

# Structure du Méthyl-2 Oxo-5 (*p*-Toluènesulfonamido)-4 (*p*-Toluènesulfonyl)-1 Dihydro-2,5 Pyrrolecarboxylate-2 d'Ethyle, $C_{22}H_{24}N_2O_7S_2$

PAR L. DUPONT ET O. DIDEBERG

Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique B5, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

ET J. CL. JAMOULLE

Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, Institut de Pharmacie F1, Université de Liège, rue Fusch 3, B-4000 Liège, Belgique

(Reçu le 21 février 1984, accepté le 25 avril 1984)

**Abstract.**  $M_r = 492 \cdot 6$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 12 \cdot 063 (3)$ ,  $b = 18 \cdot 545 (4)$ ,  $c = 11 \cdot 023 (3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98 \cdot 94 (6)^\circ$ ,  $V = 2435 \cdot 9 (3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1 \cdot 343 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1 \cdot 5418 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 22 \cdot 41 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 290 \text{ K}$ ,  $F(000) = 1032$ , final  $R = 0 \cdot 065$  for 3858 observed reflections. The benzene planes are nearly parallel ( $10 \cdot 5^\circ$  between the normals) and  $7 \cdot 18 \text{ \AA}$  apart. Cohesion of the crystals is the result of N—H $\cdots$ O hydrogen bonds and van der Waals interactions. There are no unusual bond distances or angles.

**Introduction.** La condensation d'un acide halogéné avec la tosylbenzylhydroxylamine (Isowa, Takashima, Ohmori, Kurita, Sato & Mori, 1972; Hemmi, Takeno, Hashimoto & Kamya, 1981) apparaît comme une voie de synthèse intéressante pour la préparation d'acides *N*-hydroxylaminés. Cependant, lorsqu'on met en œuvre du bromopropionate d'éthyle et de la tosylbenzylhydroxylamine en présence d'éthylate sodique, il se produit une cyclisation avec formation d'un dérivé pyrrolique. Ce dernier (point de fusion:  $437\text{--}440 \text{ K}$ ) a pu être isolé en suivant la technique décrite par Isowa *et al.* (1972) pour la préparation du (*N*-tosyl *N*-benzyloxy)amino-3 bromopropane. L'objet de ce travail est la détermination de la structure de  $C_{22}H_{24}N_2O_7S_2$ .

**Partie expérimentale.** Composé cristallisé dans le méthanol. Cristal  $0 \cdot 5 \times 0 \cdot 5 \times 0 \cdot 3 \text{ mm}$ . Paramètres de la maille déterminés à partir de 10 réflexions ( $17 \cdot 2 \leq \theta \leq 37 \cdot 5^\circ$ ). Diffractomètre à quatre cercles Hilger & Watts. 5046 réflexions mesurées.  $\theta \leq 70^\circ$ . Cu  $K\alpha$  filtrée avec Ni, balayage  $\omega$ . 4281 réflexions indépendantes ( $0 \leq h \leq 9$ ,  $0 \leq k \leq 22$ ,  $-13 \leq l \leq 11$ );  $R_{\text{int}} = 0 \cdot 014$ . Variations des intensités des réflexions de référence:  $3773 \leq F_o(280) \leq 3991$ ,  $2749 \leq F_o(024) \leq 2902$ . 423 réflexions [ $I \leq 2 \cdot 5\sigma(I)$ ] inobservées. Corrections d'absorption par la méthode semi-empirique de North, Phillips & Mathews (1968) comprises entre 0,890 et 0,995. Structure déterminée avec le programme MULTAN80 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). La

solution ayant le meilleur critère de confiance CFOM a fourni les positions de 25 atomes non hydrogène. Les autres ont été obtenus par Fourier-différence. Affinement basé sur  $F$  (matrice entière des équations normales) avec SHELLX76 (Sheldrick, 1976). Facteurs de diffusion sont ceux de SHELLX. Facteurs de température anisotropes affinés pour les atomes non-hydrogène; atomes H placés suivant des paramètres géométriques standard. Facteur  $R$  final = 0,065 pour 3858 réflexions observées;  $wR = 0,09$  avec  $w = 1 / [\sigma^2(F_o) + 0,042847F_o^2]$ . \*  $\Delta/\sigma \leq 0,5$ . Pas d'affinement du facteur d'extinction secondaire,  $\Delta\rho \leq 1 \cdot 3 \text{ e \AA}^{-3}$ .

**Discussion.** Les coordonnées atomiques finales sont données dans le Tableau 1, les distances et les angles dans le Tableau 2. La Fig. 1 donne la numérotation des atomes. Les plans  $P1$  [C(1)C(2)C(3)C(4)C(5)C(6)] et  $P2$  [C(8)C(9)C(10)C(11)C(12)C(13)] sont pratiquement parallèles. L'angle entre les normales à ces plans vaut  $10 \cdot 5 (5)^\circ$ . La distance entre les centres des cycles benzène est égale à  $7 \cdot 18 (1) \text{ \AA}$ . L'angle entre les vecteurs  $V1$  [C(7)S(1)] et  $V2$  [C(14)S(2)] =  $10 \cdot 6 (5)^\circ$ , tandis que l'angle entre  $V1$  et la normale à  $P3$  [C(15)C(16)C(17)C(18)N(2)] =  $154 \cdot 7 (5)^\circ$  [ $164 \cdot 7 (5)^\circ$  pour  $V2$  et  $P3$ ]. S(1) est hors plan de  $0 \cdot 08 (1) \text{ \AA}$  par rapport à  $P1$  et  $0 \cdot 19 (1) \text{ \AA}$  par rapport à  $P3$ . L'écart de S(2) par rapport à  $P2$  est de  $0 \cdot 12 (1) \text{ \AA}$ . L'empilement des molécules dans la structure permet la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires N(1)—H $\cdots$ O(6) où  $d[\text{N}(1)—\text{O}(6)] = 3 \cdot 014 (6) \text{ \AA}$  et l'angle N—H—O =  $134 (1)^\circ$ .

Les auteurs remercient M. M. Vermeire pour son assistance technique.

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des coordonnées des atomes H ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39443: 20 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 1. Coordonnées fractionnaires ( $\times 10^4$ ,  $\times 10^5$  pour S) et les  $B_{\text{eq}}$  des atomes non-hydrogène, avec les écarts-type entre parenthèses

	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
C(1)	7551 (3)	345 (2)	8377 (3)	3.19 (7)
C(2)	7619 (4)	735 (2)	9467 (4)	4.38 (10)
C(3)	8192 (4)	419 (3)	10528 (4)	4.94 (12)
C(4)	8660 (4)	-263 (3)	10514 (4)	4.90 (11)
C(5)	8524 (4)	-640 (2)	9433 (4)	4.65 (10)
C(6)	7960 (3)	-344 (2)	8342 (4)	4.08 (9)
C(7)	9286 (4)	-565 (4)	11688 (5)	6.65 (16)
C(8)	12218 (3)	1559 (2)	6005 (3)	3.31 (8)
C(9)	12306 (3)	1994 (2)	7049 (4)	4.21 (9)
C(10)	12971 (4)	1775 (3)	8099 (4)	4.94 (12)
C(11)	13599 (3)	1156 (2)	8151 (4)	4.60 (10)
C(12)	13553 (4)	745 (2)	7096 (5)	5.08 (12)
C(13)	12874 (3)	938 (2)	6004 (4)	4.34 (10)
C(14)	14325 (4)	917 (3)	9326 (5)	6.10 (15)
C(15)	8701 (3)	842 (2)	5835 (3)	2.74 (7)
C(16)	9354 (3)	1435 (2)	5373 (3)	2.83 (7)
C(17)	8948 (3)	2069 (2)	5680 (3)	3.14 (7)
C(18)	7987 (3)	1966 (2)	6395 (3)	3.20 (8)
C(19)	8232 (3)	2328 (2)	7652 (3)	4.03 (9)
C(20)	6921 (3)	2273 (2)	5636 (3)	3.35 (8)
C(21)	5404 (4)	2050 (3)	4042 (5)	6.12 (14)
C(22)	4994 (6)	1437 (4)	3231 (7)	8.16 (21)
N(1)	10188 (2)	1259 (1)	4694 (3)	2.95 (6)
N(2)	7929 (2)	1173 (1)	6465 (2)	2.80 (6)
O(1)	6179 (2)	1315 (1)	7297 (2)	3.96 (7)
O(2)	6460 (2)	197 (1)	6161 (2)	4.02 (7)
O(3)	11773 (3)	1540 (1)	3624 (2)	4.40 (7)
O(4)	10934 (2)	2503 (1)	4733 (2)	4.09 (7)
O(5)	6569 (3)	2868 (2)	5800 (3)	5.40 (9)
O(6)	8850 (2)	204 (1)	5720 (2)	3.38 (6)
O(7)	6486 (2)	1829 (1)	4757 (2)	4.47 (7)
S(1)	68806 (6)	7458 (4)	70141 (7)	3.09 (2)
S(2)	113033 (7)	17791 (4)	46638 (7)	3.28 (2)

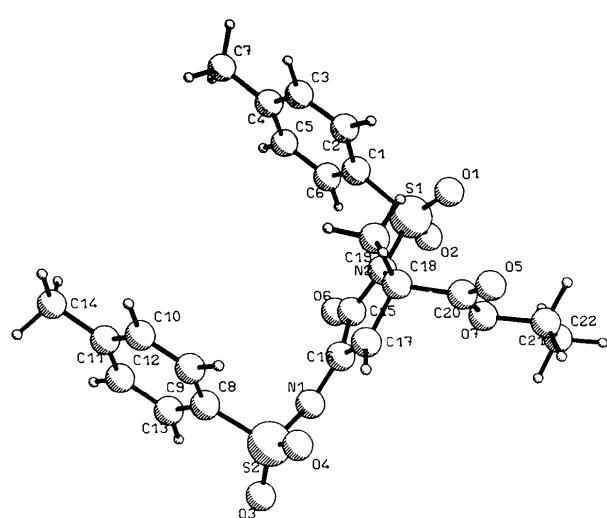


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule avec la numérotation des atomes. L'atome H(1) lié à N(1) est caché sur ce dessin.

Tableau 2. Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) et angles des liaisons covalentes ( $^\circ$ ), avec les écarts-type entre parenthèses

C(2)–C(1)	1,394 (5)	C(19)–C(18)	1,527 (4)
C(6)–C(1)	1,372 (5)	C(20)–C(18)	1,531 (4)
S(1)–C(1)	1,757 (3)	N(2)–C(18)	1,474 (4)
C(3)–C(2)	1,392 (5)	O(5)–C(20)	1,205 (4)
C(4)–C(3)	1,387 (7)	O(7)–C(20)	1,317 (4)
C(5)–C(4)	1,369 (6)	C(22)–C(21)	1,482 (8)
C(7)–C(4)	1,502 (5)	O(7)–C(21)	1,473 (5)
C(6)–C(5)	1,399 (5)	S(2)–N(1)	1,661 (2)
C(9)–C(8)	1,395 (5)	S(1)–N(2)	1,682 (2)
C(13)–C(8)	1,398 (4)	S(1)–O(1)	1,418 (2)
S(2)–C(8)	1,750 (4)	S(1)–O(2)	1,424 (2)
C(10)–C(9)	1,364 (6)	S(2)–O(3)	1,426 (3)
C(11)–C(10)	1,371 (6)	S(2)–O(4)	1,420 (2)
C(12)–C(11)	1,384 (6)		
C(14)–C(11)	1,513 (6)		
C(13)–C(12)	1,394 (6)		
C(16)–C(15)	1,488 (4)		
N(2)–C(15)	1,389 (4)		
O(6)–C(15)	1,205 (4)		
C(17)–C(16)	1,337 (4)		
N(1)–C(16)	1,383 (4)		
C(18)–C(17)	1,512 (4)		
C(6)–C(1)–C(2)	122,3 (3)	C(19)–C(18)–C(17)	111,2 (3)
S(1)–C(1)–C(2)	118,3 (3)	C(20)–C(18)–C(17)	108,3 (2)
S(1)–C(1)–C(6)	119,3 (3)	C(20)–C(18)–C(19)	111,1 (3)
C(3)–C(2)–C(1)	117,4 (4)	N(2)–C(18)–C(17)	101,5 (2)
C(4)–C(3)–C(2)	121,6 (4)	N(2)–C(18)–C(19)	113,3 (3)
C(5)–C(4)–C(3)	118,8 (4)	N(2)–C(18)–C(20)	111,0 (3)
C(7)–C(4)–C(3)	118,8 (5)	O(5)–C(20)–C(18)	123,0 (3)
C(7)–C(4)–C(5)	122,4 (5)	O(7)–C(20)–C(18)	112,0 (3)
C(6)–C(5)–C(4)	121,6 (4)	O(7)–C(20)–O(5)	124,9 (3)
C(5)–C(6)–C(1)	118,1 (4)	O(7)–C(21)–C(22)	107,1 (5)
C(13)–C(8)–C(9)	120,4 (3)	S(2)–N(1)–C(16)	122,2 (2)
S(2)–C(8)–C(9)	121,3 (3)	C(18)–N(2)–C(15)	112,0 (2)
S(2)–C(8)–C(13)	118,3 (3)	S(1)–N(2)–C(15)	124,9 (2)
C(10)–C(9)–C(8)	119,2 (4)	S(1)–N(2)–C(18)	122,2 (2)
C(11)–C(10)–C(9)	122,2 (4)	O(1)–S(1)–C(1)	109,7 (2)
C(12)–C(11)–C(10)	118,5 (4)	O(1)–S(1)–N(2)	103,7 (1)
C(14)–C(11)–C(10)	121,5 (4)	N(2)–S(1)–O(7)	103,6 (1)
C(14)–C(11)–C(12)	120,0 (4)	O(2)–S(1)–C(1)	109,4 (2)
C(13)–C(12)–C(11)	121,7 (4)	O(2)–S(1)–N(2)	108,0 (1)
C(12)–C(13)–C(8)	117,9 (4)	O(2)–S(1)–O(1)	120,9 (2)
N(2)–C(15)–C(16)	106,0 (2)	N(1)–S(2)–C(8)	104,7 (1)
O(6)–C(15)–C(16)	126,4 (3)	O(3)–S(2)–C(8)	109,3 (2)
O(6)–C(15)–N(2)	127,5 (3)	O(3)–S(2)–N(1)	105,1 (1)
C(17)–C(16)–C(15)	109,2 (3)	O(4)–S(2)–C(8)	109,7 (2)
N(1)–C(16)–C(15)	118,6 (2)	O(4)–S(2)–N(1)	106,6 (1)
N(1)–C(16)–C(17)	132,1 (3)	O(4)–S(2)–O(3)	120,2 (2)
C(18)–C(17)–C(16)	111,2 (3)		

## Références

- HEMMI, K., TAKENO, H., HASHIMOTO, M. & KAMYA, T. (1981). *Chem. Pharm. Bull.* **29**, 646–650.  
 ISOWA, Y., TAKASHIMA, T., OHMORI, M., KURITA, H., SATO, M. & MORI, K. (1972). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 1461–1464.  
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et de Louvain-la-Neuve, Belgique.  
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst. A* **24**, 351–359.  
 SHELDICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.