

Structure Cristalline et Moléculaire d'un Composé Organophosphoré Soufré Cyclique à Huit Chaînon. Le Sulfure de (*tert*-Butyl-2 trithiaphosphocanne-1,3,6,2)-2

PAR JEAN MARTIN ET JEAN-BERNARD ROBERT*

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Equipe de Recherche n° 674 associée au CNRS, Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 85 X, F-38041 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 4 septembre 1978, accepté le 6 mars 1979)

Abstract

$C_8H_{17}PS_4$, $M_r = 272.45$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 6.535$ (1), $b = 14.574$ (1), $c = 15.774$ (2) Å, $\beta = 120.61$ (1)°, $V = 1292.86$ Å³, $Z = 4$, $D_{exp} = 1.41$ (1) Mg m⁻³. The structure was determined by direct methods and refined to an R value of 0.043 and an R_w value of 0.082 for 1500 unique diffractometer data. The molecule adopts an asymmetric conformation with significant deviations between the corresponding bond lengths and angles in the two parts of the molecule. The structure does not show $P \cdots S$ transannular interaction.

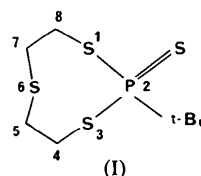
Introduction

L'essentiel des études stéréochimiques en phase liquide ou solide sur des composés organophosphorés du type phospho-2 dioxo-1,3 (O–P–O) ou phospho-2 dithio-1,3 (S–P–S) a porté sur des composés cycliques à cinq ou six chaînon (Gallagher, 1977). Rares sont les études qui concernent des cycles à sept (Sato & Goto, 1973; Coulter, 1975; Grand & Robert, 1978) ou à huit chaînon (Kalinin, Andrianov & Struchkov, 1975; Dutasta & Robert, 1978). Les cycles à huit chaînon phosphorés qui possèdent, outre les deux hétéroatomes en position α du phosphore, un hétéroatome en position 6, représentent des modèles intéressants du point de vue stéréochimique et chimique.

D'une part, la conformation du cycle peut être conditionnée par l'existence d'une interaction transannulaire $P \cdots S$ conduisant à une conformation et à une orientation de substituant inattendue au niveau du phosphore. Ainsi, dans le méthyl-2 trioxaphosphocanne-1,3,6,2 (Dutasta & Robert, 1978), le cycle adopte en solution une conformation du type chaise–chaise avec une orientation équatoriale du groupement méthyle, à l'opposé de ce qui se trouve dans le méthyl-2 dioxaphosphorinane-1,3,2 où le groupement méthyle se trouve en position préféren-

tiellement axiale (Albrand, Dutasta & Robert, 1974). D'autre part, des cycles organophosphorés à huit chaînon du type trioxa-1,3,6 ou trithia-1,3,6 peuvent conduire, par un processus de dimérisation analogue à celui observé sur les cycles à cinq (Dutasta, Guimaraes, Grand & Robert, 1979), à six (Albrand, Dutasta & Robert, 1974; Dutasta, Martin & Robert, 1977) et à sept chaînon (Dutasta, Guimaraes & Robert, 1977), à des cycles à seize chaînon formellement analogues aux éther-couronnes (Pedersen, 1967). De telles molécules sont susceptibles de présenter d'intéressantes propriétés complexantes (Grandjean, Laszlo, Picavet & Sliwa, 1978).

Nous rapportons ici la structure moléculaire en phase solide du sulfure de (*tert*-butyl-2 trithiaphosphocanne-1,3,6,2)-2 (I). Aucune étude structurale antérieure n'avait été rapportée sur un composé de ce type qui permet d'examiner la possibilité d'une interaction transannulaire $P \cdots S$.



Partie expérimentale

Le sulfure de (*tert*-butyl-2 trithiaphosphocanne-1,3,6,2)-2 s'obtient en faisant réagir, suivant la méthode décrite pour le sulfure de (*tert*-butyl-2 dithiaphosphorinane-1,3,2)-2 (Dutasta, Martin & Robert, 1977), le sulfure bis(mercaptopéthyl) $[S(CH_2CH_2SH)_2]$ (Aldrich) sur la *tert*-butyldichlorophosphine. Le produit obtenu est identifié par analyse élémentaire, et son spectre de résonance magnétique nucléaire (¹H, ¹³C, ³¹P). Les cristaux (t.f. 420–421 K) sont obtenus à partir d'une solution dans le benzène. Des clichés de Weissenberg montrent les extinctions systématiques ($h0l$, $l = 2n + 1$; $0k0$, $k = 2n + 1$) indicatives du groupe d'espace $P2_1/c$. La densité des cristaux a été

* Membre de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble.

mesurée par flottation dans un mélange cyclohexane-tétrachlorure de carbone.

Un cristal est monté sur un diffractomètre CAD-4 Nonius. 25 réflexions ($6^\circ < \theta < 48^\circ$) [$\lambda(\text{Cu } K\alpha)$ filtrée au nickel] sont utilisées pour un affinement par moindres carrés donnant les paramètres de maille.

L'intensité de 2483 réflexions indépendantes a été mesurée à température ordinaire en mode de balayage ω ($3^\circ < \theta < 70^\circ$) sur un cristal sensiblement cubique de 0,3 mm de côté. Durant la collection des données, trois réflexions ($\bar{1}52, \bar{2}24, 060$) ont été enregistrées périodiquement. Il n'apparaît pas de modification significative dans leur intensité. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation,

Tableau 1. *Coordonnées cristallographiques* ($\times 10^4$) *des atomes*

Les écarts types, mentionnés entre parenthèses, affectent les derniers chiffres des valeurs indiquées.

	x	y	z
S(1)	-2337 (3)	6736 (1)	3699 (1)
P(2)	311 (3)	6612 (1)	3333 (1)
S(3)	3672 (4)	6769 (2)	4624 (2)
C(4)	3046 (15)	6995 (6)	5613 (6)
C(5)	3199 (16)	7994 (6)	5867 (6)
S(6)	1388 (5)	8779 (2)	4875 (2)
C(7)	-1657 (16)	8500 (6)	4557 (7)
C(8)	-3018 (14)	7948 (5)	3583 (6)
S(9)	-32 (4)	7424 (1)	2289 (2)
C(10)	139 (14)	5379 (5)	3023 (6)
C(11)	333 (20)	4790 (6)	3885 (7)
C(12)	-2229 (16)	5176 (6)	2071 (7)
C(13)	2212 (17)	5153 (6)	2852 (7)

Tableau 2. *Distances interatomiques* (Å) *et écarts types entre parenthèses*

P(2)-S(1)	2,093 (3)	P(2)-S(3)	2,114 (3)
S(1)-C(8)	1,808 (8)	S(3)-C(4)	1,833 (8)
C(4)-C(5)	1,500 (12)	C(7)-C(8)	1,551 (11)
S(6)-C(5)	1,808 (9)	S(6)-C(7)	1,832 (9)
P(2)-S(9)	1,945 (3)	P(2)-C(10)	1,850 (7)
C(10)-C(11)	1,558 (11)	C(10)-C(12)	1,540 (11)
C(10)-C(13)	1,546 (11)		

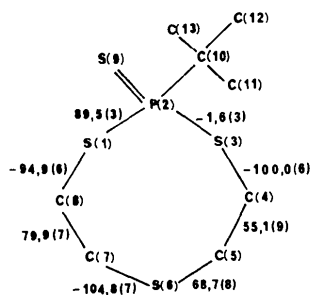


Fig. 1. Angles de torsion ($^\circ$) du sulfure de (*tert*-butyl-2 trithiaphosphocanne-1,3,6,2)-2.

mais non d'absorption ($\mu = 7,1 \text{ mm}^{-1}$). Les phases de 245 réflexions ($E > 1,70$) ont été déterminées par une méthode directe à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Des sections de Fourier, réalisées à partir de la solution ayant la meilleure figure de mérite, ont permis de localiser sept atomes (quatre S, deux C et P). Les six autres atomes de carbone ont été localisés à l'aide de séries de Fourier-différence. Sans prendre en compte la position des atomes d'hydrogène, la structure a été affinée sur 1500 réflexions [critère de choix $F_o > 2\sigma(F_o)$] avec paramètres anisotropes par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme *ORFLS* (Busing & Levy, 1959). Les facteurs R étant définis par $R_{\text{pondéré}} = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$ et $R_{\text{non-pondéré}} = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o|$, on obtient respectivement les valeurs de 0,097 et 0,053. La pondération est définie par $w = [\sigma(F_o)]^{-2}$.

Les coordonnées cristallographiques des atomes et les écarts types correspondants sont donnés dans le Tableau 1. Les distances interatomiques et les angles de liaison sont portés dans les Tableaux 2 et 3. La Fig. 1 donne la valeur des angles de torsion autour des liaisons intracycliques. La Fig. 2 représente une vue stéréoscopique de la molécule réalisée à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965).

A l'aide de séries de Fourier-différence, il a été possible de localiser six atomes d'hydrogène appartenant au cycle et quatre appartenant au groupe *tert*-butyl. La position des atomes d'hydrogène manquants

Tableau 3. *Angles de liaison* ($^\circ$) *et écarts types entre parenthèses*

P(2)-S(3)-C(4)	105,5 (3)	P(2)-S(1)-C(8)	104,5 (3)
S(3)-C(4)-C(5)	112,8 (6)	S(1)-C(8)-C(7)	114,8 (6)
C(4)-C(5)-S(6)	117,3 (6)	C(8)-C(7)-S(6)	112,4 (6)
C(5)-S(6)-C(7)	103,8 (4)	S(1)-P(2)-S(3)	108,9 (1)
S(1)-P(2)-S(9)	115,2 (1)	S(3)-P(2)-S(9)	111,4 (1)
S(1)-P(2)-C(10)	102,0 (3)	S(3)-P(2)-C(10)	104,7 (3)
P(2)-C(10)-C(11)	109,8 (5)	P(2)-C(10)-C(12)	109,9 (5)
P(2)-C(10)-C(13)	108,2 (5)	C(11)-C(10)-C(12)	109,9 (7)
C(11)-C(10)-C(13)	110,3 (7)	C(12)-C(10)-C(13)	108,8 (7)
S(9)-P(2)-C(10)	113,7 (3)		

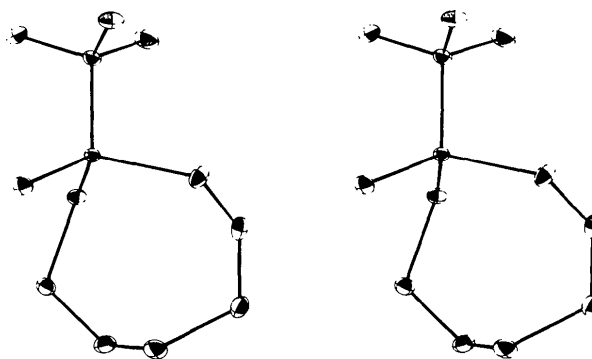


Fig. 2. Vue stéréoscopique du sulfure de (*tert*-butyl-2 trithiaphosphocanne-1,3,6,2)-2.

a été calculée. Après un cycle d'affinement, où la contribution des atomes d'hydrogène est laissée fixe, les facteurs R pondérés et non-pondérés sont ramenés respectivement à 0,082 et 0,043.* La seule différence significative apparaissant alors par rapport à un affinement sans hydrogène est l'augmentation de l'angle C(8)—C(7)—S(6) qui passe de 112,4 à 113,8°.

Discussion

Il est intéressant de comparer les valeurs des angles et longueurs de liaison dans le cycle à huit chaînons étudié ici avec ceux obtenus dans des cycles à cinq chaînons (dithiophospholanes-1,3,2) (Lee & Goodacre, 1971) et dans des cycles à six chaînons (dithiophosphorinanes-1,3,2) (Grand, Martin & Robert, 1976). L'angle S—P—S intracyclique croît régulièrement en allant d'un cycle à cinq (100,5; 98,5°), à six (107,2; 105,6°) et à huit chaînons (108,9°). Une tendance similaire, et approximativement de même amplitude, est observée dans les molécules correspondantes où les atomes de soufre du cycle sont remplacés par des atomes d'oxygène (Dutasta, Grand & Robert, 1978). On peut également observer un accroissement de l'angle P—S—C intracyclique d'environ 10° par passage d'un cycle à cinq chaînons à un cycle à huit. Une telle augmentation de l'angle P—S—C doit correspondre à un passage d'hybridation sp^3 vers une hybridation sp^2 pour l'atome de soufre, par augmentation de la taille du cycle. Une telle évolution se rencontre également dans le cas des composés homologues oxygénés dans lesquels l'angle P—O—C passe de 111,3° pour un cycle à cinq chaînons, à 121,5° dans un cycle à douze chaînons. Cet effet, appelé 'hinge effect' (Verkade, 1974) dans le cas des composés oxygénés, peut avoir d'intéressantes conséquences sur le pouvoir complexant de ces molécules, puisque l'accroissement du caractère p des doublets libres du soufre peut entraîner une plus grande capacité à donner des liaisons de type p -donneur.

La molécule, qui ne présente pas une conformation symétrique à l'état solide, montre une différence dans les longueurs et angles de liaison qui se correspondent dans les deux fragments S—CH₂—CH₂—S—P [par exemple, C(4)—C(5) 1,500 (12) Å et C(7)—C(8) 1,551 (11) Å; C(4)—C(5)—S(6) 117,3 (6)° et C(8)—C(7)—S(6) 112,4 (6)°]. Il est à remarquer toutefois qu'en terme d'énergie, en supposant des potentiels harmoniques (Allinger & Hickey, 1975), ces différences restent inférieures à 4,2 kJ mol⁻¹.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34269; 15 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.

Des composés homologues cycliques à huit chaînons, où l'atome de phosphore a été remplacé par un atome d'arsenic (chloro-2 trithiarsocanne-1,3,6,2) (Dräger, 1974), ou par un atome d'antimoine (chloro-2 trithiastibocanne-1,3,6,2) (Dräger & Engler, 1974), présentent également à l'état solide une conformation asymétrique avec des différences entre les angles et distances qui se correspondent dans les deux fragments homologues du cycle. Il est à remarquer que, dans ces deux composés, la valeur des angles de valence au niveau du soufre est inférieure à celle observée dans le composé phosphoré étudié. Dans les deux molécules arséniées et antimoniées citées ci-dessus, il existe une importante interaction transannulaire As...S et Sb...S. Les distances entre atomes non liés (As...S = 2,72 Å; Sb...S = 2,86 Å) sont en effet sensiblement inférieures à la somme des rayons de van der Waals des atomes correspondants (3,85 et 4,05 Å, respectivement) (Pauling, 1960). Au contraire dans le cycle à huit chaînons phosphoré étudié ici, la distance P(2)...S(6), égale à 3,8 Å, est légèrement supérieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes correspondants (3,75 Å) montrant ainsi l'absence d'interaction transannulaire. Il importe de remarquer que la comparaison faite ici sur la possibilité d'interaction transannulaire avec l'atome de soufre en position 6 se rapporte à des composés arséniés et antimoniés tricoordinés, alors que le dérivé phosphoré considéré est tétracoordiné. On notera également qu'il n'y a pas d'interaction entre les atomes de soufre S(6) et S(9), la distance entre les atomes S(6) et S(9) étant supérieure à 4 Å.

La conformation asymétrique du cycle, dont les angles de torsion autour des liaisons sont présentés à la Fig. 1, ne peut être caractérisée par la nomenclature utilisée dans le cyclooctane (Anet & Krane, 1973).

L'étude (diffraction des rayons X et résonance magnétique nucléaire ¹H, ³¹P, ¹³C) de divers cycles phosphorés tri- et tétracoordinés à huit chaînons et contenant divers hétéroatomes en positions 1, 3 et 6, est actuellement en cours afin de déterminer les conditions d'existence des interactions transannulaires P...S.

Nous remercions le Dr E. Duée pour l'adaptation des programmes utilisés dans ce travail.

Références

- ALBRAND, J. P., DUTASTA, J. P. & ROBERT, J. B. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4584–4587.
 ALLINGER, N. L. & HICKEY, M. J. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5167–5177.
 ANET, F. A. L. & KRANE, J. (1973). *Tetrahedron Lett.* pp. 5029–5032.
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1959). *ORFLS*. Report ORNL-59-4-37. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 COULTER, C. L. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4084–4088.
 DRÄGER, M. (1974). *Chem. Ber.* **107**, 2601–2611.

- DRÄGER, M. & ENGLER, M. (1974). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **405**, 183–192.
- DUTASTA, J. P., GRAND, A. & ROBERT, J. B. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3820–3822.
- DUTASTA, J. P., GUIMARAES, A. C., GRAND, A. & ROBERT, J. B. (1979). *Tetrahedron*, **35**, 197–207.
- DUTASTA, J. P., GUIMARAES, A. C. & ROBERT, J. B. (1977). *Tetrahedron Lett.* pp. 801–804.
- DUTASTA, J. P., MARTIN, J. & ROBERT, J. B. (1977). *J. Org. Chem.* **42**, 1662–1663.
- DUTASTA, J. P. & ROBERT, J. B. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1925–1927.
- GALLAGHER, M. J. (1977). *Stereochemistry of Heterocyclic Compounds*. Part II. *Oxygen, Sulfur Mixed N, O and S*, ch. V, édité par W. L. F. ARMAREGO. New York: John Wiley.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GRAND, A., MARTIN, J. & ROBERT, J. B. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1244–1247.
- GRAND, A. & ROBERT, J. B. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 199–204.
- GRANDJEAN, J., LASZLO, P., PICAVET, J. P. & SLIWA, H. (1978). *Tetrahedron Lett.* pp. 1861–1862.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KALININ, A. E., ANDRIANOV, V. G. & STRUCHKOV, YU. T. (1975). *Zh. Strukt. Khim.* **16**, 1041–1049.
- LEE, J. D. & GOODACRE, G. W. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1055–1061, 1841–1845.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PEDERSEN, C. J. (1967). *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2495–2596, 7017–7036.
- SATO, T. & GOTO, G. (1973). *Chem. Commun.* pp. 494–495.
- VERKADE, J. G. (1974). *Bioinorg. Chem.* **3**, 165–175.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1626–1629

Crystal and Molecular Structure of β -5-Isopropyl-2'-deoxyuridine

BY M. CZUGLER, A. KÁLMÁN, J. T. SÁGI, A. SZABOLCS AND L. ÖTVÖS

Central Research Institute of Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, POB 17, H-1525, Hungary

(Received 30 January 1979; accepted 20 March 1979)

Abstract

$C_{12}H_{18}N_2O_5$ is monoclinic, space group $P2_1$, with $a = 7.999$ (1), $b = 16.266$ (6), $c = 4.855$ (3) Å, $\beta = 94.34$ (8)°, $Z = 2$. The final $R = 0.061$ for 992 counter reflexions. C(8) of the isopropyl moiety lies in the best plane of the pyrimidine ring while C(7) and C(9) are displaced by 0.22 and 1.59 Å. The glycosidic torsion angle O(1')–C(1')–N(1)–C(6) is 64.4° (*anti* conformation). The sugar ring has the usual C(2')-*endo* conformation. The arrangement about C(4')–C(5') is such that O(5') is oriented *gauche-gauche* (g^+) with respect to O(1') and C(3').

Introduction

The polymerization of a series of 5-alkyl-substituted 2'-deoxyuridine triphosphates by *Escherichia coli* DNA polymerase-I enzyme has recently been studied in our laboratory (Sági, Szabolcs, Szemző & Ötvös, 1977). A decreased reaction rate of the title compound with respect to that of the other derivatives has been thought to be correlated with some steric effect of the isopropyl moiety. In order to shed light on this question, the conformations of the title compound and β -5-ethyl-2'-

deoxyuridine have been determined in the crystalline state. Our structure determinations form part of the series of X-ray analyses of 5-substituted 2'-deoxyuridines (Barr, Hamor & Walker, 1978; and references herein) studied as potential antiviral and antitumor agents (Torrence, Spencer, Bobst, Descamps & De Clercq, 1978).

Experimental

The title compound and other 5-alkyl-2'-deoxyuridine derivatives studied in enzymatic reactions (Sági *et al.*, 1977) were synthesized in our laboratory (Szabolcs, Sági & Ötvös, 1975; Ötvös, Szabolcs, Sági & Szemző, 1975). Cell dimensions were determined from Weissenberg and precession photographs. Intensities were measured on a Stoe–Güttinger two-circle diffractometer with Ni-filtered Cu $K\alpha$ radiation (Kálmán, Simon, Schawartz & Horváth, 1974). 1002 reflexions were scanned, of which 992 with $I - 2.5\sigma(I) \geq 0$ were used in the analysis. No absorption correction was made.

Crystal data

$C_{12}H_{18}N_2O_5$, $M_r = 270.29$, monoclinic, $a = 7.999$ (1), $b = 16.266$ (6), $c = 4.855$ (3) Å, $\beta =$
© 1979 International Union of Crystallography