

Structure de la Bispidone (Hydroxy-2 éthyl)-3 Oxo-9 Phénéthyl-7 Diphényl-6,8 Diaza-3,7 Bicyclo[3.3.1]nonanedicarboxylate-1,5 de Diméthyle

PAR RAYMOND CAUJOLLE

Laboratoire de Chimie Thérapeutique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques, Université Paul Sabatier, 35 chemin des Maraîchers, 31400 Toulouse, France

ARMAND LATTES

Laboratoire des Composés Azotés polyfonctionnels, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31400 Toulouse, France

ET JOËL JAUD ET JEAN GALY

GITER, Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, 205 route de Narbonne, 31400 Toulouse, France

(Reçu le 29 septembre 1980, accepté le 24 février 1981)

Abstract

The structure of the bispidone $C_{33}H_{36}N_2O_6$, $M_r = 556.7$, has been determined by X-ray single-crystal techniques. Crystals are triclinic, space group $P\bar{1}$ with $a = 8.907$ (7), $b = 10.763$ (9), $c = 16.148$ (9) Å, $\alpha = 84.99$ (9), $\beta = 84.13$ (8), $\gamma = 69.24$ (9)°, $V = 1438$ Å³, $Z = 2$, $d_m = 1.27$ (4), $d_x = 1.285$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.095$ mm⁻¹, $F(000) = 590$. The structure has been refined to $R = 0.060$ for 2692 independent reflections. The bicyclic system exhibits a slightly flattened chair-chair conformation. This molecular structure is more closely related to adamantane than to bicyclononanes.

Introduction

L'étude conformationnelle des bicyclo[3.3.1]nonanes et de leurs homologues hétéroatomiques a fait l'objet de nombreux travaux sur lesquels une mise au point a été effectuée (Zefirov, 1975).

Par contre, les diaza-3,7 bicyclo[3.3.1]nonanes ou 'bispidines' ont été peu étudiées.

Douglas & Ratliff (1968), par des mesures de moments dipolaires, par des études de protonation et par RMN, ont montré que la *N,N'*-diméthylbispidine (a) doit exister préférentiellement dans une conformation chaise-chaise très aplatie.

Haller & Unholzer (1972) ont discuté la stéréochimie de dérivés polyfonctionnels du type (b) et indiqué que la conformation chaise-chaise avec tous les substituants *cis*-équatoriaux est la plus probable, mais n'exclut pas la possibilité d'une conformation de type chaise-bateau.

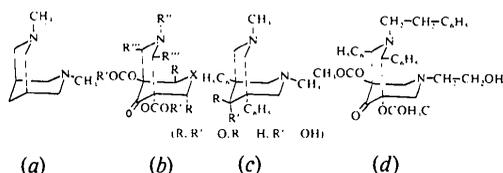
Se basant essentiellement sur des études de RMN du proton et des déterminations de pH, Settink, del Giudice, d'Angelo & di Simone (1974) ont étudié les conformations possibles de diazabicyclonanes du type (c).

Bhattacharjee & Chacko (1979) ont procédé à une étude radiocristallographique de différents bicyclo[3.3.1]nonanes, dont certains hétéroatomiques, et montré que la conformation la plus fréquente est du type chaise-chaise aplatie; toutefois, la présence de substituants encombrants sur les sommets 3 ou 7 semble pouvoir favoriser une conformation chaise-bateau.

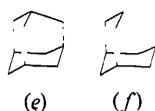
Cette revue rapide de la littérature montre qu'il subsiste une ambiguïté quant à l'éventuelle contribution d'une conformation chaise-bateau, en particulier dans le cas des bispidones (b); de telles conformations ont déjà été observées en équilibre avec des conformations chaise-chaise dans le cas de systèmes bicycliques analogues, hétéroatomiques ou non: Peters, Bovée, van Cranenburgh & van Bekkum (1979); Raber, Janks, Johnston & Raber (1980).

Deux d'entre nous ayant synthétisé et étudié une série de bispidones apparentées au type (b) (Caujolle & Latte, 1979), une étude structurale approfondie par diffraction de rayons X de l'une d'elle s'imposait. La bispidone, choisie en fonction de la taille et de la qualité de ses monocristaux, correspond au composé (d).

Cette étude a principalement pour but de préciser la



conformation des cycles et d'analyser les différences existant entre cette dernière et la structure des molécules-cages telles que l'adamantane (e) ou les conformations des bicyclo[3.3.1]nonanes (f).



Analyse radiocristallographique – détermination de la structure

Une première étude effectuée sur chambre de précession a permis de déterminer les paramètres et le groupe spatial de la bispidone (d).

Le cristal, de forme et de qualité contrôlées au microscope polarisant et goniomètre optique, a été monté sur un diffractomètre automatique Enraf-Nonius de type CAD-4. La mesure de l'intensité des réflexions hkl a été effectuée à température ambiante.

L'ensemble des caractéristiques cristallographiques du composé et les conditions de mesurage sont résumées dans le Tableau 1. La structure cristalline et moléculaire du composé a été déterminée par utilisation des méthodes directes (programme *MULTAN*, Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978). Les facteurs de diffusion sont tirés des tables de

Tableau 1. Conditions d'enregistrement et d'affinement

(a) Conditions d'enregistrement

Température: ambiante
Radiation: molybdène $K\alpha$
Monochromatisation: lame de graphite orienté
Distance cristal-détecteur: 207 mm
Fenêtre du détecteur: hauteur = 4 mm, largeur = 4 mm
Angle de 'take-off': $4,5^\circ$
Mode de balayage: $\theta/2\theta$
Angle de Bragg maximum: 26°
Amplitude de balayage: $(0,8 + 0,347 \text{ tg } \theta)^\circ$ en ω
Valeurs déterminant la vitesse de balayage: $\sigma_{\text{pre}}^* = 0,660$,
 $\sigma^* = 0,018$, $V_{\text{pre}}^* = 10^\circ \text{ min}^{-1}$, $T_{\text{max}}^* = 60 \text{ s}$

Contrôle d'intensité

Réflexions choisies 442 106 200
Périodicité toutes les heures d'irradiation

(b) Conditions d'affinement

Nombre de réflexions pour affinement des paramètres réticulaires: 25
Nombre de réflexions enregistrées: 3040
Nombre de réflexions indépendantes: 3018
Nombre de réflexions utilisées: 2692 réflexions d'intensité $I > 2\sigma(I)$
Nombre de variables affinées: 379
Facteurs de reliabilité:
 $R = \frac{\sum |K|F_o| - |F_c|}{\sum k|F_o|} = 0,060$
 $R_w = \frac{[\sum w(k|F_o| - |F_c|)^2]^{1/2}}{\sum wk^2 F_o^2} = 0,062$

* Définies dans Mosset, Bonnet & Galy (1977).

Cromer & Liberman (1970) et Cromer & Waber (1974). L'affinement portant sur l'unité asymétrique a été conduit de la manière suivante:

(i) affinement avec agitation thermique isotrope de tous les atomes dont la position a été obtenue à l'aide du programme *MULTAN*: $R = 0,190$,

(ii) localisation des atomes restants sur série de Fourier,

(iii) affinement de l'ensemble des atomes avec agitation thermique isotrope: $R = 0,12$.

A ce stade de notre travail, le désordre observé sur l'atome O(16), qui donne deux positions notées O(16) et O(16'), impliquait un essai dans le cadre du groupe non-centrosymétrique $P1$.

L'affinement dans ce groupe, entrepris, conduit à la valeur $R = 0,11$. Le faible écart entre facteurs de reliabilité, qui s'explique par l'absence de différences significatives dans la position des atomes de l'ensemble de la molécule, a plaidé en faveur du groupe centrosymétrique avec un désordre sur les atomes d'oxygène précités:

(iv) affinement de l'ensemble des atomes avec agitation thermique anisotrope,

(v) localisation et calcul des positions théoriques des atomes d'hydrogène,

(vi) introduction des atomes d'hydrogène dans le calcul, positions et agitations thermiques isotropes ($B_H = B_{C_{\text{iso}}} \times 1,2$) bloquées.

Le facteur de reliabilité final est $R = 0,060$.

Le label des différents atomes apparaît sur la Fig. 1.

Le Tableau 2 rassemble les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique de tous les atomes.*

Les longueurs et angles de liaisons importants avec leurs écarts-type sont consignés dans les Tableaux 3 et 4.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36082: 16 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.

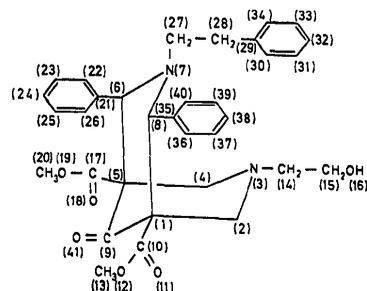


Fig. 1. Numérotation des atomes.

Tableau 2. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique avec écarts-type entre parenthèses

$$B = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j).$$

	x	y	z	B (Å ²)
O(11)	0,7740 (5)	0,9428 (4)	0,54272 (26)	5,6 (4)
O(12)	0,8346 (5)	0,9271 (4)	0,67373 (24)	4,8 (3)
O(16)	0,1594 (16)	0,6846 (13)	0,4813 (9)	10,6 (13)
O(16')	0,1506 (16)	0,7271 (14)	0,5884 (9)	9,6 (12)
O(18)	0,7428 (6)	0,3735 (4)	0,6996 (3)	6,5 (4)
O(19)	0,8090 (5)	0,4662 (4)	0,80111 (26)	5,0 (3)
O(41)	0,8898 (5)	0,6388 (4)	0,66455 (27)	5,1 (3)
N(3)	0,4559 (5)	0,7362 (4)	0,59524 (26)	3,5 (3)
N(7)	0,4378 (5)	0,8248 (4)	0,76125 (25)	3,3 (3)
C(1)	0,6488 (6)	0,8286 (5)	0,6458 (3)	3,2 (3)
C(2)	0,5607 (7)	0,8133 (5)	0,5721 (3)	3,6 (4)
C(4)	0,5464 (7)	0,6051 (5)	0,6305 (3)	3,8 (4)
C(5)	0,6363 (6)	0,6118 (5)	0,7059 (3)	3,3 (3)
C(6)	0,5269 (6)	0,6846 (5)	0,7826 (3)	3,3 (3)
C(8)	0,5407 (6)	0,8985 (5)	0,7227 (3)	3,1 (3)
C(9)	0,7456 (7)	0,6877 (5)	0,6738 (3)	3,6 (4)
C(10)	0,7591 (7)	0,9055 (5)	0,6128 (4)	3,8 (4)
C(13)	0,9339 (8)	0,0069 (7)	0,6506 (5)	6,4 (6)
C(14)	0,3803 (8)	0,7244 (6)	0,5215 (4)	4,6 (4)
C(15)	0,2458 (10)	0,6541 (12)	0,5470 (6)	11,1 (9)
C(17)	0,7347 (7)	0,4698 (6)	0,7340 (4)	4,3 (4)
C(20)	0,9010 (9)	0,3350 (7)	0,8337 (5)	6,9 (6)
C(21)	0,4115 (6)	0,6137 (5)	0,8166 (3)	3,3 (4)
C(22)	0,4462 (8)	0,5272 (6)	0,8864 (4)	4,7 (5)
C(23)	0,3407 (10)	0,4648 (7)	0,9185 (4)	6,0 (6)
C(24)	0,2008 (9)	0,4869 (7)	0,8827 (4)	5,7 (6)
C(25)	0,1662 (7)	0,5716 (6)	0,8135 (4)	4,7 (4)
C(26)	0,2705 (7)	0,6351 (5)	0,7798 (3)	3,8 (4)
C(27)	0,3384 (7)	0,8928 (5)	0,8344 (3)	3,8 (4)
C(28)	0,4286 (7)	0,9068 (6)	0,9057 (4)	4,7 (4)
C(29)	0,3140 (7)	0,9822 (6)	0,9740 (3)	4,4 (4)
C(30)	0,2654 (11)	0,9183 (7)	0,0420 (5)	8,4 (7)
C(31)	0,1607 (12)	0,9894 (8)	0,1045 (5)	9,6 (8)
C(32)	0,1051 (9)	0,1222 (8)	0,1001 (5)	6,9 (6)
C(33)	0,1511 (9)	0,1870 (7)	0,0335 (5)	6,4 (6)
C(34)	0,2536 (9)	0,1187 (6)	0,9695 (4)	5,6 (5)
C(35)	0,4394 (7)	0,0403 (5)	0,6996 (3)	3,5 (4)
C(36)	0,3035 (7)	0,0690 (5)	0,6580 (4)	4,1 (4)
C(37)	0,2085 (8)	0,1997 (6)	0,6396 (4)	5,3 (5)
C(38)	0,2504 (10)	0,3013 (6)	0,6626 (5)	6,2 (6)
C(39)	0,3856 (10)	0,2745 (6)	0,7041 (5)	5,9 (6)
C(40)	0,4813 (7)	0,1445 (6)	0,7223 (4)	4,5 (4)

Discussion

Une vue perspective de la molécule est donnée à la Fig. 2, atomes d'hydrogène omis dans un but de clarté. La Fig. 3 permet d'apprécier plus aisément la conformation des cycles, point essentiel de cette structure moléculaire.

L'examen du Tableau 5 et l'observation des Figs. 2 et 3 montrent que le système bicyclique présente une conformation chaise-chaise relativement peu aplatie; en effet, les atomes C(9) et N(3) sont respectivement à des distances de 0,712 (3) et 0,658 (4) Å de part et d'autre du plan moyen formé par les atomes C(1), C(2), C(4) et C(5).

Tableau 3. Longueurs de liaison (en Å)

C(1)–C(2)	1,540 (7)	C(5)–C(9)	1,507 (7)
C(1)–C(8)	1,562 (7)	C(5)–C(17)	1,523 (7)
C(1)–C(9)	1,511 (7)	C(6)–N(7)	1,464 (6)
C(1)–C(10)	1,525 (7)	C(6)–C(21)	1,521 (7)
C(2)–N(3)	1,456 (6)	N(7)–C(8)	1,473 (5)
N(3)–C(4)	1,453 (6)	N(7)–C(27)	1,482 (6)
N(3)–C(14)	1,462 (7)	C(8)–C(35)	1,507 (7)
C(4)–C(5)	1,544 (7)	C(9)–O(41)	1,202 (6)
C(5)–C(6)	1,574 (7)		
C(10)–O(11)	1,178 (6)	C(27)–C(28)	1,515 (8)
C(10)–O(12)	1,327 (6)	C(28)–C(29)	1,503 (8)
O(12)–C(13)	1,441 (6)	C(29)–C(30)	1,359 (8)
C(14)–C(15)	1,629 (12)	C(29)–C(34)	1,373 (7)
C(15)–O(16)	1,328 (12)	C(30)–C(31)	1,384 (9)
C(17)–O(18)	1,194 (6)	C(31)–C(32)	1,334 (10)
C(17)–O(19)	1,318 (7)	C(32)–C(33)	1,340 (9)
O(19)–C(20)	1,443 (7)	C(33)–C(34)	1,380 (3)
C(21)–C(22)	1,384 (7)	C(35)–C(36)	1,370 (7)
C(21)–C(26)	1,379 (7)	C(35)–C(40)	1,389 (6)
C(22)–C(23)	1,375 (8)	C(36)–C(37)	1,385 (7)
C(23)–C(24)	1,362 (9)	C(37)–C(38)	1,365 (9)
C(24)–C(25)	1,366 (8)	C(38)–C(39)	1,366 (10)
C(25)–C(26)	1,382 (7)	C(39)–C(40)	1,380 (8)

Tableau 4. Angles de liaison (en °)

C(2)–C(1)–C(8)	116,6 (4)	C(6)–C(5)–C(17)	109,2 (4)
C(2)–C(1)–C(9)	104,5 (5)	C(9)–C(5)–C(17)	110,5 (4)
C(2)–C(1)–C(10)	107,8 (4)	C(5)–C(6)–N(7)	111,9 (3)
C(8)–C(1)–C(9)	108,0 (4)	C(5)–C(6)–C(21)	110,3 (3)
C(8)–C(1)–C(10)	109,0 (4)	N(7)–C(6)–C(21)	110,4 (4)
C(9)–C(1)–C(10)	110,9 (4)	C(6)–N(7)–C(8)	113,7 (4)
C(1)–C(2)–N(3)	113,0 (4)	C(6)–N(7)–C(27)	111,3 (4)
C(2)–N(3)–C(4)	110,7 (4)	C(8)–N(7)–C(27)	110,7 (4)
C(2)–N(3)–C(14)	109,2 (4)	C(1)–C(8)–N(7)	112,0 (3)
C(4)–N(3)–C(14)	110,3 (4)	C(1)–C(8)–C(35)	111,3 (4)
N(3)–C(4)–C(5)	112,5 (4)	N(7)–C(8)–C(35)	110,2 (4)
C(4)–C(5)–C(6)	115,7 (4)	C(1)–C(9)–C(5)	110,8 (4)
C(4)–C(5)–C(9)	105,6 (4)	C(1)–C(9)–O(41)	124,6 (4)
C(4)–C(5)–C(17)	109,2 (4)	C(5)–C(9)–O(41)	124,2 (4)
C(6)–C(5)–C(9)	107,9 (4)		

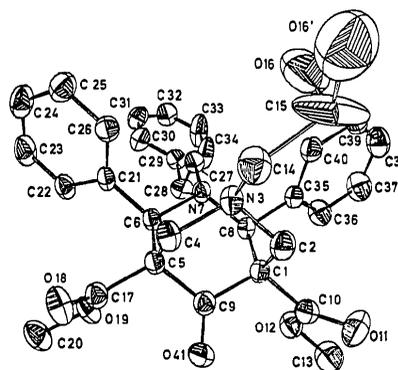


Fig. 2. Vue perspective de l'ensemble de la molécule.

Une disposition analogue se retrouve pour les atomes C(9) et N(7) par rapport au plan moyen C(1), C(5), C(6), C(8): 0,712 (3) et 0,596 (5) Å respectivement.

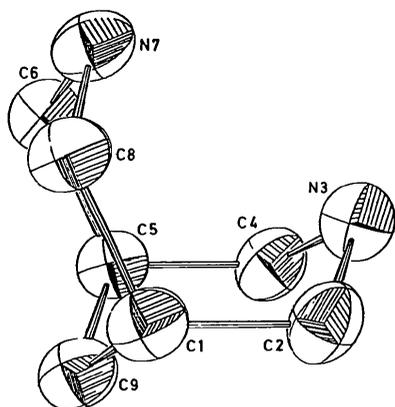


Fig. 3. Vue perspective des deux cycles centraux.

Tableau 5. Plans moyens et distances (en Å) des atomes à ces plans

Plan moyen C(1)–C(2)–C(4)–C(5)			
$0,8397x - 0,2214y - 0,4959z = -2,5313$			
C(1)	-0,030 (3)	N(3)	-0,658 (6)
C(2)	-0,016 (2)	C(9)	-0,712 (5)
C(4)	-0,030 (5)	C(14)	-0,573 (8)
C(5)	-0,026 (4)	O(41)	-1,805 (7)
Plan moyen C(1)–C(5)–C(6)–C(8)			
$0,8560x + 1,900y + 0,4809z = 12,5437$			
C(1)	0,001 (2)	N(7)	-0,556 (6)
C(5)	-0,002 (2)	C(9)	0,712 (7)
C(6)	0,001 (3)	C(27)	-0,565 (7)
C(8)	-0,003 (4)	O(41)	1,643 (5)
Plan moyen N(3)–N(7)–C(9)			
$-0,0123x - 0,9202y + 0,3913z = -5,7071$			
N(3)	0,000 (2)	C(1)	1,240 (5)
N(7)	0,000 (2)	C(2)	1,193 (7)
C(9)	0,000 (3)	C(8)	1,228 (4)
		C(5)	-1,244 (7)
		C(4)	-1,200 (8)
		C(6)	-1,230 (8)

Il faut remarquer également que le plan N(3), N(7), C(9) est pratiquement un plan de symétrie pour les atomes du système bicyclique. La présence de substituants volumineux modifie légèrement la conformation du système et peut être raisonnablement considérée comme responsable de l'absence d'un véritable élément de symétrie.

La distance de 2,891 (7) Å entre les deux atomes N(3) et N(7) est comparable à celle observée par plusieurs auteurs pour des composés hétéroatomiques du même type: 2,85 Å dans le diacétyl-3,7 tétraaza-1,3,5,7 bicyclo[3.3.1]nonane (Choi, Santoro & Abel, 1976) et 2,87 Å dans le dinitro-3,7 tétraaza-1,3,5,7 bicyclo[3.3.1]nonane (Choi & Bulusu, 1974).

Le système bicyclique n'est donc que modérément aplati.

En ce qui concerne la géométrie des atomes N(3) et N(7), l'examen de la somme des angles de valence autour de chacun d'eux (335,6 et 330,2° respective-

ment) montre le caractère pyramidal quasi identique de ces deux atomes.

La localisation des paires libres est évidemment exclue; cependant, l'examen des plans formés par les atomes C(6), C(8) et C(27) d'une part, C(2), C(4) et C(14) d'autre part, qui font entre eux un angle de 95°, laisse prévoir un angle du même ordre entre ces deux paires libres, compte-tenu de la disposition équatoriale des substituants portés par les deux azotes.

Cette hypothèse est confortée par la distance N(3)–N(7) (2,89 Å) qui empêche les paires libres de pointer l'une vers l'autre.

Leur présence est par ailleurs certainement responsable de la légère dissymétrie observée pour les deux cycles chaises, un peu plus aplatis pour chacun d'eux du côté de l'azote.

Conclusion

Cette étude structurale montre que la conformation chaise–chaise du système bicyclique est relativement peu déformée par comparaison avec ce qui a été avancé par Douglas & Ratlif (1968) pour des dialkyl-3,7 diaza-3,7 bicyclo[3.3.1]nonanes, à partir d'observations en RMN et de mesures de moments dipolaires.

Il est en particulier intéressant de noter que la distance de 2,89 Å entre les deux hétéroatomes, bien que supérieure à celle qui serait observée dans une conformation chaise–chaise idéale, ou entre deux sommets voisins de l'adamantane (2,52 Å), est nettement inférieure à la somme des rayons de van der Waals des deux atomes d'azote (3,0 Å).

Cette distance apparaît bien plus faible que celle notée par Osina, Mastryukov, Vilkov & Belikova (1976) pour le bicyclo[3.3.1]nonane (3,10 Å) en phase gazeuse ou par Webb & Becker (1967) pour la chloro-2 bicyclo[3.3.1]nonane-9 (3,11 Å), molécules dans lesquelles les répulsions entre les deux groupements méthylène non liés créent un aplatissement très important du système bicyclique.

La molécule étudiée présente donc à l'état cristallin une structure beaucoup plus proche d'adamantanes que de bicyclononanes.

Cette étude nous permet d'aborder maintenant celle des conformations privilégiées en solution de bispidines diversement substituées.

Les calculs ont été effectués sur ordinateur CII Iris 80. Les programmes utilisés sont CAD-4 CICT 10 (J. Aussoleil et J.-P. Legros; version décembre 1978), NUCLS (J. A. Ibers et R. J. Doedens), FOURIER (A. Zalkin), ORFFE (Busing, Martin & Levy, 1964) et ORTEP (Johnson, 1965).

Le CNRS, la DGRST et la DESR ont apporté leur aide matérielle à la réalisation de ce travail.

Références

- BHATTACHARJEE, S. K. & CHACKO, K. K. (1979). *Tetrahedron*, **35**, 1999–2007.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CAUJOLLE, R. & LATTE, A. (1979). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **288**, 217–220.
- CHOI, C. S. & BULUSU, S. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1576–1580.
- CHOI, C. S., SANTORO, A. & ABEL, J. E. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 354–358.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1894.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV, édité par J. A. IBERS & W. C. HAMILTON. Birmingham: Kynoch Press.
- DOUGLAS, J. E. & RATLIFF, T. B. (1968). *J. Org. Chem.* **33**(1), 355–359.
- HALLER, R. & UNHOLZER, H. (1972). *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)*, **305**(11), 855–863.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- 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.
- MOSSET, A., BONNET, J.-J. & GALY, J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2639–2643.
- OSINA, E. L., MASTRYUKOV, V. S., VILKOV, L. V. & BELIKOVA, N. A. (1976). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1**, 12–13.
- PETERS, J. A., BOVÉE, H. M. M. J., VAN CRANENBURGH, P. E. J. & VAN BEKKUM, H. (1979). *Tetrahedron Lett.* **27**, 2553–2556.
- RABER, D. J., JANKS, C. M., JOHNSTON, M. D. & RABER, N. D. (1980). *Tetrahedron Lett.* **21**, 677–680.
- SETTIMI, G., DEL GIUDICE, M. R. D'ANGELO, S. & DI SIMONE, L. (1974). *Ann. Chim. (Rome)*, **64**, 281–293.
- WEBB, N. C. & BECKER, M. R. (1967). *J. Chem. Soc. B*, pp. 1317–1321.
- ZEFIROV, N. S. (1975). *Russ. Chem. Rev.* **44**(3), 196–211.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1703–1706

2-(2-Chlorobenzoylimino)-1,3-thiazolidine: Structure Refinement from Neutron Diffraction Data at 113 K and Charge Density Deformation Maps

BY C. COHEN-ADDAD

Laboratoire de Spectrométrie Physique associé au CNRS, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, BP 53, F-38041 Grenoble CEDEX, France

AND J.-M. SAVARIAULT* AND M. S. LEHMANN

Institut Laue–Langevin, BP 156X, F-38042 Grenoble CEDEX, France

(Received 8 October 1980; accepted 24 February 1981)

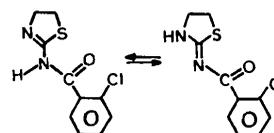
Abstract

The structure of 2-(2-chlorobenzoylimino)-1,3-thiazolidine, $C_{10}H_9ClN_2OS$, has been redetermined by neutron diffraction at 113 K. The space group is $P2_1/c$ with lattice parameters $a = 19.950$ (4), $b = 7.420$ (2), $c = 11.566$ (3) Å, $\beta = 109.10$ (3)°, $Z = 4$, $M_r = 240.7$ and $d_{\text{calc}} = 1.52$ Mg m⁻³. The final $R(F^2)$ was 0.045 for 1768 reflections. The structural results show unambiguously that the molecule is found in the 'imino' form with an H atom located near the endocyclic N atom of the thiazolidine group. Based on deformation electron density maps and the interatomic distances it is

speculated that the difference in geometry between the two tautomeric forms ('imino' and 'amino') is small and that the occurrence of one or the other is strongly dependent on the substituents. A short intramolecular S—O contact of 2.68 Å is found and is believed to constitute a very weak bond.

Introduction

The title compound can exist in the two tautomeric forms



* On leave from Laboratoire de Coordination, CNRS, Toulouse, France.