

d'hydrogène n'ont pas pu être mis en évidence sur les différentes séries différence. Cependant, d'après la disposition relative des atomes d'oxygène et d'azote, on peut déduire facilement que les liaisons hydrogène lient les molécules entre elles par un circuit fermé: O(3)···O(4)···O(5)···O(6)···O(3).

Il existe également une liaison hydrogène entre l'atome d'hydrogène porté par O(2) et le doublet de l'atome d'azote N(3') (Tableau 7).

Références

- ABRAHAM, D. J., ROSENSTEIN, R. D., COCHRAN, T. G., LEUTZINGER, E. E. & TOWNSEND, L. B. (1971). *Tetrahedron Lett.* **26**, 2353–2356.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- DUCRUIX, A. & PASCARD-BILLY, C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1056–1065.
- DUCRUIX, A. & PASCARD-BILLY, C. (1975a). *Acta Cryst.* **B31**, 1987–1992.
- DUCRUIX, A. & PASCARD-BILLY, C. (1975b). *Acta Cryst.* **B31**, 2250–2256.
- DUCRUIX, A., RICHE, C. & PASCARD, C. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2467–2471.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HORTON, D. & WANDER, J. D. (1969). *Carbohydr. Res.* **10**, 279–288.
- HORTON, D. & WANDER, J. D. (1974). *J. Org. Chem.* **39**, 1859–1863.
- JEFFREY, G. A. & KIM, H. S. (1970). *Carbohydr. Res.* **14**, 207–216.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KIM, H. S., JEFFREY, G. A. & ROSENSTEIN, R. D. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 307–314.
- PARK, Y. J. A., JEFFREY, G. A. & ROSENSTEIN, R. D. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2393–2401.
- SLETTEN, J. & JENSEN, L. H. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1608–1614.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2505–2512

Conformation de Thio-Sucres Acycliques.

IV.* Structures du Désoxy-1 Ethylthio-1 (Fluoro-5 Uracil-1-yl)-1 D-Arabinose Aldéhydrol et de son Homologue Tétracétylé

PAR ARNAUD DUCRUIX ET CLAUDINE PASCARD

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, Laboratoire de Cristalochimie, 91190 Gif/Yvette, France

(Reçu le 24 janvier 1977, accepté le 7 février 1977)

The crystal structures of 1-deoxy-1-thioethyl-1-(5-fluorouracil-1-yl)-D-arabinose aldehydrol ($C_{11}H_{17}FN_2O_6S$) and of the corresponding acetylated derivative ($C_{19}H_{25}FN_2O_{10}S$) have been determined by direct methods. The crystals of the free hydroxylated acyclic sugar are hexagonal, space group $P6_3$ with $a = b = 21.150$, $c = 6.066$ Å, $Z = 6$, whereas the acetylated derivative belongs to the monoclinic system, space group $P2_1$ with $a = 8.512$, $b = 16.951$, $c = 9.832$ Å, $\beta = 108.12^\circ$ and $Z = 2$. The intensities were collected on a four-circle diffractometer, with Cu $K\alpha$ radiation. In both structures, the C chain of the sugar moiety is in the extended zigzag conformation, with slight deformations due to the presence of the base. The configuration at C(1) is (*R*). There is an internal hydrogen bond in the free sugar for which the final *R* index is 9%. The final *R* index of the acetylated derivative is 6%.

Introduction

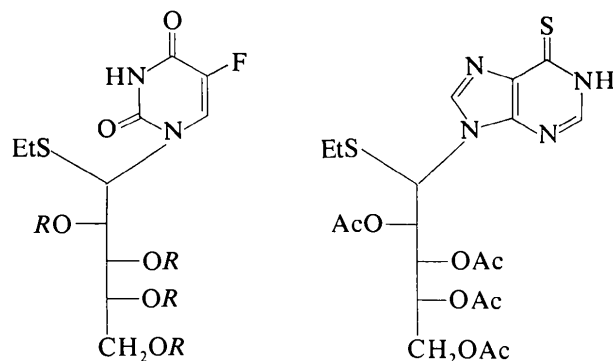
La synthèse d'un analogue de nucléoside, le diéthyl dithioacétal D-arabinose avec une base fluoro-5 uracile, réalisée par Horton & Markovs (1977), a conduit au désoxy-1 éthylthio-1 (fluoro-5 uracil-1-yl)-1 D-arabinose aldéhydrol (I) et à son homologue tétracétylé (II).

Dans la suite du texte, ils seront appelés respectivement SFH et SFAC.

La résolution de ces deux structures avait pour but de lever les ambiguïtés concernant la stéréochimie en C(1) et la conformation de la chaîne.

La structure cristalline et moléculaire d'un analogue de nucléoside, synthétisé à partir du même thioglucide et d'une thiopurine, 'SSAc' (III), avait été résolue précédemment (Ducruix & Pascard-Billy, 1975), don-

* Partie III: Ducruix & Pascard [*Acta Cryst.* (1977). **B3**, 2501–2505].

(I) $R = H$: SFH(II) $R = Ac$: SFAc

(III) SSAC

nant ainsi la conformation de la chaîne en présence d'une base purine.

Il n'existait pas de point de référence pour la série pyrimidine, il était donc impossible d'établir la configuration en C(1), soit par dispersion optique rotatoire, soit par dégradation chimique.

La conformation attendue de la chaîne carbonée est la conformation en zigzag plan étendu. En effet, les travaux de Horton & Wander (1969, 1974) sur les produits solvatés ainsi que les structures cristallines d'alditols faites par Jeffrey & Kim (1970) ont montré que la conformation privilégiée d'un sucre acyclique est plane sauf s'il existe une interaction entre substituants portés par des atomes de carbone en position alternée. Cependant, nous voulions mettre en évidence l'influence de substituants encombrants sur la conformation de la chaîne carbonée.

Tableau 1. Principales données expérimentales

Formule brute	$C_{11}H_{17}FN_2O_6S$	$C_{19}H_{25}FN_2O_{10}S$
Masse moléculaire	324	492
Système cristallin	Hexagonal	Monoclinique
Groupe spatial	$P6_3$	$P2_1$
Z	6	2
a (Å)	21,150 (12)	8,512 (5)
b (Å)	21,150 (12)	16,951 (6)
c (Å)	6,066 (5)	9,832 (5)
α (°)	90	
β (°)	90	108,12 (9)
γ (°)	120	
Volume (Å ³)	2350	1348
D_c (g cm ⁻³)	1,37	1,32
D_m (g cm ⁻³)	—	1,31
Solvant	Acétone	Ethanol
Dimensions du cristal (mm)	0,1 × 0,1 × 0,3	0,3 × 0,2 × 0,1
Radiation	Cu $K\alpha$	Cu $K\alpha$
Nombre total de réflexions	1714	2541
Nombre de réflexions observées	1141 > 3 σ	2108 > 2 σ

Partie expérimentale

Les principales données expérimentales sont résumées dans le Tableau 1. Les cristaux ont été obtenus par évaporation lente dans l'acétone pour SFH et dans l'éthanol pour SFAc. Pour ce dernier, la molécule cristallise avec une molécule de solvant (éthanol). Nous ne disposions que d'une faible quantité de produit de SFH et un seul cristal s'est révélé utilisable pour une analyse aux rayons X. La radiation Cu $K\alpha$ a été sélectionnée par un monochromateur au graphite. Les intensités ont été mesurées sur un diffractomètre automatique Philips PW 1100 par la méthode de balayage $\omega/2\theta$. Pour le composé SFH, chaque réflexion a été mesurée sur la largeur de $(0,8 + 0,2 \text{ tg } \theta)^\circ$ à la vitesse de $0,015^\circ \text{ s}^{-1}$ et le fond continu pendant 20 s de chaque côté de la réflexion. Pour SFAc, la vitesse était de $0,04^\circ \text{ s}^{-1}$ pour une largeur fixe de $1,5^\circ$ tandis que le fond continu était mesuré pendant 18 s de part et d'autre de la réflexion. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

Détermination des structures et affinement

Les deux structures ont été résolues par la méthode de la multisolution à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971).

Les différents paramètres ont été affinés par la méthode des moindres carrés. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux de Doyle & Turner (1968) pour C, O, N, F, et S, et les valeurs de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène.

Nous avons effectué une série de cycles sur les coordonnées et les paramètres de vibration isotrope

Tableau 2. Coordonnées ($\times 10^4$) de SFH

	x	y	z
S	9395 (2)	7654 (2)	9903 (0)
F	7378 (4)	5110 (4)	6675 (15)
N(1')	6982 (5)	5630 (5)	11847 (20)
N(3')	8235 (5)	6336 (5)	11128 (20)
O(2)	10189 (4)	7087 (4)	12611 (17)
O(3)	9394 (5)	6264 (5)	15872 (16)
O(4)	9280 (5)	5133 (4)	10979 (15)
O(5)	9365 (4)	4247 (4)	14286 (17)
O(2')	7749 (4)	6564 (5)	14230 (17)
O(6')	6246 (5)	4765 (5)	9510 (19)
C(1)	9005 (6)	6890 (6)	11828 (26)
C(2)	9489 (7)	6567 (6)	12009 (24)
C(3)	9182 (7)	5936 (7)	13688 (21)
C(4)	9438 (6)	5364 (6)	13214 (23)
C(5)	9106 (7)	4731 (6)	14705 (28)
C(2')	7868 (7)	6196 (7)	12481 (26)
C(4')	8111 (7)	5950 (8)	9191 (22)
C(5')	7476 (7)	5444 (7)	8595 (23)
C(6')	6874 (6)	5250 (7)	9977 (29)
C(11)	8706 (9)	7951 (9)	10463 (45)
C(21)	9036 (10)	8755 (10)	9713 (47)

Tableau 3. Coordonnées ($\times 10^3$) des atomes d'hydrogène de SFAC

	x	y	z
H(2)	388	291	373
H(3)	194	188	319
H(4)	243	254	66
H(5A)	61	152	-29
H(5B)	-46	234	-58
H(11A)	960	215	696
H(11B)	853	152	711
H(21A)	1048	147	468
H(21B)	859	99	422
H(21C)	909	199	431
H(22A)	680	386	129
H(22B)	626	314	31
H(22C)	736	312	144
H(23A)	261	-27	79
H(23B)	183	-63	178
H(23C)	401	-40	287
H(24A)	121	465	301
H(24B)	-28	479	105
H(24C)	163	485	157
H(25A)	-263	107	226
H(25B)	-287	35	124
H(25C)	-436	109	65
H(1')	419	-9	687
H(4')	404	266	629
H(OEt)	457	421	551

Tableau 4. Coordonnées ($\times 10^4$) de SFAC

	x	y	z
S	7160 (2)	2604 (1)	5439 (2)
F	2868 (4)	2219 (2)	8187 (4)
O(2)	5062 (4)	2585 (2)	2306 (3)
O(3)	3086 (4)	1212 (2)	2083 (4)
O(4)	1120 (4)	3125 (2)	1716 (4)
O(5)	-826 (4)	1665 (3)	996 (4)
O(12)	5128 (6)	3872 (2)	2837 (6)
O(13)	1658 (6)	559 (3)	3296 (6)
O(14)	1556 (11)	3801 (4)	-48 (8)
O(15)	-2611 (5)	1281 (4)	-1042 (4)
O(2')	5518 (5)	363 (2)	5109 (5)
O(6')	2900 (5)	603 (3)	8464 (5)
N(1')	4163 (5)	500 (3)	6757 (5)
N(3')	4690 (5)	1596 (3)	5543 (4)
C(1)	5453 (6)	1948 (3)	4537 (6)
C(2)	4188 (6)	2411 (3)	3334 (5)
C(3)	2644 (6)	1960 (3)	2547 (5)
C(4)	1650 (6)	2402 (4)	1199 (6)
C(5)	207 (7)	1970 (4)	175 (6)
C(11)	8730 (9)	1869 (5)	6194 (7)
C(12)	5475 (7)	3350 (4)	2182 (7)
C(13)	2450 (7)	543 (4)	2502 (7)
C(14)	1175 (10)	3798 (5)	1000 (9)
C(15)	-2200 (6)	1306 (4)	214 (6)
C(21)	9379 (9)	1426 (7)	5141 (9)
C(22)	6359 (11)	3414 (5)	1109 (10)
C(23)	2970 (10)	-177 (4)	1883 (8)
C(24)	791 (10)	4501 (4)	1792 (11)
C(25)	-3170 (9)	947 (5)	1081 (8)
C(2')	4842 (7)	788 (3)	5764 (6)
C(4')	4067 (6)	2070 (3)	6388 (6)
C(5')	3476 (6)	1761 (3)	7357 (5)
C(6')	3455 (7)	923 (3)	7619 (6)
O(Et)	3282 (6)	3862 (3)	5425 (6)
C1(Et)	2309 (16)	4172 (9)	6260 (13)
C2(Et)	570 (17)	3955 (9)	5747 (14)

Tableau 5. Distances interatomiques (Å)

(a) Composé SFH

S-C(1)	1,82 (1)	C(3)-O(3)	1,46 (2)
S-C(11)	1,88 (2)	O(4)-C(4)	1,42 (2)
N(3')-C(4')	1,38 (2)	O(2')-C(2')	1,28 (2)
N(3')-C(2')	1,36 (2)	C(5)-C(4)	1,47 (2)
N(3')-C(1)	1,52 (2)	C(5)-O(5)	1,40 (2)
C(6')-O(6')	1,24 (2)	C(4')-C(5')	1,28 (2)
C(6')-N(1')	1,34 (2)	N(1')-C(2')	1,40 (2)
C(6')-C(5')	1,40 (2)	C(5')-F	1,32 (2)
O(2)-C(2)	1,38 (2)	C(2)-C(1)	1,49 (2)
C(3)-C(2)	1,54 (2)	C(11)-C(21)	1,55 (3)
C(3)-C(4)	1,58 (2)		

(b) Composé SFAC

S-C(1)	1,826 (6)	N(1')-C(6')	1,383 (7)
S-C(11)	1,809 (9)	N(3')-C(1)	1,468 (7)
F-C(5')	1,342 (7)	N(3')-C(2')	1,387 (7)
O(2)-C(2)	1,460 (6)	N(3')-C(4')	1,375 (7)
O(2)-C(12)	1,359 (8)	C(1)-C(2)	1,544 (7)
O(3)-C(3)	1,436 (6)	C(2)-C(3)	1,509 (7)
O(3)-C(13)	1,374 (7)	C(3)-C(4)	1,528 (7)
O(4)-C(4)	1,450 (7)	C(4)-C(5)	1,514 (8)
O(4)-C(14)	1,350 (9)	C(11)-C(21)	1,515 (12)
O(5)-C(5)	1,461 (7)	C(12)-C(22)	1,478 (12)
O(5)-C(15)	1,331 (7)	C(13)-C(23)	1,492 (10)
O(12)-C(12)	1,186 (8)	C(14)-C(24)	1,513 (12)
O(13)-C(13)	1,180 (8)	C(15)-C(25)	1,488 (10)
O(14)-C(14)	1,172 (12)	C(4')-C(5')	1,316 (8)
O(15)-C(15)	1,175 (7)	C(5')-C(6')	1,445 (8)
O(2')-C(2')	1,223 (7)	O(Et)-C(1Et)	1,436 (15)
O(6')-C(6')	1,204 (7)	C(1Et)-C(2Et)	1,455 (21)
N(1')-C(2')	1,370 (7)		

ayant introduit dans le calcul les atomes d'hydrogène qui pouvaient être calculés à leur position théorique ($C-H = 1,0$ Å; $C-C-H = 109$ ou 120°). A ce stade, le facteur R est de 0,12 pour SFH et 0,11 pour SFAC. Les facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été alors introduits pour tous les atomes à l'exception des atomes d'hydrogène. Du fait de la mauvaise qualité des données expérimentales de SFH (liée au cristal), il n'a pas été possible de mettre en évidence les atomes d'hydrogène des groupements hydroxylés et le facteur R final est de 0,09. Les coordonnées sont donnés dans le Tableau 2.*

En ce qui concerne SFAC, tous les atomes d'hydrogène (sauf ceux de la molécule de solvant) ont été localisés par série différence et introduits dans le calcul avec un facteur de température égal à celui de l'atome porteur. Leurs coordonnées (Tableau 3) n'ont pas été affinées. Le facteur R final est de 0,06. Les coordonnées sont donnés dans le Tableau 4.*

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope de ces deux structures ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32503: 26 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 6. Angles de valence (°)

(a) Composé SFH			
C(1)–S–C(11)	95,6 (8)	C(4')–C(5')–F	120,8 (14)
C(4')–N(3')–C(2')	120,0 (12)	O(2)–C(2)–C(3)	109,5 (11)
C(4')–N(3')–C(1)	120,6 (11)	O(2)–C(2)–C(1)	111,3 (11)
C(2')–N(3')–C(1)	119,4 (11)	C(3)–C(2)–C(1)	110,9 (11)
O(6')–C(6')–N(1')	118,6 (14)	C(3)–C(4)–O(4)	108,9 (11)
O(6')–C(6')–C(5')	123,1 (14)	C(3)–C(4)–C(5)	113,3 (11)
N(1')–C(6')–C(5')	118,2 (13)	O(4)–C(4)–C(5)	110,6 (11)
C(2)–C(3)–C(4)	112,7 (11)	N(3')–C(2')–O(2')	122,3 (13)
C(2)–C(3)–O(3)	107,0 (11)	N(3')–C(2')–N(1')	116,6 (13)
C(4)–C(3)–O(3)	112,9 (11)	O(2')–C(2')–N(1')	121,1 (13)
C(4)–C(5)–O(5)	111,7 (12)	S–C(1)–N(3')	109,9 (9)
N(3')–C(4')–C(5')	122,9 (14)	S–C(1)–C(2)	110,1 (9)
C(6')–N(1')–C(2')	122,6 (12)	N(3')–C(1)–C(2)	112,6 (11)
C(6')–C(5')–C(4')	119,7 (14)	S–C(11)–C(21)	108,2 (15)
C(6')–C(5')–F	119,5 (13)		
(b) Composé SFAc			
C(1)–S–C(11)	98,9 (3)	O(2)–C(12)–O(12)	123,3 (6)
C(2)–O(2)–C(12)	117,2 (4)	O(2)–C(12)–C(22)	109,8 (6)
C(3)–O(3)–C(13)	117,8 (4)	O(12)–C(12)–C(22)	126,9 (7)
C(4)–O(4)–C(14)	117,8 (5)	O(3)–C(13)–O(13)	122,6 (6)
C(5)–O(5)–C(15)	114,5 (4)	O(3)–C(13)–C(23)	111,0 (5)
C(2')–N(1')–C(6')	127,8 (5)	O(13)–C(13)–C(23)	126,3 (6)
C(1)–N(3')–C(2')	117,9 (4)	O(4)–C(14)–O(14)	121,7 (8)
C(1)–N(3')–C(4')	120,3 (4)	O(4)–C(14)–C(24)	110,4 (7)
C(2')–N(3')–C(4')	121,1 (5)	O(14)–C(14)–C(24)	127,8 (9)
S–C(1)–N(3')	111,8 (4)	O(5)–C(15)–O(15)	123,0 (6)
S–C(1)–C(2)	108,8 (4)	O(5)–C(15)–C(25)	113,6 (6)
N(3')–C(1)–C(2)	111,9 (4)	O(15)–C(15)–C(25)	123,4 (6)
O(2)–C(2)–C(1)	104,4 (4)	O(2')–C(2')–N(1')	122,5 (5)
O(2)–C(2)–C(3)	107,3 (4)	O(2')–C(2')–N(3')	122,4 (5)
C(1)–C(2)–C(3)	115,1 (4)	N(1')–C(2')–N(3')	115,1 (5)
O(3)–C(3)–C(2)	109,7 (4)	N(3')–C(4')–C(5')	120,7 (5)
O(3)–C(3)–C(4)	106,7 (4)	F–C(5')–C(4')	121,1 (5)
C(2)–C(3)–C(4)	110,8 (4)	F–C(5')–C(6')	115,6 (5)
O(4)–C(4)–C(3)	105,0 (4)	C(4')–C(5')–C(6')	123,3 (5)
O(4)–C(4)–C(5)	111,4 (5)	O(6')–C(6')–N(1')	122,0 (5)
C(3)–C(4)–C(5)	117,1 (5)	O(6')–C(6')–C(5')	126,4 (5)
O(5)–C(5)–C(4)	107,9 (5)	N(1')–C(6')–C(5')	111,6 (5)
S–C(11)–C(21)	116,1 (6)	O(Et)–C(1Et)–C(2Et)	114,5 (11)

Description des molécules

Les deux molécules vues en perspective ainsi que leur numérotation sont représentées Fig. 1. Les distances interatomiques et les angles de valence sont groupés dans les Tableaux 5 et 6.

(a) La base

La base 5-fluorouracile se présente sous la forme dicétonique. Les distances et angles sont en bon accord avec les valeurs déjà publiées (Harris & MacIntyre, 1964; Camerman & Trotter, 1965). La moyenne des liaisons C–N est de 1,37 Å. Les six atomes de l'hétérocycle sont coplanaires (Tableau 7). Cependant C(2') et O(2') de SFAc sont légèrement écartés du plan moyen, ce qui est dû à la présence d'une liaison hydrogène entre O(2') et le groupement hydroxyle de la molécule d'éthanol.

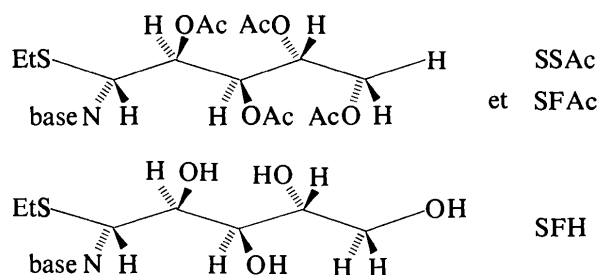
(b) La chaîne carbonée

Nous avons étudié l'influence de la base et des groupements acétate sur la conformation de la chaîne carbonée type 'arabinose' des deux composés SFH et SFAc. Nous rapprochons ces résultats de ceux obtenus précédemment sur l'analogue de SFAc, où la base pyrimidine est remplacée par une base thiopurine (Ducruix & Pascard-Billy, 1975): SSAc.

La structure du composé SSAc comportant deux molécules par unité asymétrique, nous appellerons ces deux molécules indépendantes SSAc_I et SSAc_{II}.

Sur le schéma suivant, on voit que la chaîne adopte, dans tous les cas, une conformation plane, zigzag étendue, avec seulement, pour SFH, une rotation différente du groupe OH terminal.

Ces conformations planes présentent quelques déformations comme le montre le Tableau 8. En fait, les deux meilleurs plans moyens sont obtenus en excluant C(1) ou C(3) du calcul du plan (Tableaux 9 et 10).



Il y a donc une déformation systématique commune aux trois structures. Le sens du déplacement peut être visualisé à l'aide des angles de torsion autour des liaisons C—C (Fig. 2).

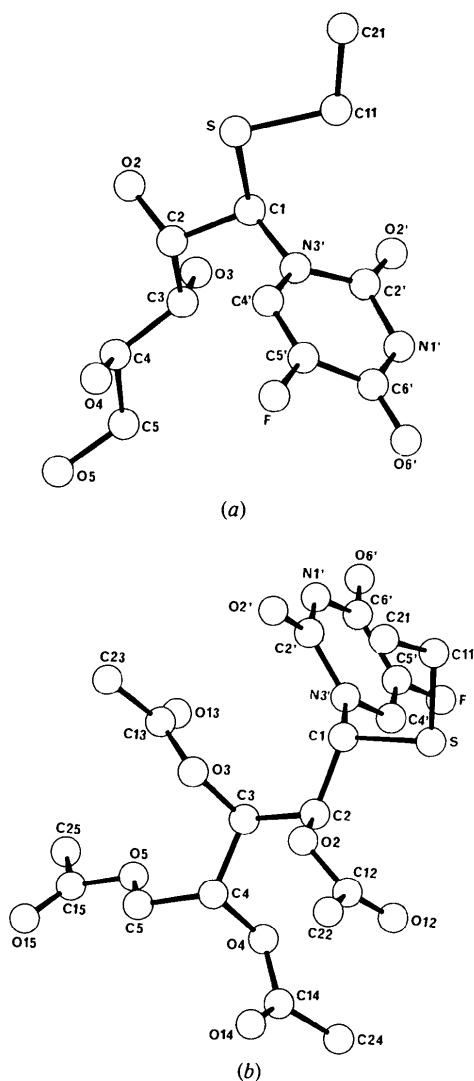
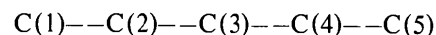


Fig. 1. Vue en perspective et numérotation. (a) Molécule de SFH. (b) Molécule de SFAc.



SSAc ₁	197°	177°
SSAc	199	175
SFH	154	184
SFAc	192	171
Arabinitol	182	177

Le sucre libre SFH donne des valeurs particulières dues à la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre O(2) et O(3). Il y a bien, pour ce composé, le même écart à la planéité de la chaîne (Tableau 9), mais le sens de la rotation autour de la liaison C(2)—C(3) est inversé. L'oxygène O(2) se

Tableau 7. Plans moyens de la base, calculés dans un système d'axes orthonormé par l'équation $Ax + By + C = D$

Un astérisque (ici et dans les Tableaux 8–10) indique que l'atome n'est pas inclus dans le calcul du plan moyen.

	SFH	SFAc	
Distances des atomes aux plans (Å)			
N(1')	0,00 (1)	0,006 (4)	-0,037 (4)
C(2')	0,02 (1)	-0,039 (6)	-0,078 (6)*
N(3')	-0,01 (1)	0,026 (4)	0,019 (4)
C(4')	0,00 (1)	-0,016 (6)	0,004 (6)
C(5')	0,02 (1)	-0,013 (5)	0,003 (6)
C(6')	-0,02 (1)	0,017 (6)	0,000 (6)
O(2')	0,08 (1)*	-0,116 (5)*	-0,180 (5)*
O(6')	0,01 (1)*	0,052 (4)*	0,029 (4)
F	0,08 (1)*	-0,055 (4)*	-0,013 (4)
C(1)	-0,13 (1)*	-0,075 (5)*	-0,077 (5)*

Constantes

A	-0,5688	-0,7229	-0,7289
B	0,6667	-0,0886	-0,0647
C	-0,4816	-0,6852	-0,6815
D	1,5990	5,4757	5,3985

Tableau 8. Plan moyen des cinq atomes de la chaîne carbonée

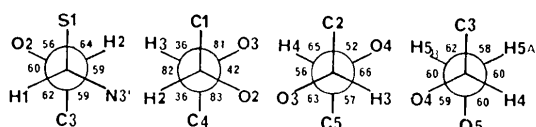
	SSAc ₁	SSAc ₁₁	SFH	SFAc
Distances des atomes aux plans (Å)				
C(1)	-0,112 (6)	0,134 (6)	0,17 (1)	0,107 (5)
C(2)	0,064 (6)	-0,069 (6)	-0,10 (1)	-0,023 (5)
C(3)	0,161 (6)	-0,195 (6)	-0,25 (1)	-0,156 (5)
C(4)	-0,061 (7)	0,059 (7)	0,11 (1)	0,090 (6)
C(5)	-0,051 (7)	0,071 (8)	0,07 (1)	0,111 (6)
Moyenne des écarts	0,09	0,10	0,14	0,10
S*	0,152 (2)	-0,089 (2)	0,28 (0)	0,146 (1)
O(5)*	1,141 (4)	-1,127 (5)	0,34 (1)	-1,015 (4)
Constantes				
A	-0,5232	-0,4209	-0,3730	0,7496
B	-0,7292	0,7494	-0,5423	-0,3191
C	-0,4410	-0,5112	-0,7529	-0,5799
D	-13,5669	3,7421	16,7997	1,1806

Tableau 9. Plan moyen de la chaîne carbonée, C(1) hors du plan

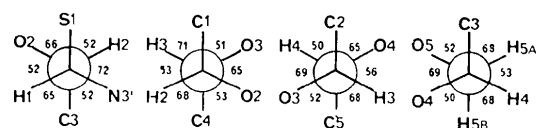
	SSAc _I	SSAc _{II}	SFH	SFAc
Distances des atomes aux plans (Å)				
C(1)*	-0,413 (6)	0,478 (6)	0,63 (1)	0,355 (5)
C(2)	-0,021 (6)	0,030 (6)	0,02 (1)	0,041 (5)
C(3)	0,020 (6)	-0,029 (6)	-0,02 (1)	-0,039 (5)
C(4)	0,022 (7)	-0,033 (7)	-0,02 (1)	-0,065 (6)
C(5)	-0,021 (7)	0,033 (8)	0,03 (1)	0,066 (6)
Moyenne des écarts	0,02	0,03	0,02	0,05
S*	-0,052 (2)	0,146 (2)	0,63 (1)	0,302 (2)
O(5)*	1,019 (5)	-1,000 (5)	-0,02 (1)	-0,921 (4)
Constantes				
A	-0,5413	-0,4739	-0,6133	0,7393
B	-0,7956	-0,8180	-0,5038	-0,4495
C	-0,2721	0,3259	-0,6084	-0,5014
D	-13,2751	3,6989	18,5447	1,5593

Tableau 10. Plan moyen de la chaîne carbonée, C(3) hors du plan

	SSAc _I	SSAc _{II}	SFH	SFAc
Distances des atomes aux plans (Å)				
C(1)	-0,030 (6)	0,030 (6)	0,05 (1)	0,005
C(2)	0,060 (6)	-0,062 (6)	-0,09 (1)	-0,009
C(3)*	0,243 (6)	-0,302 (6)	-0,37 (1)	-0,277
C(4)	-0,062 (7)	0,064 (7)	0,10 (1)	0,012
C(5)	0,031 (7)	-0,033 (8)	-0,06 (1)	-0,007
Moyenne des écarts	0,04	0,04	0,08	0,008
S*	0,112 (2)	-0,031 (2)	0,31 (0)	0,232 (2)
O(5)*	1,162 (4)	-1,327 (5)	0,32 (1)	-1,263 (4)
Constantes				
A	-0,5379	-0,4217	-0,2535	0,7822
B	-0,6626	0,6635	-0,4981	-0,1690
C	-0,5212	-0,6180	0,8292	-0,5997
D	-13,3737	4,4533	15,2624	0,5604



(a)



(b)

Fig. 2. Projections de Newman autour des liaisons C-C de la chaîne carbonée. (a) Molécule de SFH. (b) Molécule de SFAc.

rapproche de O(3) (2,6 Å), ce qui amène C(1) à 0,6 Å du plan défini par les quatre autres atomes de la chaîne.

La déformation systématique n'existe pas dans la structure de l'arabinitol (Hunter & Rosenstein, 1968) où la déviation moyenne au plan est de 0,01 Å. Elle ne peut être attribuée ni à la présence de la chaîne S-Et, dont l'influence s'est révélée nulle dans la structure d'un dérivé acyclique trithio mannose (Ducruix & Pascard-Billy, 1974), ni à la présence de groupements acétyle puisqu'elle existe avec ou sans ces groupements.

On peut donc l'attribuer à la présence de la base fixée en C(1). La différence sur la chaîne carbonée, quand on substitue une base au groupe thioalkyl porté par C(1), peut s'expliquer par la différence d'encombrement stérique (C-S = 1,8; C-N = 1,4 Å), et par la nature des substituants.

(c) Groupements O-R

Le sucre libre SFH se caractérise par une distance courte intramoléculaire entre les atomes d'oxygène O(2) et O(3) de 2,6 Å (Tableau 11). Bien que les atomes d'hydrogène des deux groupements hydroxyle n'aient pas été mis en évidence sur la série différence, cette distance peut être vraisemblablement attribuée à une liaison hydrogène.

La présence de liaison hydrogène intramoléculaire est assez rare à l'état cristallin (mais non en solution) pour les dérivés acycliques polyhydroxylés, dont les groupements OH donnent préférentiellement des

Tableau 11. Distances courtes intramoléculaires (Å)

	Arabinitol	SSAc _I	SSAc _{II}	SFH	SFAc
S...O(2)		3,06	3,07	3,00	3,04
O(2)...O(3)	2,88	2,92	3,02	2,62	2,84
O(4)...O(5)	2,89	2,89	2,91	2,81	2,94

Tableau 12. Angles de torsion des groupements acétate (°)

	SSAc _I	SSAc _{II}	SFAc
C(2)-O(2)	5	2,6	7,1
C(3)-O(3)	5	6,9	3,1
C(4)-O(4)	-31,7	31,0	24,8
C(5)-O(5)	-21,2	-25,2	56,3
ψ_i			
O(2)-C(12)	-10,2	-8,2	-1,8
O(3)-C(13)	-11,1	-10,4	-5,2
O(4)-C(14)	5,9	1,1	3,8
O(5)-C(15)	-2,5	2,6	-4,8

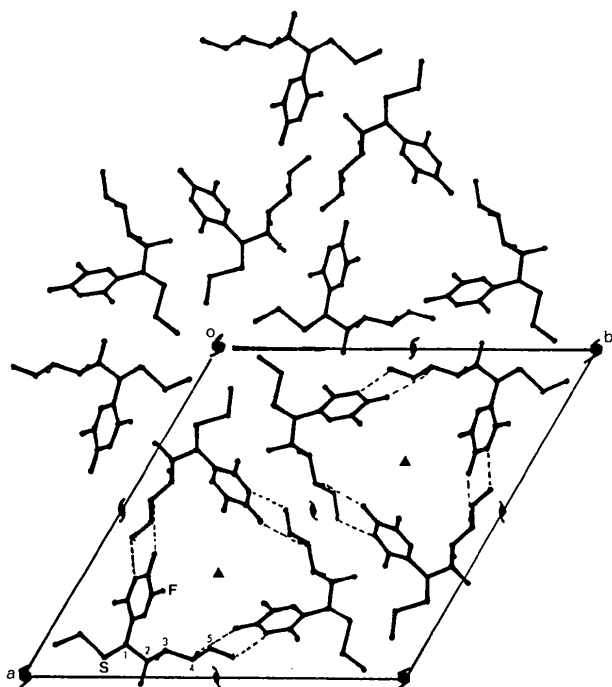


Fig. 3. Disposition des molécules de SFH dans la maille: projection parallèle à l'axe *c*.

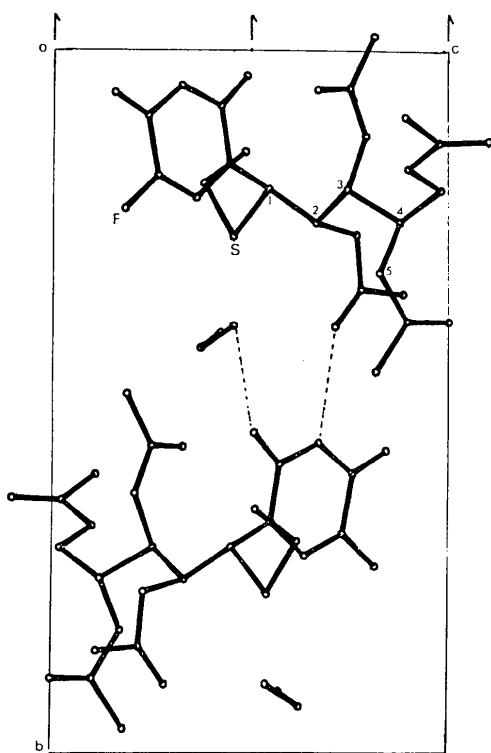


Fig. 4. Disposition des molécules de SFAc dans la maille: projection parallèle à l'axe *a*.

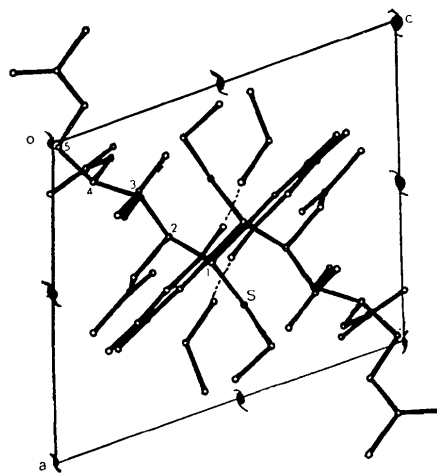


Fig. 5. Disposition de SFAc dans la maille: projection parallèle à l'axe *b*.

liaisons hydrogène intermoléculaires qui assurent la cohésion du cristal.

Les groupements acétate de SFAc sont parfaitement plans. Ils s'orientent approximativement perpendiculairement au plan moyen de la chaîne carbonée à l'exception du groupe terminal. Cette disposition particulière où l'oxygène du carbonyl se place en face de l'hydrogène porté par l'atome de carbone de la chaîne, se retrouve dans les deux molécules du dérivé SSAc (Tableau 12).

Cette disposition spatiale se retrouve également dans les sucres cycliques acétylés (Cornfield, Mokren, Durette & Horton, 1972; Herpin, Famery, Auge & David, 1976). Une étude de sucre benzoylé (Luger, Durette & Paulsen, 1974) montre que le remplacement du groupe méthyle par un phényle semble ne pas modifier cette règle.

Edifice cristallin

1-SFH. Bien que les atomes d'hydrogène n'aient pu être localisés sur les séries différence, la disposition relative des atomes d'oxygène et d'azote indique la présence de liaisons hydrogène qui relient les molécules entre elles (Fig. 3). L'atome de fluor ne participe pas au schéma de liaisons hydrogène: $O(4)-H(x,y,z)\cdots O(6')$ ($x-y, 1-x, z$) = 2,68, $N(1)(x,y,z)\cdots H-O(5)$ ($1-y, x-y, z$) = 2,70 Å.

2-SFAC. Outre les contacts de van der Waals, la cohésion cristalline est assurée par deux liaisons hydrogène (Fig. 4): $O(2')(1-x, \frac{1}{2}+y, 1-z)\cdots H-O$ (éthanol) (x,y,z) = 2,851, $O(12)(x,y,z)\cdots H-N(1')$ ($1-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$) = 2,826 Å.

Pour ces deux structures, comme dans le cas de la structure de SSAc, il n'y a aucun recouvrement des bases (Fig. 5).

Nous tenons à remercier le Professeur Horton pour les fructueuses discussions échangées au cours de ce travail.

Références

- CAMERMAN, N. & TROTTER, J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 203–211.
- CORNFIELD, P. W. R., MOKREN, J. D., DURETTE, P. L. & HORTON, D. (1972). *Carbohydr. Res.* **23**, 158–162.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- DUCRUIX, A. & PASCARD-BILLY, C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1056–1062.
- DUCRUIX, A. & PASCARD-BILLY, C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2250–2255.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 368–376.
- HARRIS, D. R. & MACINTYRE, W. M. (1964). *Biophys. J.* **4**, 203–207.
- HERPIN, P., FAMERY, R., AUGÉ, J. & DAVID, S. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 209–214.
- HORTON, D. & MARKOV, R. A. (1977). A paraître.
- HORTON, D. & WANDER, J. D. (1969). *Carbohydr. Res.* **10**, 279–288.
- HORTON, D. & WANDER, J. D. (1974). *J. Org. Chem.* **38**, 1859–1863.
- HUNTER, F. D. & ROSENSTEIN, R. D. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1652–1660.
- JEFFREY, G. A. & KIM, H. S. (1970). *Carbohydr. Res.* **14**, 207–216.
- LUGER, P., DURETTE, P. L. & PAULSEN, H. (1974). *Chem. Ber.* **107**, 2615–2625.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2512–2523

The X-ray Crystal Structure of the Molecular Complex Bis(lumiflavin–2,6-diamino-9-ethylpurine)–Ethanol–Water

BY F. E. SCARBROUGH,* HUEY-SHENG SHIEH† AND DONALD VOET‡

*Department of Chemistry and the Laboratory for Research on the Structure of Matter,
University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania 19104, USA*

(Received 30 November 1976; accepted 3 February 1977)

The deep-red complex (lumiflavin–2,6-diamino-9-ethylpurine)₂–ethanol–H₂O, C₄₂H₅₂N₂₀O₆, crystallizes in space group *P*2₁/*c* with the unit-cell parameters *a* = 16.479 (7), *b* = 13.613 (5), *c* = 22.214 (8) Å, β = 115.92 (3)° and four complexes per unit cell. Intensity data were measured with an automated diffractometer and Cu *K*α radiation. The structure, which is largely composed of parallel planar hexagonal rings, was solved by direct methods only after all one- and two-dimensional reflections were deleted from the list of normalized structure factors, a Debye scattering correction had been applied to the *E* set in order to correct it for the non-random atomic distribution of the structure, and the parity groups of reflections were individually scaled to the condition ⟨*E*²⟩ = 1. The structure was refined by full-matrix least-squares procedures to a final value of *R* = 0.075 based on the 3821 observed unique reflections with |*F*_o| < 3.5. The flavin and adenine derivatives form hydrogen-bonded base pairs. The molecules in the crystal also associate *via* extensively overlapped flavin/adenine and flavin/flavin interactions in which there are several closer than van der Waals contacts. This, together with the red color of the crystals, is indicative of a charge-transfer complex which may be of biological significance in the intramolecular interactions of the coenzyme FAD.

Introduction

Interactions between the flavin and adenine moieties of the oxidation–reduction coenzyme flavin adenine dinucleotide (FAD) have been studied by a variety of

techniques. In the solid state, the X-ray structural studies of the crystalline complexes of riboflavin with 5′-bromo-5′-deoxyadenosine (Voet & Rich, 1971*a,b*) and adenine (Tomita, Fujii, Fujiki & Fujiwara, 1975) have provided direct observations of hydrogen bonding and stacking interactions that may serve as models for intramolecular flavin/adenine interactions in the oxidized form of FAD. However, considerably less is known about the complexing properties of reduced flavins. Nevertheless, it has been proposed that charge-transfer complexes of reduced flavocoenzymes might

* Present address: Food and Drug Administration, Washington, DC 20204, USA.

† Present address: Department of Chemistry, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan 48109, USA.

‡ Author to whom correspondence should be addressed.