

Table 2. *Selected geometric parameters* (Å, °)

S1—O13	1.419 (2)	N4—C5	1.393 (3)
S1—O12	1.423 (2)	C5—N6	1.338 (3)
S1—N2	1.612 (2)	C5—C10	1.385 (3)
S1—C10	1.742 (2)	N6—C7	1.333 (3)
N2—C3	1.300 (3)	C7—C8	1.375 (4)
C3—N4	1.342 (3)	C8—C9	1.373 (3)
C3—C11	1.494 (3)	C9—C10	1.386 (3)
O13—S1—O12	116.38 (13)	N6—C5—C10	123.0 (2)
O13—S1—N2	108.13 (12)	N6—C5—N4	116.5 (2)
O12—S1—N2	108.47 (12)	C10—C5—N4	120.6 (2)
O13—S1—C10	108.52 (11)	C7—N6—C5	116.4 (2)
O12—S1—C10	110.10 (11)	N6—C7—C8	124.6 (2)
N2—S1—C10	104.56 (10)	C9—C8—C7	118.7 (2)
C3—N2—S1	123.1 (2)	C8—C9—C10	118.0 (2)
N2—C3—N4	125.7 (2)	C5—C10—C9	119.3 (2)
N2—C3—C11	118.0 (2)	C5—C10—S1	119.9 (2)
N4—C3—C11	116.3 (2)	C9—C10—S1	120.7 (2)
C3—N4—C5	123.9 (2)		
O13—S1—N2—C3	99.7 (2)	C11—C3—N4—C5	−174.2 (2)
O12—S1—N2—C3	−133.3 (2)	C3—N4—C5—C10	−5.8 (3)
C10—S1—N2—C3	−15.8 (2)	N4—C5—C10—S1	−5.3 (3)
S1—N2—C3—N4	8.0 (4)	O13—S1—C10—C5	−100.9 (2)
S1—N2—C3—C11	−172.8 (2)	O12—S1—C10—C5	130.7 (2)
N2—C3—N4—C5	5.1 (4)	N2—S1—C10—C5	14.4 (2)

Data collection: *DIF4* (Stoe & Cie, 1987*a*). Cell refinement: *DIF4*. Data reduction: *REDU4* (Stoe & Cie, 1987*c*). Program(s) used to solve structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). Program(s) used to refine structure: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993). Molecular graphics: *ORTEPII* (Johnson, 1976). Software used to prepare material for publication: *SHELXL93*.

The authors thank M. M. Vermeire for his helpful assistance in the diffractometry measurements and the FNRS for financial support.

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters, H-atom coordinates and complete geometry have been deposited with the IUCr (Reference: PA1157). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

References

- Bandoli, G. & Nicolini, M. (1977). *J. Cryst. Mol. Struct.* **7**, 229–240.
- Dupont, L., de Tullio, P., Pirotte, B., Masereel, B. & Delarge, J. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 946–948.
- Dupont, L., Pirotte, B., de Tullio, P., Masereel, B. & Delarge, J. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 944–946.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Masereel, B., Ferrari, P., Pirotte, B., Schynts, M., Parenti, P. & Delarge, J. (1992). *Eur. J. Pharmacol.* **219**, 385–394.
- Novello, F. C., Bell, S. C., Abrams, E. L. A., Ziegler, C. & Sprague, J. M. (1960). *J. Org. Chem.* **25**, 970.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Univ. of Göttingen, Germany.
- Stoe & Cie (1987*a*). *DIF4. Diffractometer Control Program*. Version 6.2. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Stoe & Cie (1987*b*). *EMPIR. Empirical Absorption Correction Program*. Version 6.2. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Stoe & Cie (1987*c*). *REDU4. Data Reduction Program*. Version 6.2. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.

Acta Cryst. (1995). **C51**, 2066–2068

2-Méthyl-7-phényl-3,5-dithioxo-3,4,5,6-tétrahydro-2*H*-1,2,4-triazépine

PAUL TOLEDANO

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, Tour 54, 75252 Paris CEDEX 05, France

MOULAY Y. AIT ITTO ET AÏSSA HASNAOUI

Laboratoire des Substances Naturelles et des Hétérocycles, Faculté des Sciences Semlalia, Département de Chimie, BP S15 Marrakech, Maroc

(Reçu le 14 novembre 1994, accepté le 28 juillet 1995)

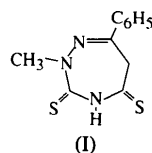
Abstract

The structure of the compound 2-methyl-7-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-2*H*-1,2,4-triazepine-3,5-dithione consists of (C₁₁H₁₁N₃S₂)₂ dimers. Asymmetric units are dimerized through two N—H...S hydrogen bonds [N...S 3,302 (2) Å]. The cell contains four dimers linked in chains along the *c* axis by van der Waals contacts.

Commentaire

Il a été démontré que les composés présentant un hétérocycle accolé à un cycle à sept chaînons, révélaient dans certains cas des propriétés pharmacologiques remarquables (Bellantuono, Reggi, Tognoni & Garattini, 1980; Bartsch & Erker, 1988). Les triazépines offrent la possibilité d'accéder à ce type de molécules actives (Hasnaoui, El Messaoudi & Lavergne, 1985; El Messaoudi, Hasnaoui, El Mouhtadi & Lavergne, 1992).

Dans ce mémoire nous rapportons la structure cristallographique, déterminée par diffraction de rayons X sur monocristal d'une nouvelle triazépine: la 2-méthyl-7-phényl-3,5-dithioxo-3,4,5,6-tétrahydro-2*H*-1,2,4-triazépine, (I).



La première triazépine analogue, la 2,7-diméthyl-5-oxo-3-thioxo-3,4,5,6-tétrahydro-2*H*-1,2,4-triazépine, a été préparée par Losse, Hessler & Barth (1958) à partir du 2-méthylthiosemicarbazide et de l'acétylacétate d'éthyle. Cette même triazépine a été reprise par Hasnaoui, Lavergne & Viallefont (1978, 1980) comme

molécule de base pour la préparation d'autres triazépines homologues.

L'attaque du 2-méthylthiosemicarbazide par le benzoyleacétate d'éthyle peut théoriquement s'effectuer de deux façons différentes conduisant, soit à la triazépine (I), soit à la 2-méthyl-5-phényl-3,7-dithio-2,3,6,7-tétrahydro-2*H*-1,2,4-triazépine. Les données spectrales ne permettent pas de trancher entre ces deux structures possibles. Ainsi le composé cyclisé avant sulfuration présente en RMN ^{13}C un triplet à 39,7 p.p.m. ($J = 135,7$ Hz) pouvant correspondre au carbone en position 6 quelque soit la forme obtenue. De même, on note un signal à 159,5 p.p.m. attribuable au carbone lié au cycle phényle; cependant l'environnement de ce carbone est identique dans les deux formes. En RMN ^1H , on relève deux singulets à 3,7 et 4,0 p.p.m. correspondant respectivement au groupe méthyle sur l'atome d'azote en position 2 et aux protons du groupe méthylène en position 6; ce qui ne permet pas de trancher le problème. Seule l'analyse cristallographique a permis de déterminer la structure exacte du produit obtenu. Les résultats de cette analyse montrent que la condensation du benzoyleacétate d'éthyle avec le 2-méthylthiosemicarbazide s'effectue par attaque de groupe hydrazinique au niveau du carbonyle cétonique.

La maille comporte huit unités asymétriques formées chacune d'une molécule de triazépine (I). Deux liaisons hydrogène centrosymétriques: $\text{N}(3)\cdots\text{H}(1)\cdots\text{S}(2^1)$ et $\text{N}(3^1)\cdots\text{H}(1^1)\cdots\text{S}(2)$ [3,302 (2) Å; 172 (3)°; code de symétrie: (i) $1 - x, 1 - y, -z$]; reliant ces molécules deux par deux conduisant à la formation de dimères; ces derniers, joints par des contacts de van der Waals, forment des chaînes dans la direction de l'axe c [$\text{S}(2)\cdots\text{N}(3^{\text{ii}}) = 3,455$ (2) Å; code de symétrie: (ii) $x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$].

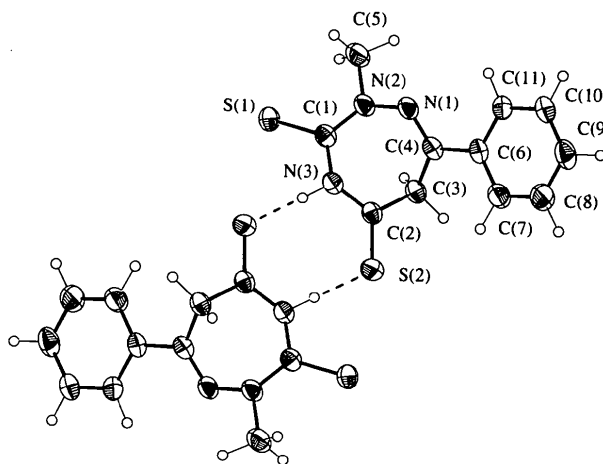


Fig. 1. Vue du dimère $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}_2)_2$ et numérotation des atomes. Les ellipsoïdes sont tracés avec une probabilité de 40%, les atomes H sont représentés par des sphères de taille arbitraire.

N(1), N(2), C(3), C(4), C(6) et C(9) sont situés dans un même plan $P1$ (déviation maximum 0,01 Å). N(3), C(1), C(2) et C(3) forment un autre plan $P2$ (déviation maximum 0,023 Å). L'angle dièdre entre $P1$ et $P2$ est de 112,6°. L'angle entre le plan $P1$ et le plan $P3$ du cycle phényle, C(6) à C(11), est de 21,3°.

La Fig. 1 a été tracée à l'aide du programme ORTEPII (Johnson, 1976). Elle présente une vue en perspective du dimère $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}_2)_2$.

Partie expérimentale

Nous avons réalisé la synthèse de (I) par condensation du 2-méthylthiosemicarbazide avec le benzoyleacétate d'éthyle. L'intermédiaire crotonique obtenu est cyclisé à la température ambiante par agitation dans le propan-2-ol en présence de sodium. Le produit résultant de la cyclisation est ensuite sulfuré par action du pentasulfure de phosphore dans l'acétonitrile pour aboutir à la triazépine (I). Les cristaux obtenus ont la forme d'aiguilles de couleur jaune pâle.

Données cristallines

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}_2$
 $M_r = 249,538$
 Monoclinique
 $C2/c$
 $a = 24,122$ (3) Å
 $b = 13,321$ (2) Å
 $c = 7,509$ (1) Å
 $\beta = 101,60$ (1)°
 $V = 2363$ (6) Å³
 $Z = 8$
 $D_x = 1,401$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation
 $\lambda = 0,71069$ Å
 Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
 $\theta = 14,7\text{--}15,0^\circ$
 $\mu = 0,41$ mm⁻¹
 $T = 293$ K
 Parallélépipède
 $0,5 \times 0,3 \times 0,3$ mm
 Jaune

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius
 CAD-4
 Balayage $\omega/2\theta$
 Pas de correction
 d'absorption
 2338 réflexions mesurées
 2079 réflexions
 indépendantes
 1552 réflexions observées
 $[I \geq 3\sigma(I)]$

$R_{\text{int}} = 0,0101$
 $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$
 $h = -28 \rightarrow 28$
 $k = 0 \rightarrow 15$
 $l = 0 \rightarrow 8$
 2 réflexions de référence
 mesurées toutes les 100
 réflexions
 variation d'intensité: 1%

Affinement

Affinement à partir des F
 $R = 0,0327$
 $wR = 0,0317$
 $S = 3,73$
 1552 réflexions
 180 paramètres
 Positions des atomes H:
 observées par Fourier
 différence et affinées
 Poids unitaire
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,004$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,19$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,20$ e Å⁻³
 Correction d'extinction:
 Larson (1970)
 Coefficient d'extinction:
 secondaire, 57 (3)
 Facteurs de diffusion des
International Tables for
X-ray Crystallography
 (1974, Tome IV)

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å²)*

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j.$$

	x	y	z	U_{eq}
S(1)	0,53344 (3)	0,78940 (6)	0,0185 (1)	0,0529 (5)
S(2)	0,42171 (3)	0,46429 (6)	0,0733 (1)	0,0515 (5)
N(1)	0,36711 (9)	0,7733 (2)	-0,1311 (3)	0,046 (1)
N(2)	0,42196 (9)	0,8030 (2)	-0,0434 (3)	0,047 (2)
N(3)	0,46100 (9)	0,6408 (2)	0,0007 (3)	0,043 (1)
C(1)	0,4681 (1)	0,7443 (2)	-0,0079 (4)	0,042 (2)
C(2)	0,4205 (1)	0,5873 (2)	0,0597 (3)	0,040 (2)
C(3)	0,3739 (1)	0,6484 (2)	0,1088 (4)	0,043 (2)
C(4)	0,3442 (1)	0,7016 (2)	-0,0602 (4)	0,042 (2)
C(5)	0,4285 (1)	0,9120 (3)	-0,0536 (6)	0,065 (3)
C(6)	0,2865 (1)	0,6715 (2)	-0,1510 (4)	0,042 (2)
C(7)	0,2654 (1)	0,5772 (2)	-0,1247 (5)	0,059 (2)
C(8)	0,2112 (1)	0,5512 (3)	-0,2118 (6)	0,069 (3)
C(9)	0,1776 (1)	0,6184 (3)	-0,3244 (5)	0,060 (2)
C(10)	0,1985 (1)	0,7118 (3)	-0,3520 (4)	0,051 (2)
C(11)	0,2523 (1)	0,7386 (2)	-0,2655 (4)	0,046 (2)

Tableau 2. *Paramètres géométriques (Å, °)*

S(1)—C(1)	1,660 (3)	C(7)—C(8)	1,384 (4)
S(2)—C(2)	1,642 (3)	C(8)—C(9)	1,378 (5)
N(1)—N(2)	1,411 (3)	C(8)—H(8)	1,06 (1)
N(1)—C(4)	1,273 (3)	C(9)—C(10)	1,373 (4)
N(2)—C(1)	1,344 (3)	C(10)—C(11)	1,376 (4)
N(2)—C(5)	1,463 (4)	H(1)—S(2 ⁱ)	2,33 (1)
N(3)—C(1)	1,392 (3)	N(3)—S(2 ⁱ)	3,302 (2)
N(3)—C(2)	1,354 (3)	S(1)—S(2 ⁱ)	3,656 (1)
C(2)—C(3)	1,492 (4)	S(1)—C(9 ⁱⁱ)	3,653 (3)
C(3)—C(4)	1,504 (4)	S(2)—N(3 ⁱⁱⁱ)	3,455 (2)
C(4)—C(6)	1,477 (3)	C(3)—C(10 ^{iv})	3,338 (4)
C(6)—C(7)	1,384 (4)	C(10)—C(11 ^v)	3,386 (4)
C(6)—C(11)	1,391 (4)		
N(2)—N(1)—C(4)	117,4 (2)	N(1)—C(4)—C(3)	122,2 (2)
N(1)—N(2)—C(1)	126,3 (2)	N(1)—C(4)—C(6)	117,3 (2)
N(1)—N(2)—C(5)	110,8 (2)	C(3)—C(4)—C(6)	120,5 (2)
C(1)—N(2)—C(5)	119,6 (2)	C(4)—C(6)—C(7)	121,3 (3)
C(1)—N(3)—C(2)	129,8 (2)	C(4)—C(6)—C(11)	119,8 (3)
S(1)—C(1)—N(2)	122,8 (2)	C(7)—C(6)—C(11)	118,9 (3)
S(1)—C(1)—N(3)	118,4 (2)	C(6)—C(7)—C(8)	119,9 (3)
N(2)—C(1)—N(3)	118,7 (2)	C(7)—C(8)—C(9)	120,7 (3)
S(2)—C(2)—N(3)	122,7 (2)	C(8)—C(9)—C(10)	119,6 (3)
S(2)—C(2)—C(3)	122,3 (2)	C(9)—C(10)—C(11)	120,3 (3)
N(3)—C(2)—C(3)	115,0 (2)	C(6)—C(11)—C(10)	120,7 (3)
C(2)—C(3)—C(4)	107,7 (2)	N(3)—H(1)—S(2 ⁱ)	172 (3)
N(2)—N(1)—C(4)—C(6)	179,25	C(1)—N(3)—C(2)—C(3)	5,51
C(4)—N(1)—N(2)—C(1)	57,92	S(2)—C(2)—N(3)—C(1)	-175,40
N(1)—N(2)—C(1)—N(3)	-22,44	N(3)—C(2)—C(3)—C(4)	62,53
S(1)—C(1)—N(2)—N(1)	155,17	S(2)—C(2)—C(3)—C(4)	-116,57
C(5)—N(2)—N(1)—C(4)	-143,01	C(2)—C(3)—C(4)—C(6)	109,17
N(2)—C(1)—N(3)—C(2)	-33,67	N(1)—C(4)—C(6)—C(11)	-21,73
C(2)—N(3)—C(1)—S(1)	148,61	N(1)—C(4)—C(6)—C(7)	158,21

Codes de symétrie: (i) $1 - x, 1 - y, -z$; (ii) $\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; (iii) $x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$; (iv) $\frac{1}{2} - x, \frac{3}{2} - y, -z$; (v) $\frac{1}{2} - x, \frac{3}{2} - y, -1 - z$.

L'enregistrement a été effectué à l'aide d'un diffractomètre équipé d'un monochromateur en graphite, balayage $\omega/2\theta$; $\Delta\omega = (0,80 + 0,34 \tan\theta)^\circ$; vitesse de balayage variable de 1,8 à 20,1° min⁻¹ en ω en fonction de l'intensité du pic de diffraction. Les atomes S, N et C ont été localisés par les méthodes directes à l'aide du programme *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). La structure a été résolue par des synthèses de Fourier différence successives et affinements par moindres carrés en matrice totale, en utilisant le programme *CRYSTALS* (Watkin, Carruthers & Betteridge, 1988), adapté sur un micro-ordinateur Dell 333D (processeur 80386, 33 MHz). Après l'affinement anisotrope de tous les atomes, les atomes d'hydrogène ont été localisés par Fourier différence. Leurs coordonnées, ainsi qu'un facteur d'agitation thermique isotrope commun, ont été

introduits dans l'affinement. Au total, 180 paramètres variables ont été considérés: facteur d'échelle, facteur d'extinction secondaire (Larson, 1970), coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique, isotrope pour les atomes d'hydrogène et anisotropes pour les autres atomes.

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des distances et angles des atomes d'hydrogène, ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: DU1107). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Références

- Bartsh, H. & Erker, T. (1988). *J. Heterocycl. Chem.* **25**, 1151–1154.
 Bellantuono, C., Reggi, G., Tognoni, G. & Garattini, S. (1980). *Drugs*, **19**, 195–219.
 El Messaoudi, M., Hasnaoui, A., El Mouhtadi, M. & Laverne, J.-P. (1992). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **101**, 977–985.
 Hasnaoui, A., El Messaoudi, M. & Laverne, J.-P. (1985). *Recl Trav. Chim. Pays-Bas*, **104**, 129–131.
 Hasnaoui, A., Laverne, J.-P. & Viallefont, Ph. (1978). *J. Heterocycl. Chem.* **15**, 71–75.
 Hasnaoui, A., Laverne, J.-P. & Viallefont, Ph. (1980). *Recl Trav. Chim. Pays-Bas*, **99**, 301–306.
 Johnson, C. K. (1976). *ORTEP*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
 Larson, A. C. (1970). *Crystallographic Computing*, édité par F. R. Ahmed, S. R. Hall & C. P. Huber, pp. 291–294. Copenhagen: Munksgaard.
 Losse, G., Hessler, W. & Barth, A. (1958). *Chem. Ber.* **91**, 150–157.
 Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. de Göttingen, Allemagne.
 Watkin, D. J., Carruthers, J. R. & Betteridge, P. W. (1988). *CRYSTALS. An Advanced Crystallographic Program System*. Chemical Crystallography Laboratory, Univ. de Oxford, Angleterre.

Acta Cryst. (1995). **C51**, 2068–2071

Methyl 1-Hydroxy-2,4,6-trimethoxy-carbonyl-3-oxo-1-cyclohexaneacetate

R. G. BAUGHMAN

Division of Science, Northeast Missouri State University, Kirksville, MO 63501-0828, USA

R. D. SANDS

Department of Chemistry, Alfred University, Alfred, NY 14802, USA

(Received 17 June 1994; accepted 8 March 1995)

Abstract

The structure of the title compound, C₁₅H₂₀O₁₀, agrees with an earlier determination by ¹H NMR and our own determination by ¹³C NMR. The six-membered ring has