

Fig. 3. Projection of the structure along the *b* axis.

(1.290 Å) in (1) (Iwasaki, 1980). The NSO angle is 121.9°, which is comparable to the values listed in Table 3 except for that of *N*-phenyl-*N'*-sulphinylhydrazine. The CNS angle is 131.7°. The corresponding angle for *N*-thiosulphinylaniline is 126.4°.

The C(1)–C(2) and C(1)–C(6) lengths are longer than the other C–C distances in the phenyl ring and the C(1)C(2)C(21) and C(1)C(6)C(61) angles are larger than 120° owing to the bulky *ortho* substituents. The short intramolecular non-bonding distances are S...C(24) 3.402 (3), S...C(63) 3.502 (4), S...H(27) 2.58 (3), S...H(66) 2.71 (4), N...C(21) 2.973 (3), N...C(22) 2.983 (4), N...C(61) 2.980 (3),

N...C(64) 2.934 (4), N...H(21) 2.40 (3) and N...H(68) 2.32 (4) Å. The endocyclic bond angles opposite the *tert*-butyl groups are smaller than 120°.

Fig. 3 shows a projection of the structure along the *b* axis. There are no intermolecular contacts shorter than the sums of the van der Waals radii.

The author is grateful to Professor Naoki Inamoto and Dr Renji Okazaki of the University of Tokyo for supplying the sample, and to Dr Ei-ichi Asada and Mrs Midori Goto of the National Chemical Laboratory for Industry for the use of the X-ray diffractometer.

References

- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 142–146.
 DELÉRIS, G., COURSEILLE, C., KOWALSKI, J. & DUNOGUÈS, J. (1979). *J. Chem. Res. (S)*, pp. 122–123.
 GIERN, A. & DEDERER, B. (1977). *Angew. Chem.* **89**, 190–191.
 INAGAKI, Y., HOSOGAI, T., OKAZAKI, R. & INAMOTO, N. (1980). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 205–209.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 73, 75, 102. Birmingham: Kynoch Press.
 IWASAKI, F. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2099–2103.
 IWASAKI, F. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1466–1471.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KIRCHHOFF, W. H. (1969). *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2437–2442.
 TIEMANN, E., HOEFT, J., LOVAS, F. J. & JOHNSON, D. R. (1974). *J. Chem. Phys.* **60**, 5000–5004.
UNICS (1967). *The Universal Crystallographic Computation Program System*. Crystallographic Society of Japan.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 1703–1706

Structure du Méthyl-4 (*N*-Méthyl *N*-phényl-amino)-6 Spiro[4.5]décène-6 Dione-1,8

PAR S. JEANNIN, Y. JEANNIN ET J. MARTIN-FRÈRE

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 608, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 10 décembre 1979, accepté le 10 mars 1980)

Abstract. C₁₈H₂₁NO₂, orthorhombic, *P*2₁2₁2₁, *a* = 11.679 (3), *b* = 15.007 (7), *c* = 8.879 (1) Å, *V* = 1557 ± 4 Å³, ρ_o = 1.21, ρ_c = 1.21 Mg m⁻³ (for *Z* = 4). The structure was solved by the direct method and refined by full-matrix least squares to a final *R* = 0.056 for 1632 observed data recorded with Mo radiation. The compound has a spiran structure which results from the spiro-annellation of enolic lactones; its

stereochemical study shows that the predominant diastereoisomer is that expected from chemical considerations.

Introduction. Ficini, Genêt & Reviel (1979) ont entrepris l'étude du cours stérique de la spiro-annellation de lactones d'énols bicycliques par action du *N*-méthyl *N*-phényl-aminoacétylène. Ils observent la

formation majoritaire de l'un des deux spiroadduits diastéréoisomères dont la structure attendue est représentée sur la Fig. 1. Les méthodes de spectrophotométrie infrarouge ou de RMN du proton ne conduisent pas à une interprétation suffisamment simple pour déterminer la stéréochimie du spiroadduit obtenu. L'obtention de cristaux a permis d'entreprendre son étude structurale par diffraction des rayons X. Le composé choisi, pour lequel les cristaux présentaient toutes les qualités requises, est le diastéréoisomère prépondérant de la Fig. 1. Il convenait de déterminer sa stéréochimie afin de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse de Ficini, Genêt & Revial. Le composé est jaune pâle et stable à l'air. Le cristal choisi était un parallélépipède 0,8 × 0,4 × 0,2 mm monté sur le diffractomètre suivant l'axe $h00$.

Une étude préliminaire, par les méthodes de Laue et de précession, a montré que la maille a une symétrie orthorhombique. Les paramètres ont été déterminés par moindres carrés à partir de neuf réflexions mesurées au diffractomètre. La masse volumique a été mesurée par flottation dans une solution aqueuse de sulfate de cadmium.

Les intensités ont été enregistrées, à la température ordinaire, sur un diffractomètre automatique construit au laboratoire: radiation Mo $K\alpha$; angle 'take-off': 1°; distance cristal-foyer: 230 mm; distance cristal-compteur: 230 mm; type de balayage $\theta/2\theta$ (1,25° min⁻¹); balayage symétrique de 1,4° pour $\theta_{\text{Bragg}} = 0^\circ$, avec une variation tenant compte de la dispersion $K\alpha_1 - K\alpha_2$; mesure du fond continu: 10 s, en position fixe, avant et après chaque balayage; compteur à scintillation associé à un analyseur réglé sur l'énergie de la raie $K\alpha$ du molybdène de telle sorte que 90% de l'intensité diffractée soit prise en compte; monochromateur au graphite placé devant la fenêtre du compteur; réflexions étalons 313 et 550 mesurées toutes les 100 réflexions: les variations observées n'ont pas excédé 6σ au cours de l'enregistrement; 2163 réflexions ont été enregistrées à la température ambiante jusqu'à $\theta_{\text{Bragg}} = 28^\circ$ et seules les 1632 réflexions d'intensité supérieure à 3σ ont été retenues pour l'affinement. Les intensités ont été corrigées des facteurs de polarisation et de Lorentz. Le coefficient d'absorption linéaire μ étant faible (0,0859 mm⁻¹) et le cristal relativement petit, aucune correction d'absorption n'a été appliquée.

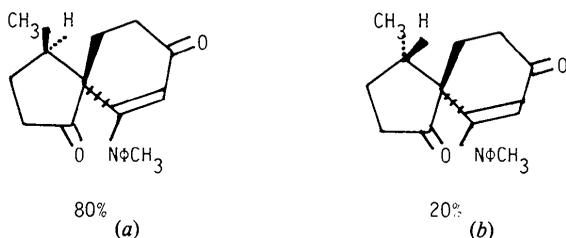


Fig. 1. Représentation des deux spiroadduits diastéréoisomères.

Pour chaque facteur de structure observé F_o , une déviation standard σ a été calculée: $\sigma = F_o \Delta c / c$, où c est l'intensité intégrée et Δc l'erreur sur c . Les facteurs atomiques de diffusion étaient ceux de Cromer & Waber (1965) pour tous les atomes sauf pour les atomes d'hydrogène pour lesquels ont été utilisés ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965).

La structure a été résolue grâce au programme *MULTAN* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). L'affinement de la structure a été mené par la méthode des moindres carrés, en minimisant le facteur $R_w = [\sum_i (w_i |F_o - F_c|)^2 / \sum_i w_i |F_o|^2]^{1/2}$ où $w = 2F_o / \sigma^*$ (Ibers, 1974). La série de Fourier des E a permis de localiser les 21 atomes autres que les hydrogènes. L'affinement de leurs coordonnées a conduit à $R = 0,131$ avec des facteurs de température isotropes, et à $R = 0,117$ avec des facteurs de température anisotropes. Les positions des 15 atomes d'hydrogène qui pouvaient être calculées *a priori* l'ont été et leur présence vérifiée sur une série de Fourier différence. Leurs coordonnées ont été introduites sans être affinées, en appliquant à ces hydrogènes des facteurs isotropes de vibration thermique supérieurs de une unité à ceux des atomes auxquels ils sont liés. Enfin, les six hydrogènes des deux groupements méthyle ont été observés sur une deuxième série de Fourier différence et leurs coordonnées introduites comme précédemment. Le facteur d'extinction secondaire a ensuite été affiné (Larson & Cromer, 1971) puis 27 réflexions pour lesquelles la différence pondérée $|F_o - F_c|$ était supérieure à 6 alors qu'elle était inférieure à 3 pour la quasi-totalité des autres, ont été retirées de l'affinement; R non pondéré = 0,069; R pondéré = 0,056; $F(000) = 2434$; coefficient d'extinction secondaire $g = 0,1439 \times 10^{-4}$. Le Tableau 1 comporte les coordonnées atomiques et les B isotropes équivalents.† Sur les Tableaux 2 et 3 figurent respectivement les distances interatomiques et les principaux angles de liaison.‡

Trois dessins *ORTEP* (Johnson, 1965) ont été effectués, dont une vue stéréoscopique du contenu de la maille (Figs. 2, 3 et 4).

Discussion. La Fig. 2 montre la molécule de spiroadduit, confirmant la structure spirannique du composé obtenu. Les Tableaux 2 et 3 permettent de constater

* Les calculs ont été réalisés à l'Atelier d'Informatique de Paris VI-Paris VII, avec un ordinateur IRIS 80.

† Les listes des facteurs de structure ainsi que des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35195: 13 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

‡ Notez que la numérotation dans les figures et les tableaux ne correspond pas à la nomenclature donnée dans le titre.

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^4$)

L'écart standard est indiqué entre parenthèses.

	x	y	z	B_{eq} (\AA^2)
C(1)	5687 (3)	2693 (2)	2888 (4)	2,9 (1)
C(3)	6470 (4)	4009 (3)	1441 (5)	3,6 (2)
C(4)	6893 (4)	4431 (3)	2796 (5)	3,8 (2)
C(2)	5922 (3)	3208 (2)	1422 (4)	2,7 (1)
C(6)	5621 (5)	3386 (3)	4184 (4)	4,1 (2)
C(5)	6649 (5)	3993 (3)	4279 (5)	4,8 (2)
O(1)	7461 (4)	5118 (2)	2746 (4)	6,2 (2)
N	5470 (3)	2872 (3)	90 (3)	3,1 (1)
C(18)	5274 (5)	3494 (3)	-1154 (4)	4,4 (2)
C(12)	5684 (4)	1968 (2)	-347 (4)	3,2 (2)
C(13)	6713 (4)	1560 (3)	22 (5)	3,8 (2)
C(17)	4881 (4)	1502 (3)	-1198 (5)	4,3 (2)
C(16)	5105 (5)	626 (3)	-1608 (5)	5,3 (2)
C(15)	6111 (6)	209 (3)	-1198 (6)	5,7 (3)
C(14)	6903 (5)	683 (3)	-371 (6)	5,1 (2)
C(10)	4606 (3)	2093 (3)	2875 (4)	3,5 (2)
C(11)	3465 (4)	2573 (4)	2921 (6)	5,6 (3)
C(9)	4794 (5)	1461 (3)	4202 (5)	4,7 (2)
C(7)	6635 (4)	2046 (3)	3388 (5)	3,8 (2)
C(8)	6082 (5)	1246 (3)	4140 (7)	5,3 (2)
O(2)	7648 (3)	2162 (2)	3254 (4)	5,1 (2)

Tableau 2. Distances interatomiques (\AA)

C(1)–C(2)	1,538 (5)	C(1)–C(7)	1,538 (5)
C(2)–C(3)	1,362 (5)	C(7)–C(8)	1,517 (7)
C(3)–C(4)	1,446 (6)	C(8)–C(9)	1,539 (8)
C(4)–C(5)	1,499 (7)	C(9)–C(10)	1,529 (6)
C(5)–C(6)	1,510 (7)	C(10)–C(1)	1,551 (5)
C(6)–C(1)	1,552 (6)	C(7)–O(2)	1,202 (5)
C(4)–O(1)	1,227 (5)	C(10)–C(11)	1,515 (7)
C(12)–C(13)	1,389 (6)	N–C(2)	1,389 (5)
C(13)–C(14)	1,380 (6)	N–C(12)	1,434 (5)
C(14)–C(15)	1,378 (8)	N–C(18)	1,464 (5)
C(15)–C(16)	1,380 (8)		
C(16)–C(17)	1,388 (7)		
C(17)–C(12)	1,392 (6)		

une distorsion autour de l'atome C(1) jonction des deux cycles. Un calcul des plans moyens des cycles a été réalisé [ORFFEC 2, Ibers, 1974; version de ORFFE 3 (W. R. Busing, K. O. Martin & H. A. Levy) modifiée pour inclure la fonction du plan moyen de Hamilton]. L'observation des distances des atomes à ces plans montre nettement que dans le cycle à six atomes, l'atome C(6), le plus loin des carbones sp^2 , est le plus nettement décalé par rapport au plan moyen. En ce qui concerne le cycle à cinq atomes, les valeurs calculées montrent que ce cycle se comporte comme un cycle à quatre atomes pratiquement plan, avec l'atome C(10) portant le groupement méthyle, très éloigné du plan moyen.

En admettant que les atomes les plus représentatifs de chaque cycle sont les trois atomes les plus proches du plan moyen calculé, à savoir C(1), C(7), C(9) pour le premier, C(2), C(3), C(4) pour le deuxième et C(12), C(15), C(16) pour le cycle benzénique (Fig. 2), les

angles dièdres calculés sont les suivants: 75,3 (3) $^\circ$ entre les plans C(1) C(7) C(9) et C(2) C(3) C(4) représentant respectivement le cycle à cinq et le cycle à six; 70,9 (5) $^\circ$ entre les plans C(2) C(3) C(4) et C(12)

Tableau 3. Principaux angles ($^\circ$) de liaisons

C(2)C(1)C(6)	107,4 (3)	H(101)C(10)C(11)	104,2
C(1)C(2)C(3)	121,1 (3)	H(101)C(10)C(9)	107,7
C(2)C(3)C(4)	123,9 (4)	H(101)C(10)C(1)	111,4
C(3)C(4)C(5)	118,3 (3)	C(11)C(10)C(9)	113,6 (4)
C(4)C(5)C(6)	111,5 (4)	C(11)C(10)C(1)	116,1 (4)
C(5)C(6)C(1)	113,9 (4)	C(9)C(10)C(1)	103,7 (3)
C(5)C(4)O(1)	120,2 (4)		
C(3)C(4)O(1)	121,5 (4)	C(1)C(7)O(2)	126,0 (4)
C(2)C(1)C(7)	115,7 (3)	C(17)C(12)C(13)	119,3 (4)
C(6)C(1)C(7)	104,2 (3)	C(12)C(13)C(14)	120,1 (4)
C(2)C(1)C(10)	115,5 (3)	C(13)C(14)C(15)	121,2 (5)
C(7)C(1)C(10)	102,8 (3)	C(14)C(15)C(16)	118,6 (4)
C(6)C(1)C(10)	110,7 (3)	C(15)C(16)C(17)	121,3 (5)
C(2)C(1)C(6)	107,4 (3)	C(16)C(17)C(12)	119,5 (5)
C(3)C(4)C(5)	118,3 (3)	C(2)NC(12)	120,5 (3)
C(3)C(4)O(1)	121,5 (4)	C(2)NC(18)	118,0 (3)
C(5)C(4)O(1)	120,2 (4)	C(12)NC(18)	115,2 (3)
C(7)C(1)C(10)	102,8 (3)		
C(1)C(7)C(8)	108,7 (4)		
C(7)C(8)C(9)	105,5 (4)		
C(8)C(9)C(10)	104,0 (4)		
C(9)C(10)C(1)	103,7 (3)		

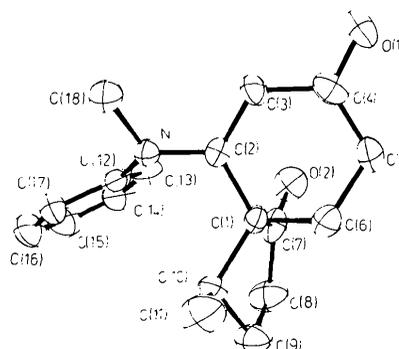


Fig. 2. Tracé ORTEP de l'unité asymétrique avec des ellipsoïdes de vibration thermique correspondant à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

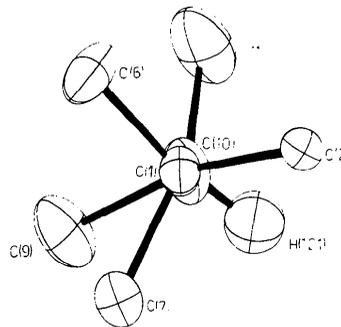


Fig. 3. Projection de Newman réalisée par tracé ORTEP suivant l'axe C(1)–C(10).

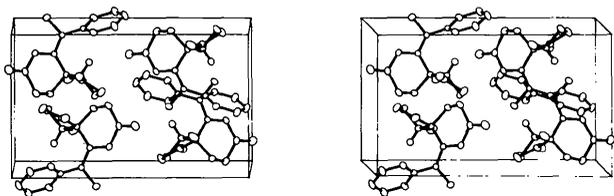


Fig. 4. Vue stéréoscopique de la maille.

C(15) C(16) représentant respectivement le cycle à six et le cycle benzénique.

Le problème posé par ce composé était de savoir si le composé étudié, diastéréoisomère prépondérant de la synthèse, était bien l'isomère (a) de la Fig. 1. Le résultat est évident si l'on observe d'une part la vue stéréoscopique de la maille (Fig. 4) et la vue selon Newman réalisée suivant l'axe C(1)–C(10) (Fig. 3). Cette figure montre que la succession des substituants autour de C(1) et de C(10) respectivement permet de conclure sans ambiguïté qu'il s'agit du diastéréoisomère (a) prévu par Ficini, Genêt & Revia (1979).

Acta Cryst. (1980). B36, 1706–1708

Acide [Dichloro-2,3 (Thényl-2)-4 Phénoxy] Acétique (Acide Tiénilique)

PAR ALAIN CARPY, MICHEL GOURSOLLE ET JEAN-MICHEL LEGER

Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie, ERA n° 890, CNRS, Université de Bordeaux II, 91 rue Leyteire, 33000 Bordeaux, France

(Reçu le 13 décembre 1979, accepté le 10 mars 1980)

Abstract. C₁₃H₈Cl₂O₄S, monoclinic, $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 16.087(2)$, $b = 9.512(1)$, $c = 10.207(1)$ Å, $\beta = 118.82(1)^\circ$, $D_x = 1.60$ Mg m⁻³. The X-ray structure determination of tienilic acid has been performed in order to compare it with that, already known, of ethacrynic acid. Both are diuretics used in therapeutics. The structure was solved by direct methods from three-dimensional X-ray data and refined by a least-squares procedure to $R = 0.052$ for 2427 structure amplitudes. A hydrogen bond and van der Waals contacts are responsible for crystalline cohesion.

Introduction. L'acide tiénilique (Diflurex) et l'acide éthacrynique, *i.e.* acide [dichloro-2,3 (méthylène-2 butyryl)-4 phénoxy] acétique (Edécrine) sont deux des plus importants dérivés d'acides aryloxyacétiques utilisés en thérapeutique pour leur activité salidiurétique. L'acide tiénilique est parfois préféré à l'acide éthacrynique car il possède en plus une activité

uricosurique (Thuillier, Laforest, Cariou, Bessin, Bonnet & Thuillier, 1974) et à l'inverse de l'acide éthacrynique qui mobilise les stocks d'acide urique, il pourra être utilisé chez le goutteux.

La détermination de la structure cristalline de l'acide tiénilique a été effectuée dans le but de la comparer à

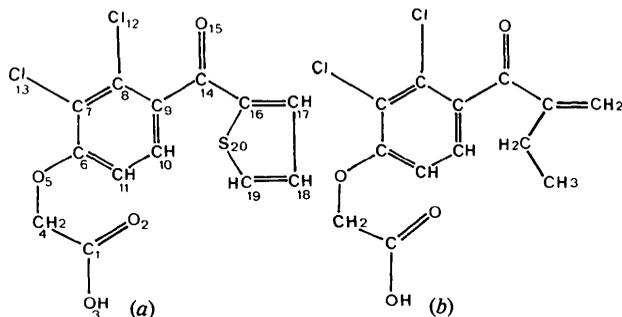


Fig. 1. Vues schématiques des molécules d'acide tiénilique (a) et d'acide éthacrynique (b).