET R. ROQUES

Laboratoire de Physique Générale de l'Université Nationale de Côte d'Ivoire, BP 4322, Abidjan, Côte d'Ivoire

ET G. GERMAIN ET J. P. DECLERCQ

Laboratoire de Chimie-Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, 1348-Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 28 septembre 1977, accepté le 16 novembre 1977)

The crystal structure of 2-methoxycarbonyl-2-methoxycarbonylmethyl-3,4-dimethyl-5-phenyl-1,3-oxazolidine has been determined from three-dimensional data collected with Cu $K\alpha$ radiation. The crystals are monoclinic, space group $P2_1$, with $a = 7.380$ (2), $b = 11.868$ (5), $c = 9.362$ (6) Å, $\beta = 90.70$ (4)° and $Z = 2$. The structure was solved by direct methods with *MULTAN* ($R = 5.4\%$ for 956 observed reflexions). The crystal structure led to an unequivocal assignment of the absolute configuration of oxazolidine (2*S*,4*R*,5*R*) and revealed that the addition of (1*R*,2*R*)-pseudoephedrine to the dimethyl ester of butyric acid, in methanol, gives only one oxazolidine ($[\alpha]_D^{25} = 9.16^\circ$; optical purity 100%).

Introduction

Nous avons décrit récemment (Bellan, Rossi & Sanchez, 1976) la synthèse d'une nouvelle oxazolidine (1) obtenue par action de la pseudoéphédrine (1*R*,2*R*) sur le butyricacétylate de méthyle. La réaction s'est révélée stéréospécifique: en effet, un seul diastéréoisomère est décelé en RMN. Par contre, il n'était pas possible de définir la stéréochimie du produit (1) ainsi obtenu et de préciser la configuration absolue du carbone chiral C(2) (Fig. 1).

L'étude par diffraction de rayons-X réalisée sur l'oxazolidine (1) a pour but de résoudre:

– tout d'abord le problème de la configuration autour du carbone C(2).

– puis, de préciser la conformation de l'hétérocycle pentagonal et de comparer nos résultats à ceux obtenus par Mathew & Palenik (1977) pour la (+)-pseudo-

éphédrine libre. L'ensemble de ces données, ainsi que celles plus anciennes de la structure cristalline d'un complexe de Cu^{II} comportant deux ligands (+)-pseudoéphédrine (Bailey, Harrison & Masson, 1968) étant les seuls résultats trouvés dans la littérature concernant la pseudoéphédrine.

– enfin, de relier les paramètres angulaires obtenus à l'état solide aux résultats déduits de la RMN, pour voir s'il y a persistance ou variation de la conformation moléculaire entre état cristallin et solution.

Détermination de la structure

Le spectre de diffraction a été enregistré sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex $P2_1$ (rayonnement Cu $K\alpha$). Les données cristallographiques sont rassemblées dans le Tableau 1. 1161 réflexions ont été mesurées pour une valeur maximum

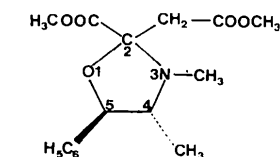


Fig. 1. Oxazolidine (1) (4*R*,5*R*).

* Ce travail constitue une partie de la thèse de Doctorat d'Etat en Pharmacie que doit soutenir J. Bellan en avril 1978 (Toulouse).

Tableau 1. *Données cristallographiques*

Formule brute: C₁₆H₂₁NO₃, $M_r = 307$

Groupe spatial: $P2_1$ d'après les extinctions systématiques

$a = 7,380$ (2) Å

$V = 819,96$ Å³

$b = 11,868$ (5)

$Z = 2$

$c = 9,362$ (6)

$F(000) = 328$

$\beta = 90,70$ (4)°

$t_F = 76^\circ\text{C}$ (non corrigé)

$[\alpha]_D^{25} = 9,16^\circ$ ($c = 1,1$; méthanol)

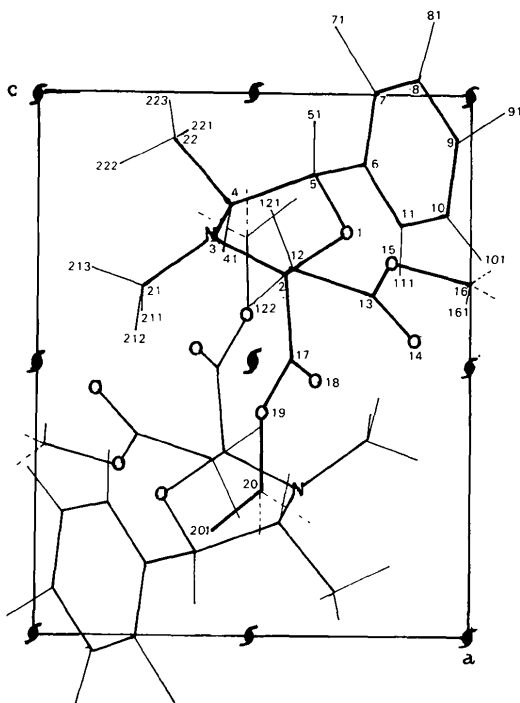


Fig. 2. Projection sur le plan *ac* parallèlement à *b*. Les hydrogènes qui n'ont pas été positionnés sont représentés en pointillés.

Tableau 2. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$)

Pour les atomes d'hydrogène $B_{iso} = 4,7 \text{ \AA}^2$.

	x	y	z
O(1)	7155 (4)	3720 (0)	7423 (3)
C(2)	5737 (6)	4248 (4)	6628 (5)
N(3)	4058 (5)	3860 (4)	7280 (4)
C(4)	4479 (6)	2761 (4)	7904 (5)
C(5)	6394 (6)	2996 (4)	8488 (5)
C(6)	7552 (6)	1984 (4)	8698 (5)
C(7)	7774 (8)	1526 (5)	10049 (5)
C(8)	8766 (9)	557 (5)	10273 (6)
C(9)	9680 (9)	39 (5)	9139 (7)
C(10)	9443 (8)	477 (5)	7769 (5)
C(11)	8429 (7)	1456 (4)	7562 (5)
C(12)	5907 (7)	5514 (4)	6765 (5)
C(13)	7747 (6)	5926 (4)	6284 (5)
O(14)	8707 (5)	5450 (3)	5455 (4)
O(15)	8169 (5)	6887 (3)	6896 (4)
C(16)	9921 (8)	7351 (5)	6528 (7)
C(17)	5887 (6)	3814 (4)	5053 (5)
O(18)	6370 (5)	2888 (3)	4747 (3)
O(19)	5221 (5)	4566 (3)	4122 (3)
C(20)	5202 (8)	4192 (5)	2642 (6)
C(21)	2458 (6)	3850 (5)	6386 (6)
C(22)	3157 (8)	2440 (5)	9122 (6)
H(41)	4260	2200	7010
H(51)	6380	3630	9450
H(71)	6850	1850	11220
H(81)	9110	80	11300
H(91)	10710	-510	9680
H(101)	10240	40	6920
H(111)	8370	2050	6660
H(121)	5370	5800	7820

Tableau 2 (suite)

	x	y	z
H(122)	4910	5930	6040
H(161)	9830	8210	6150
H(201)	4070	4670	1920
H(211)	2330	4600	5880
H(212)	2290	3160	5590
H(213)	1290	3650	6710
H(221)	3460	1550	9270
H(222)	3040	3040	9800
H(223)	1900	2370	8620

Tableau 3. Distances interatomiques (\AA) et angles de valence ($^\circ$)

O(1)—C(2)	1,422 (5)	C(2)—O(1)—C(5)	109,6 (3)
O(1)—C(5)	1,436 (5)	O(1)—C(2)—N(3)	105,4 (4)
C(2)—N(3)	1,462 (6)	O(1)—C(2)—C(12)	109,5 (4)
C(2)—C(12)	1,514 (7)	O(1)—C(2)—C(17)	106,7 (4)
C(2)—C(17)	1,557 (7)	N(3)—C(2)—C(12)	110,3 (4)
N(3)—C(4)	1,461 (7)	N(3)—C(2)—C(17)	111,1 (4)
N(3)—C(21)	1,439 (6)	C(12)—C(2)—C(17)	113,5 (4)
C(4)—C(5)	1,535 (7)	C(2)—N(3)—C(4)	105,7 (4)
C(4)—C(22)	1,557 (8)	C(2)—N(3)—C(21)	117,0 (4)
C(5)—C(6)	1,485 (7)	C(4)—N(3)—C(21)	113,2 (4)
C(6)—C(11)	1,400 (7)	N(3)—C(4)—C(5)	99,9 (4)
C(7)—C(8)	1,378 (9)	N(3)—C(4)—C(22)	112,2 (4)
C(9)—C(10)	1,393 (8)	C(5)—C(4)—C(22)	111,5 (4)
C(10)—C(11)	1,394 (8)	O(1)—C(5)—C(4)	103,1 (3)
C(12)—C(13)	1,516 (7)	O(1)—C(5)—C(6)	110,3 (4)
C(13)—O(14)	1,199 (6)	C(4)—C(5)—C(6)	115,2 (4)
C(13)—O(15)	1,312 (6)	C(5)—C(6)—C(11)	122,1 (4)
O(15)—C(16)	1,451 (7)	C(5)—C(6)—C(7)	120,0 (4)
C(17)—O(18)	1,192 (6)	C(11)—C(6)—C(7)	117,9 (5)
C(17)—O(19)	1,337 (6)	C(8)—C(7)—C(6)	121,6 (5)
O(19)—C(20)	1,455 (6)	C(7)—C(8)—C(9)	120,6 (6)
C(4)—H(41)	1,08 (0)	C(10)—C(9)—C(8)	118,4 (6)
C(5)—H(51)	1,17 (0)	C(9)—C(10)—C(11)	120,0 (5)
C(9)—H(91)	1,12 (1)	C(6)—C(11)—C(10)	121,3 (5)
C(10)—H(101)	1,12 (1)	C(2)—C(12)—C(13)	111,6 (4)
C(11)—H(111)	1,10 (1)	C(12)—C(13)—O(14)	125,4 (4)
C(12)—H(121)	1,12 (0)	C(12)—C(13)—O(15)	111,0 (4)
C(12)—H(122)	1,11 (0)	O(14)—C(13)—O(15)	123,6 (5)
C(16)—H(161)	1,08 (1)	C(13)—O(15)—C(16)	115,7 (4)
C(20)—H(201)	1,21 (1)	C(2)—C(17)—O(18)	123,6 (4)
C(21)—H(211)	1,01 (1)	C(2)—C(17)—O(19)	111,4 (4)
C(21)—H(212)	1,11 (1)	O(18)—C(17)—O(19)	124,6 (4)
C(21)—H(213)	0,95 (0)	C(17)—O(19)—C(20)	114,6 (4)
C(22)—H(221)	1,09 (1)		
C(22)—H(222)	0,96 (1)		
C(22)—H(223)	1,04 (1)		

de $2\theta = 114^\circ$, dont 956 ont une intensité suffisante pour être considérées comme observées. La structure a été résolue par le système de programmes *MULTAN* 76 (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1976) et affiné par moindres carrés (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966). Une série de Fourier-différence a fourni les positions de 17 atomes d'hydrogène, sur les 21 que comporte la molécule. Nous leur avons attribué l'agitation thermique moyenne de l'ensemble de la

Tableau 4. Angles de torsion (°)

C(5)—O(1)—C(2)—N(3)	2,31	C(2)—N(3)—C(4)—C(5)	39,13	H(41)—C(4)—C(22)—H(221)	54,57
C(5)—O(1)—C(2)—C(12)	120,94	C(2)—N(3)—C(4)—C(22)	157,30	H(41)—C(4)—C(22)—H(222)	-162,25
C(5)—O(1)—C(2)—C(17)	-115,85	C(2)—N(3)—C(4)—H(41)	-85,93	H(41)—C(4)—C(22)—H(223)	-48,32
C(2)—O(1)—C(5)—C(4)	21,87	C(21)—N(3)—C(4)—C(5)	168,40	O(1)—C(5)—C(6)—C(11)	-37,22
C(2)—O(1)—C(5)—C(6)	145,41	C(21)—N(3)—C(4)—C(22)	-73,44	C(4)—C(5)—C(6)—C(11)	78,98
C(2)—O(1)—C(5)—H(51)	-93,27	C(21)—N(3)—C(4)—H(41)	43,33	H(51)—C(5)—C(6)—C(11)	-148,25
O(1)—C(2)—N(3)—C(4)	-27,20	C(2)—N(3)—C(21)—H(211)	-49,05	C(5)—C(6)—C(11)—C(10)	-177,04
O(1)—C(2)—N(3)—C(21)	-154,25	C(2)—N(3)—C(21)—H(212)	76,90	C(5)—C(6)—C(11)—H(111)	14,48
C(12)—C(2)—N(3)—C(4)	-145,26	C(2)—N(3)—C(21)—H(213)	-176,82	H(91)—C(9)—C(10)—C(11)	-155,55
C(12)—C(2)—N(3)—C(21)	87,69	C(4)—N(3)—C(21)—H(211)	-172,31	H(91)—C(9)—C(10)—H(101)	18,12
C(17)—C(2)—N(3)—C(4)	88,00	C(2)—N(3)—C(21)—H(212)	-46,36	C(9)—C(10)—C(11)—C(6)	-3,47
C(17)—C(2)—N(3)—C(21)	-39,05	C(4)—N(3)—C(21)—H(213)	59,93	C(9)—C(10)—C(11)—H(111)	161,82
O(1)—C(2)—C(12)—C(13)	56,65	N(3)—C(4)—C(5)—O(1)	-36,88	H(101)—C(10)—C(11)—C(6)	-176,46
O(1)—C(2)—C(12)—H(121)	-78,46	N(3)—C(4)—C(5)—C(6)	-157,10	H(101)—C(10)—C(11)—H(111)	-11,17
O(1)—C(2)—C(12)—H(122)	172,98	N(3)—C(4)—C(5)—H(51)	68,57	C(2)—C(12)—C(13)—O(14)	25,05
N(3)—C(2)—C(12)—C(13)	172,17	C(22)—C(4)—C(5)—O(1)	-155,62	C(2)—C(12)—C(13)—O(15)	-155,07
N(3)—C(2)—C(12)—H(121)	37,05	C(22)—C(4)—C(5)—C(6)	84,17	H(121)—C(12)—C(13)—O(14)	155,53
N(3)—C(2)—C(12)—H(122)	-71,51	C(22)—C(4)—C(5)—H(51)	-50,16	H(121)—C(12)—C(13)—O(15)	-24,59
C(17)—C(2)—C(12)—C(13)	-62,46	H(41)—C(4)—C(5)—O(1)	73,95	H(122)—C(12)—C(13)—O(14)	-93,86
C(17)—C(2)—C(12)—H(121)	162,43	H(41)—C(4)—C(5)—C(6)	-46,26	H(122)—C(12)—C(13)—O(15)	86,03
C(17)—C(2)—C(12)—H(122)	53,87	H(41)—C(4)—C(5)—H(51)	179,41	C(12)—C(13)—O(15)—C(16)	179,09
O(1)—C(2)—C(17)—O(18)	34,12	N(3)—C(4)—C(22)—H(221)	167,11	O(14)—C(13)—O(15)—C(16)	-1,02
O(1)—C(2)—C(17)—O(19)	-152,72	N(3)—C(4)—C(22)—H(222)	-49,70	C(13)—O(15)—C(16)—H(161)	126,69
N(3)—C(2)—C(17)—O(18)	-80,23	N(3)—C(4)—C(22)—H(223)	64,22	C(13)—O(15)—C(16)—H(162)	-42,94
N(3)—C(2)—C(17)—O(19)	92,93	C(5)—C(4)—C(22)—H(221)	-81,84	C(2)—C(17)—O(19)—C(20)	-176,12
C(12)—C(2)—C(17)—O(18)	154,79	C(5)—C(4)—C(22)—H(222)	61,35	O(18)—C(17)—O(19)—C(20)	-3,04
C(12)—C(2)—C(17)—O(19)	-32,05	C(5)—C(4)—C(22)—H(223)	175,27	C(17)—O(19)—C(20)—H(201)	155,37

molécule. La Fig. 2 donne la projection des molécules d'oxazolidine (1) sur le plan *ac* parallèlement à *b*. Seuls les hydrogènes trouvés sur le Fourier-différence y sont tracés.

Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau 2. Les distances interatomiques et les angles de valence sont portés dans le Tableau 3. Les angles de torsion, suivant la convention de Klyne & Prelog (1960) sont consignés dans le Tableau 4.*

Discussion

Configuration absolue

D'après l'analyse des données de rayons-X, l'on constate que les deux hydrogènes H(121) et H(122) du groupement méthylénique sont en configuration relative *trans* par rapport au groupement phényle. Ceci permet d'assigner au carbone chiral C(2) une configuration absolue (*S*). La configuration absolue de l'oxazolidine (1) sera donc (2*S*,4*R*,5*R*) (Fig. 3) puisque la configuration absolue des deux autres centres d'asymétrie C(4) et C(5) est celle du ligand employé, c'est-à-dire la pseudoéphédrine (1*R*,2*R*).

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33261: 12 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Conformation

Les valeurs des angles dièdres (Tableau 4) permettent de constater que les atomes qui se rapprochent le plus de la coplanéité sont ceux de l'angle dièdre C(5), O(1)—C(2), N(3) = 2,31°.

Le cycle de l'oxazolidine est donc très proche d'une conformation enveloppe, avec le carbone C(4) porteur

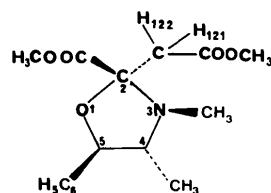


Fig. 3. Oxazolidine (1) (2*S*,4*R*,5*R*).

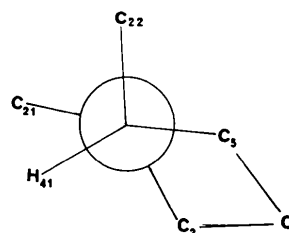


Fig. 4. Projection de Newman suivant l'axe C(4)—N(3) de l'oxazolidine (1).

du groupe méthyle formant la pointe du rabat, la pliure s'effectuant suivant les atomes C(5) et N(3).

Nous avons calculé les plans moyens importants du cycle pentagonal ainsi que les distances des atomes à ces plans. Le Tableau 5 rassemble les données correspondant au plan défini par les atomes O(1), N(3) et C(5). On en déduit que les atomes C(2) et C(4) sont situés du même côté par rapport à ce plan.

Si nous considérons maintenant le plan moyen défini par les atomes C(2), N(3) et C(4) (Tableau 5), on constate que le carbone C(21) du groupement méthyle lié à l'azote N(3) se situe à une distance de 1,02 Å de ce plan. Cette observation indique que l'atome d'azote N(3) est en hybridation pyramidale, telle qu'on peut le schématiser avec la Fig. 4, qui donne la projection de Newman suivant l'axe C(4)—N(3).

Portoghese (1967) en s'appuyant sur des données de RMN a assigné à la pseudoéphédrine la conformation décalée représentée sur la Fig. 5(a) pour laquelle les deux atomes d'hydrogène vicinaux sont en *trans* l'un par rapport à l'autre.

C'est cette même conformation qui est retrouvée à l'état solide lors d'une étude radiocristallique récente effectuée sur la pseudoéphédrine libre (Mathew & Palenik, 1977). Si nous comparons maintenant les Figs. 5(a) et 5(b), on constate que la conformation de la pseudoéphédrine libre se retrouve pratiquement inchangée dans la structure de l'oxazolidine (1). Le

remplacement de l'hydrogène lié à l'azote dans le cas de la pseudoéphédrine (Fig. 5a) par un carbone (Fig. 5b) va se traduire par l'établissement d'une liaison C(2)—O(1) qui aura pour effet de fermer davantage l'angle dièdre O(1),C(5)—C(4),N(3) et de modifier de ce fait tous les autres paramètres angulaires.

C'est ainsi que l'angle de torsion C(6),C(5)—C(4),N(3), appelé τ_2 par Carlström, Bergin & Falkenberg (1973), qui est de 176° dans le cas de la pseudoéphédrine libre (Fig. 5a) est ramené dans le cas de l'oxazolidine (1) (Fig. 5b) à 157°.

Nous donnerons, à titre de comparaison (Tableau 6), les valeurs des angles de torsion, τ , ω et χ , définis par Hearn, Freeman & Bugg (1973) dans le cas de la pseudoéphédrine libre et de son chlorhydrate, ainsi que de l'oxazolidine (1). Les angles sont comparables au signe près, car obtenus à partir des deux énantiomères

Tableau 5. Plans moyens importants et distances, exprimées en Å, des atomes à ces plans

L'espace est rapporté à trois axes orthonormés (OXYZ) dirigés respectivement suivant a, b, c.

	Plan I	Plan II	Plan III	Plan IV
O(1)	0,62	0,00*	-0,83	0,00*
C(2)	0,00*	-0,03	-0,88	0,00*
N(3)	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*
C(4)	0,00*	-0,59	0,00*	-0,64
C(5)	0,95	0,00*	0,00*	-0,05
C(6)	0,80	-0,76		
C(12)	0,80			1,25
C(13)				
C(17)	-1,46			-1,32
C(21)	-1,02	-0,57		
C(22)	0,55			
H(41)		-1,46	-0,61	
H(51)		1,15	1,01	

Equations des plans

$$\begin{aligned} \text{I} & 0,25635X + 0,44401Y + 0,85857Z - 8,63152 = 0 \\ \text{II} & 0,01612X + 0,75281Y + 0,65804Z - 7,97997 = 0 \\ \text{III} & -0,39686X + 0,29622Y + 0,86877Z - 6,12242 = 0 \\ \text{IV} & 0,01975X + 0,77833Y + 0,62755Z - 7,89966 = 0 \end{aligned}$$

Angle entre plans (II, IV) 2,3°

Angle entre plans (II, III) 38°

* Atoms dont les coordonnées ont servi au calcul du plan moyen.

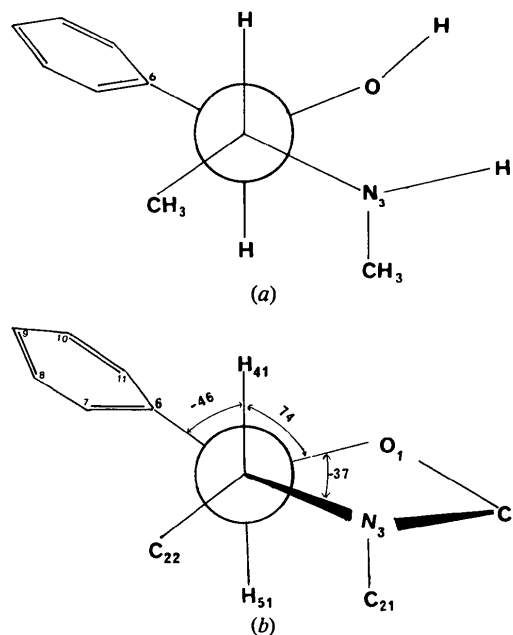


Fig. 5. Projections de Newman suivant l'axe C(4)—C(5) de (a) la pseudoéphédrine, (b) l'oxazolidine (1).

Tableau 6. Comparaison entre les angles de torsion de la pseudoéphédrine, de son chlorhydrate et de l'oxazolidine (1)

	τ	ω	χ^*
Pseudoéphédrine	44°	52°	-162°
Pseudoéphédrine. HCl	63	55	-171
Oxazolidine (1)	-37	-37	168

* Les angles de torsion sont identiques à ceux définis par Hearn *et al.* (1973). $\tau = \text{C}(11), \text{C}(6) - \text{C}(5), \text{O}(1)$; $\omega = \text{O}(1), \text{C}(5) - \text{C}(4), \text{N}(3)$; $\chi = \text{C}(21), \text{N}(3) - \text{C}(4), \text{C}(5)$.

de la pseudoéphédrine. L'angle τ définit en particulier l'inclinaison du noyau phényle par rapport au reste de la molécule.

Conformation et état physique

Nous venons de voir que la pseudoéphédrine et son chlorhydrate ont même conformation en solution et à l'état cristallin. Nous avons cherché à savoir s'il en était de même avec l'oxazolidine (1).

Les travaux de Devillers & Navech (1970) sur les oxazaphospholidines-1,3,2 ont montré que la pseudoéphédrine, dans ses deux conformations *gauche*, devait conduire en RMN à des constantes de couplage $^3J_{\text{HCC}}$ d'environ 9,4 Hz et 6,4 Hz correspondant respectivement à un couplage fort de type J_{aa} et à un couplage faible de type *gauche*.

La valeur $J_{\text{H}(41)\text{H}(51)}$ de 8,8 Hz en solution dans le CDCl_3 observé avec l'oxazolidine (1) (Bellan *et al.*, 1976) est en bon accord avec une disposition quasi-diaxiale, de ces deux protons, dans le cristal: $\text{H}(41), \text{C}(4) - \text{C}(5), \text{H}(51) = 179,4^\circ$. Cette disposition est schématisée par la projection de Newman suivant les atomes $\text{C}(4) - \text{C}(5)$ (Fig. 5b).

Les auteurs remercient la Direction de l'Office Central de Mécanographie (Abidjan) qui nous a permis

d'effectuer les calculs sur ses ordinateurs IBM 370-145, ainsi que J.-J. Bonnet (Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse) pour la communication du programme *PLAN MOYEN*.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. National Research Council, Ottawa, Canada.
- BAILEY, N. A., HARRISON, P. M. & MASSON, R. (1968). *Chem. Commun.* pp. 559–560.
- BELLAN, J., ROSSI, J. C. & SANCHEZ, M. (1976). *Tetrahedron Lett.* **50**, 4621–4624.
- CARLSTRÖM, D., BERGIN, R. & FALKENBERG, G. (1973). *Q. Rev. Biophys.* **6**, 257–310.
- DEVILLERS, J. & NAVECH, J. (1970). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 4341–4347.
- HEARN, R. A., FREEMAN, G. R. & BUGG, C. E. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7150–7154.
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1976). *MULTAN 76. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- MATHEW, M. & PALENIK, G. J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1016–1022.
- PORTOGHESE, P. S. (1967). *J. Med. Chem.* **7**, 1057–1063.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 1652–1657

Die Kristallstruktur des 2,5-Distyrylthiophens und des 2,5-Bis(2-thienylvinyl)thiophens

VON DIETER ZOBEL UND GERHARD RUBAN

Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin, Takustrasse 6, 1000 Berlin 33, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 22. Juni 1977; angenommen am 21. November 1977)

The crystal structures of 2,5-distyrylthiophene ($\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{S}$) and 2,5-bis(2-thienylvinyl)thiophene ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{S}_3$) were determined by X-ray structure analysis. The crystals are orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, with $a = 34.589$ (5), $b = 7.703$ (7), $c = 5.736$ (6) Å and $Z = 4$ for the first compound, and monoclinic, space group $P2_1$, for the second with $a = 16.810$ (6), $b = 7.582$ (7), $c = 5.759$ (4) Å, $\beta = 101.42$ (6)° and $Z = 2$. The structures were solved by means of direct phase determination and refined by full-matrix least-squares methods to final R values of 5.0 and 7.7%, using 1352 and 1477 reflexions, respectively. The bond distances were found to be linearly correlated with corresponding bond orders from HMO calculations. Both molecules are planar within 2.2° with respect to torsion angles of the terminal ring systems. Semiconducting properties possibly due to contact distances between S atoms of two different molecules are discussed for the two compounds in connexion with those for 1,4-bis(2-thienylvinyl)benzene of an earlier work.

Einleitung

Die Kristallstrukturen der hier vorgelegten Verbindungen wurden bestimmt, um die Bindungslängen

mit theoretischen Werten der Bindungsordnung aus HMO-Rechnungen (Kossmehl, Bohn & Broser, 1976) vergleichen zu können. Diese Strukturauflösungen sind Teil eines Programms, in dem oligomere und