

Fig. 2. Packing of the *o,o'*-dibromodibenzyl ether molecules viewed down *b*. Atoms are drawn with 25% probability thermal ellipsoids. The *c* axis is across the page.

planes approximately perpendicular to the best plane of the central bonds of the molecule (observed angles 72–89°, Corey, 1979). In the title compound the observed configuration is probably favored because it minimizes interactions with the lone pairs of oxygen electrons.

Acta Cryst. (1981). B37, 1296–1299

Anilino-2 Méthyl-4 *N*-Méthyl-anilino-5 Thiazole-1,3 et Anilino-2 *N*-Méthyl-anilino-5 Phényl-4 Thiazole-1,3 (Deux Dérivés du Thiazole-1,3)

PAR J. P. DECLERCQ, G. GERMAIN, R. TOUILLAX ET M. VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, 1 place L. Pasteur, B – 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

ET M. HENRIET ET L. GHOSEZ

Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse, Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, 1 place L. Pasteur, B – 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 8 septembre 1980, accepté le 17 décembre 1980)

Abstract. C₁₇H₁₇N₃S (2-anilino-4-méthyl-5-*N*-méthyl-anilino-1,3-thiazole), monoclinic, *C*2/*c*, *a* = 22.844 (8), *b* = 5.634 (2), *c* = 25.291 (11) Å, β = 108.15 (3)°, *V* = 3093 (4) Å³, *M_r* = 295, *Z* = 8, *D_x* = 1.26 Mg m⁻³. *R* = 0.039 for 1652 reflections. C₂₂H₁₉N₃S (2-anilino-5-*N*-méthylanilino-4-phényl-1,3-thiazole), monoclinic, *P*2₁/*n*, *a* = 5.921 (2), *b* = 14.642 (13), *c* = 21.516 (13) Å, β = 94.21 (4)°, *V* = 1860 (2) Å³, *M_r* = 357, *Z* = 4, *D_x* = 1.27 Mg m⁻³. *R* = 0.044 for 1836 reflections. The thiazole ring is planar in both compounds. The data indicate a resonance interaction between the exocyclic nitrogen and the ring.

Introduction. Les molécules dont la structure est décrite dans le présent article sont les dérivés méthyl-4 (I) et phényl-4 (II) de l'anilino-2 *N*-méthyl-anilino-5 thiazole-1,3. Ces composés ont été obtenus par addition

d'isothiocyanate de phényle aux dérivés mono-substitués en 3 (méthyl ou phényl) de la *N*-méthyl-anilino-2 azirine. Pour ce type d'azirines, la structure des produits d'addition est intéressante à établir car elle indique que l'ouverture du cycle se produit au niveau de la liaison N(1)–C(2) alors que dans les dérivés disubstitués en 3, l'ouverture a lieu par rupture de la liaison N(1)–C(3) (Germain, Declercq, Touillaux, Van Meerssche & Henriet, 1979).

Les spectres de diffraction ont été relevés sur un diffractomètre Syntex P2₁ équipé d'un monochromateur au graphite et produisant une radiation incidente Mo *K*α de longueur d'onde λ = 0,71069 Å.

Pour le composé (I), l'exploration du réseau réciproque s'est faite jusqu'à une valeur de 2θ_{max} = 47° et 1652 parmi les 2282 réflexions mesurées ont été retenues. Pour le composé (II), les intensités de 2770 réflexions ont été mesurées jusqu'à une valeur de

References

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CHANG, V. (1979). MS Thesis, Univ. of Missouri–St Louis.
- COREY, E. R. (1979). *Acta Cryst.* B35, 201–203.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* 12, 609–610.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- SCHMONSEES, W. (1974). Thesis, Ch. 1 and Appendix I, Wayne State Univ.
- ZALKIN, A. (1974). *A Fortran Program for the Calculation of Idealized Hydrogen Positions*, local program version.

Tableau 1. Paramètres atomiques: coordonnées ($\times 10^4$) et B_{eq} (\AA^2) du composé (I)

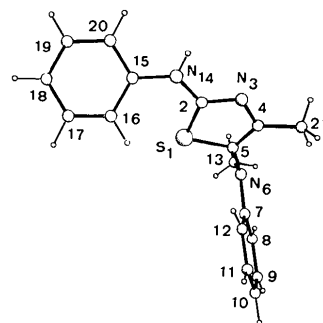
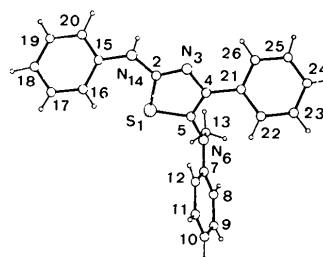
	x	y	z	B_{eq}
S(1)	1471 (0)	-2316 (1)	1118 (0)	4,0
C(2)	785 (1)	-1323 (5)	650 (1)	3,3
N(3)	843 (1)	303 (4)	297 (1)	3,5
C(4)	1462 (1)	802 (5)	382 (1)	3,4
C(5)	1868 (1)	-408 (5)	796 (1)	3,6
N(6)	2514 (1)	-208 (4)	982 (1)	4,0
C(7)	2798 (1)	1363 (5)	1417 (1)	3,6
C(8)	3436 (1)	1592 (6)	1612 (1)	4,8
C(9)	3703 (1)	3225 (7)	2030 (1)	6,1
C(10)	3360 (2)	4616 (7)	2261 (1)	6,5
C(11)	2727 (1)	4381 (6)	2069 (1)	5,6
C(12)	2447 (1)	2790 (5)	1654 (1)	4,4
C(13)	2864 (1)	-2108 (6)	841 (1)	4,5
N(14)	226 (1)	-2260 (5)	623 (1)	3,6
C(15)	126 (1)	-4018 (5)	985 (1)	3,3
C(16)	407 (1)	-3893 (6)	1557 (1)	4,3
C(17)	302 (1)	-5682 (7)	1892 (1)	5,3
C(18)	-88 (2)	-7535 (6)	1671 (2)	5,6
C(19)	-377 (2)	-7617 (6)	1106 (1)	4,8
C(20)	-269 (1)	-5890 (6)	757 (1)	4,0
C(21)	1630 (1)	2617 (6)	30 (1)	4,7

Tableau 2. Paramètres atomiques: coordonnées ($\times 10^4$) et B_{eq} (\AA^2) du composé (II)

	x	y	z	B_{eq}
S(1)	6011 (2)	2569 (1)	4725 (0)	3,9
C(2)	5611 (6)	1395 (2)	4791 (2)	3,4
N(3)	4291 (5)	1146 (2)	5226 (1)	3,2
C(4)	3538 (6)	1903 (2)	5542 (2)	3,2
C(5)	4254 (6)	2723 (2)	5344 (2)	3,5
N(6)	3576 (5)	3602 (2)	5523 (2)	3,8
C(7)	5061 (6)	4144 (2)	5901 (2)	3,6
C(8)	4508 (8)	5056 (3)	6035 (2)	4,6
C(9)	5996 (10)	5580 (3)	6410 (2)	5,6
C(10)	8034 (10)	5240 (3)	6650 (2)	5,7
C(11)	8557 (8)	4344 (3)	6526 (2)	5,0
C(12)	7104 (7)	3805 (3)	6166 (2)	4,1
C(13)	1721 (8)	4016 (3)	5149 (2)	4,7
N(14)	6539 (6)	787 (2)	4412 (2)	4,1
C(15)	7883 (6)	1009 (3)	3912 (2)	3,6
C(16)	9762 (7)	1553 (3)	4002 (2)	4,5
C(17)	11041 (8)	1732 (3)	3507 (2)	5,6
C(18)	10535 (8)	1354 (4)	2932 (2)	5,6
C(19)	8687 (8)	812 (4)	2845 (2)	5,5
C(20)	7323 (8)	636 (3)	3327 (2)	4,5
C(21)	1976 (6)	1766 (2)	6035 (2)	3,4
C(22)	2317 (7)	2208 (3)	6612 (2)	4,5
C(23)	808 (9)	2084 (4)	7062 (2)	5,8
C(24)	-1054 (8)	1535 (4)	6945 (2)	6,1
C(25)	-1405 (7)	1100 (3)	6389 (2)	4,9
C(26)	90 (6)	1207 (3)	5928 (2)	3,0

$2\theta_{\text{max}} = 47^\circ$ également et 1836 d'entre elles peuvent être considérées comme observées.

Les structures (I) et (II) ont été respectivement résolues par application des programmes *MULTAN 77* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977) et *MULTAN 78* (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978). Dans le cas du

Fig. 1. Vue de la molécule (*PLUTO*, Motherwell & Clegg, 1978) de l'anilino-2 méthyl-4 *N*-méthyl-anilino-5 thiazole-1,3 et numérotation des atomes.Fig. 2. Vue de la molécule (*PLUTO*, Motherwell & Clegg, 1978) de l'anilino-2 *N*-méthyl-anilino-5 phényl-4 thiazole-1,3 et numérotation des atomes.

composé (I), une valeur de $R = 0,039$ a pu être obtenue à la fin de l'affinement par application du programme *XRAY 72* (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972). La structure du composé (II) a, quant à elle, été affinée jusqu'à une valeur de $R = 0,044$ au moyen du programme *SHELX 76* (Sheldrick, 1976). Dans les deux cas, les positions de tous les atomes d'hydrogène ont été introduites après avoir été trouvées sur une série de Fourier-différence.

Les paramètres atomiques finals des composés (I) et (II) sont ceux des Tableaux 1 et 2 où les atomes sont numérotés comme il est indiqué aux Figs. 1 et 2.*

Discussion. Les Tableaux 3, 4 et 5 donnent les longueurs de liaison, angles de valence et angles de torsion homologues dans les deux molécules.

Le cycle thiazole des composés (I) et (II) comporte deux liaisons doubles caractéristiques C(2)—N(3) et C(4)—C(5) dont les longueurs sont respectivement de l'ordre de 1,31 et 1,35 Å. Il en résulte pour ce cycle, une planéité confirmée par les valeurs ($< 1^\circ$) des angles de torsion endocycliques.

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres des atomes d'hydrogène et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35899: 14 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.

Tableau 3. Distances interatomiques (Å)

	(I)	(II)
S(1)–C(2)	1,736 (3)	1,742 (3)
S(1)–C(5)	1,760 (3)	1,764 (4)
C(2)–N(3)	1,315 (4)	1,315 (4)
C(2)–N(14)	1,364 (4)	1,349 (5)
N(3)–C(4)	1,392 (4)	1,390 (4)
C(4)–C(5)	1,349 (4)	1,354 (5)
C(4)–C(21)	1,482 (5)	1,472 (5)
C(5)–N(6)	1,405 (4)	1,410 (4)
N(6)–C(7)	1,405 (4)	1,399 (5)
N(6)–C(13)	1,447 (4)	1,447 (5)
N(14)–C(15)	1,415 (4)	1,422 (5)
Phényles		
C(7)–C(8)	1,391 (5)	1,409 (5)
C(7)–C(12)	1,395 (5)	1,391 (5)
C(8)–C(9)	1,391 (5)	1,383 (6)
C(9)–C(10)	1,363 (6)	1,371 (7)
C(10)–C(11)	1,382 (7)	1,379 (7)
C(11)–C(12)	1,377 (5)	1,364 (6)
C(15)–C(16)	1,391 (4)	1,371 (5)
C(15)–C(20)	1,392 (4)	1,390 (6)
C(16)–C(17)	1,385 (5)	1,376 (6)
C(17)–C(18)	1,374 (6)	1,368 (7)
C(18)–C(19)	1,375 (5)	1,354 (7)
C(19)–C(20)	1,387 (5)	1,385 (6)
C(21)–C(22)	–	1,401 (6)
C(21)–C(26)	–	1,390 (5)
C(22)–C(23)	–	1,377 (6)
C(23)–C(24)	–	1,373 (7)
C(24)–C(25)	–	1,358 (7)
C(25)–C(26)	–	1,385 (6)

Tableau 4. Angles de valence (°)

	(I)	(II)
C(2)–S(1)–C(5)	88,5 (1)	88,5 (2)
S(1)–C(2)–N(3)	115,3 (2)	115,0 (3)
C(2)–N(3)–C(4)	110,4 (2)	110,9 (3)
N(3)–C(4)–C(5)	115,9 (3)	115,8 (3)
S(1)–C(5)–C(4)	109,9 (2)	109,8 (3)
C(5)–N(6)–C(7)	119,6 (3)	119,8 (3)
C(5)–N(6)–C(13)	117,5 (3)	116,8 (3)
C(7)–N(6)–C(13)	120,2 (3)	120,3 (3)
C(2)–N(14)–C(15)	125,1 (2)	125,6 (3)
Phényles		
C(8)–C(7)–C(12)	118,3 (3)	117,5 (4)
C(7)–C(8)–C(9)	119,6 (3)	119,9 (4)
C(8)–C(9)–C(10)	122,1 (4)	121,5 (4)
C(9)–C(10)–C(11)	118,2 (4)	118,5 (5)
C(10)–C(11)–C(12)	121,2 (4)	121,3 (5)
C(7)–C(12)–C(11)	120,6 (3)	121,3 (4)
C(16)–C(15)–C(20)	119,9 (3)	119,6 (4)
C(15)–C(16)–C(17)	119,2 (3)	119,2 (4)
C(16)–C(17)–C(18)	121,2 (3)	121,8 (5)
C(17)–C(18)–C(19)	119,3 (4)	118,9 (4)
C(18)–C(19)–C(20)	120,9 (3)	121,0 (4)
C(15)–C(20)–C(19)	119,4 (3)	119,5 (4)
C(22)–C(21)–C(26)	–	118,7 (3)
C(21)–C(22)–C(23)	–	120,2 (4)
C(22)–C(23)–C(24)	–	120,1 (5)
C(23)–C(24)–C(25)	–	120,4 (4)
C(24)–C(25)–C(26)	–	120,9 (4)
C(21)–C(26)–C(25)	–	119,7 (4)

Tableau 5. Angles de torsion (°) arrondis au degré ($\bar{\sigma} = 1^\circ$)

	(I)	(II)
C(5)–S(1)–C(2)–N(3)	–1	0
C(5)–S(1)–C(2)–N(14)	175	179
C(2)–S(1)–C(5)–C(4)	1	0
C(2)–S(1)–C(5)–N(6)	179	–173
S(1)–C(2)–N(3)–C(4)	1	0
N(14)–C(2)–N(3)–C(4)	–175	–179
S(1)–C(2)–N(14)–C(15)	4	–2
S(1)–C(2)–N(14)–H(N14)	–168	180
N(3)–C(2)–N(14)–C(15)	180	177
N(3)–C(2)–N(14)–H(N14)	7	–2
C(2)–N(3)–C(4)–C(21)	–179	178
N(3)–C(4)–C(5)–S(1)	0	0
N(3)–C(4)–C(5)–N(6)	–178	172
C(21)–C(4)–C(5)–S(1)	178	–178
C(21)–C(4)–C(5)–N(6)	1	–5
N(3)–C(4)–C(21)–C(26)	–	–48
C(5)–C(4)–C(21)–C(22)	–	–49
S(1)–C(5)–N(6)–C(7)	–85	–80
S(1)–C(5)–N(6)–C(13)	76	79
C(4)–C(5)–N(6)–C(7)	92	108
C(4)–C(5)–N(6)–C(13)	–106	–92
C(5)–N(6)–C(7)–C(12)	–2	–7
C(2)–N(14)–C(15)–C(16)	45	54

Les angles de torsion autour des liaisons C(2)–N(14) et C(2)–N(3) indiquent que les atomes N(14) et C(15) ne s'écartent guère du plan du cycle. Cette disposition résulte probablement d'une résonance avec une forme N(14)⁺=C(2)–N(3)[–], comme le montrent les distances C(2)–N(14) qui se situent autour de 1,36 Å. Par contre les distances N(14)–C(15) indiquent que la conjugaison est faible avec le groupement phényle, celui-ci étant d'ailleurs incliné à ~50° sur le plan du thiazole. Bien que N(6) soit aussi dans le plan du cycle pentagonal, la liaison C(5)–N(6) demeure essentiellement simple ainsi que l'attestent les longueurs C(5)–N(6) et le fait que le groupement méthylanilino se place presque à angle droit par rapport au noyau thiazole. Enfin dans le composé (II), le phényle implanté sur C(4) s'incline à 48° sur le plan du cycle à cinq pièces et ne présente guère de conjugaison avec la liaison double C(4)–C(5).

Les groupements phényle montrent des dimensions normales mais les effets des vibrations thermiques sont manifestes sur les longueurs de liaison apparentes. Si on divise l'ensemble des liaisons C–C des phényles en trois catégories: C–C_o, C_o–C_m, C_m–C_p, C_o, C_m et C_p désignant les carbones respectivement en *ortho*, *mé*ta et *para* du carbone C par lequel le groupement phényle est lié au reste de la molécule, on obtient les valeurs (Å) du tableau suivant:

	Composé (I)		Composé (II)	
	extrêmes	moyenne	extrêmes	moyenne
C–C _o	1,391–1,395	1,392	1,371–1,409	1,390
C _o –C _m	1,377–1,391	1,385	1,364–1,385	1,378
C _m –C _p	1,363–1,382	1,374	1,354–1,379	1,367.

Un angle endocyclique des phényles diffère peut-être significativement de 120°: c'est l'angle C_o-C(7)-C_o dont le sommet est le carbone C(7) lié à l'azote N(6). Il vaut 118,3 (3)° dans le composé (I) et 117,5 (4)° dans le composé (II). De telles déformations dans le cycle benzénique par rapport à la géométrie hexagonale idéale ont été mises au compte du pouvoir électro-captateur du groupement attaché au benzène (Domenicano, Vaciego & Coulson, 1975).

JPD et MH marquent leur gratitude respectivement au Fonds National (Belge) de la Recherche Scientifique et à l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture pour les mandat et bourse dont ils ont bénéficié. Le diffractomètre a été acquis grâce à une subvention du Fonds de la Recherche Fondamentale Collective.

Références

DOMENICANO, A., VACIEGO, A. & COULSON, C. A. (1975). *Acta Cryst.* B31, 221-234.

Acta Cryst. (1981). B37, 1299-1301

3-Coumaric Acid*

BY S. RAGHUNATHAN AND VASANTHA PATTABHI

Department of Crystallography and Biophysics, University of Madras, Guindy Campus, Madras-600025, India

(Received 12 November 1980; accepted 5 January 1981)

Abstract. C₉H₈O₃, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 5.402$ (3), $b = 18.693$ (11), $c = 7.973$ (4) Å, $\beta = 98.28$ (2)°, $V = 796.8$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.395$, $D_c = 1.388$ Mg m⁻³, $M_r = 164.2$. $R = 0.072$ for 1236 reflections. O-H...O hydrogen bonds link the molecules to form dimers. The interplanar angle between the phenyl ring and the carboxyl group is 6.5 (8)°.

Introduction. The spatial relationship between the ring and the side chain is an important factor in the activity of auxin molecules. After a study of structure and activity, it was suggested (Veldstra, 1944) that, for an auxin molecule to be active, the ring and the carboxyl group should lie in different planes. The crystal structure of 3-coumaric acid (3-hydroxy-*trans*-cinnamic acid) was investigated as part of the project on the structure and function of plant hormones. Cinnamic acid exists in *cis* and *trans* forms. *cis*-Cinnamic acid demonstrates good auxin activity and its *trans* isomer does not.

GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P., TOUILLAUX, R., VAN MEERSSCHE, M. & HENRIET, M. (1979). *Acta Cryst.* B35, 3068-3070.

MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN 78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.

MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN 77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.

MOTHERWELL, S. & CLEGG, W. (1978). *PLUTO*. Univ. de Cambridge, Angleterre.

SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. de Cambridge, Angleterre.

STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). *XRAY 1972*. The XRAY system - version of June 1972. Tech. Rep. TR-192, Computer Science Center, Univ. de Maryland.

Crystals were obtained by evaporation from a mixture of chloroform, hexane and ether. The cell parameters were refined by least squares (Main & Woolfson, 1963) from 24 reflections. Intensities for 1236 reflections with $2\theta \leq 130^\circ$ were measured with a $\theta/2\theta$ scan, Ni-filtered Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418$ Å) and a 2° min⁻¹ scan speed. The scan range was 2° and the background was measured on either side of the peak for 10 s. The data were corrected for Lorentz and polarization factors but not for absorption. Each reflection was assigned a weight (σ_F) by calculating the reciprocal of the variance of observation (Stout & Jensen, 1968).

The structure was solved by symbolic addition (Karle & Karle, 1963). 158 reflections with $|E| \geq 1.5$ were used to generate triplets and phase propagation was carried out by hand with the \sum_2 formula (Hauptman & Karle, 1953). An *E* map revealed all 12 non-H atoms ($R = 0.45$). Block-diagonal least-squares refinement of these atoms (Shiono, 1968), with isotropic temperature factors, reduced *R* to 0.17. A difference synthesis computed at this stage revealed all

* Contribution No. 544.