

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CAMERMAN, N. & CAMERMAN, A. (1970). *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2523–2527.
- CAMERMAN, N. & NYBURG, S. C. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 388–394.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
- EINSTEIN, J. R., HOSSZU, J. L., LONGWORTH, J. W., RAHN, R. O. & WEI, C. H. (1967). *Chem. Commun.* pp. 1063–1064.
- FLEISCHER, E. B., STONE, A. L. & DEWAR, R. B. K. (1966). *MAGIC – Multiphase Automatic Generation from Intensities in Centric Crystals*. Univ. of Chicago, Illinois.
- FLIPPEN, J. L. & KARLE, I. L. (1971). *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2762–2768.
- GIBSON, J. W. & KARLE, I. L. (1971). *J. Cryst. Mol. Struct.* **1**, 115–121.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP-II*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KARLE, I. L. (1976). In *Photochemistry and Photobiology of Nucleic Acids*. Vol. 1, *Chemistry*, edited by S. Y. WANG. New York: Academic Press.
- LEONARD, N. J., GOLANKIEWICZ, K., MCCREDIE, R. S., JOHNSON, S. M. & PAUL, I. C. (1969). *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5855–5862.
- LOCHMANN, E.-R. (1963). *Naturwissenschaften*, **50**, 474–475.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- WEI, C. H. & EINSTEIN, J. R. (1968). Paper L9. Am. Crystallogr. Assoc. Meet., Buffalo, New York, 11–16 August.
- WEI, C. H. & EINSTEIN, J. R. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 205–213.
- WEINBLUM, D. (1969). *Radiat. Res.* **39**, 731–744.
- WEINBLUM, D. & JOHNS, H. E. (1966). *Biochim. Biophys. Acta*, **114**, 450–459.
- WULFF, D. L. & FRAENKEL, G. (1961). *Biochim. Biophys. Acta*, **51**, 332–339.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 414–418

Structure du Benzoyl-1 *n*-Butyl-2 Phénacylidène-3 Tétrahydro-1,2,3,4 Quinoxaline

PAR B. VIOSSAT

Laboratoire de Chimie Minérale, UER de Médecine et de Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes, 86034 Poitiers CEDEX, France

N. RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France

ET Y. METTEY ET J.-M. VIERFOND

Laboratoire de Chimie Organique, UER de Médecine et de Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes, 86034 Poitiers CEDEX, France

(Reçu le 10 janvier 1980, accepté le 22 septembre 1980)

Abstract

Crystalline $C_{27}H_{26}N_2O_2$ is monoclinic, space group $P2_1/b$, with $a = 11.335$ (3), $b = 13.012$ (2), $c = 15.513$ (6) Å, $\gamma = 98.56$ (3)°, $Z = 4$, $D_m = 1.22$ (1) and $D_x = 1.204$ Mg m⁻³. Data were collected on an Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer using Mo $K\alpha$ radiation. The crystal structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares analysis to a final R of 0.055 for 1784 independent reflections. All the H atoms, except those attached to the last two C atoms of the butyl group, were located and refined. The crystal structure can be regarded as consisting of either layers parallel to the (120) plane or

0567-7408/81/020414-05\$01.00

columns built along 2_1 axes parallel to Oz in the (100) plane. An intramolecular N–H...O hydrogen bond forms a pseudo-ring in which four bonds are involved with non-located π electrons. The interatomic distances and bond angles are in good agreement with values reported in the literature.

Introduction

La préparation du benzoyl-1 *n*-butyl-2 phénacylidène-3 tétrahydro-1,2,3,4 quinoxaline a été réalisée dans le cadre de la recherche de molécules susceptibles de présenter une action anti-inflammatoire. Les méthodes

© 1981 International Union of Crystallography

spectrographiques classiques (IR, ^1H RMN, ^{13}C RMN) n'ont pas permis d'élucider complètement sa structure. Pour celle-ci, trois formes tautomères, deux formes cétoniques et une forme énolique (Mettey, 1980) paraissaient envisageables. Le spectre IR ne montre pas de bandes OH ou NH. En solution dans CDCl_3 , la RMN du proton fait apparaître un seul pic échangeable par D_2O à 12,7 p.p.m., pic que l'on peut attribuer à un proton engagé dans une liaison hydrogène et appartenant soit à un OH, soit à un NH. La RMN du ^{13}C ne permet pas non plus de conclure. L'étude cristallographique a été entreprise dans le but de confirmer et de compléter les informations fournies par les méthodes précédentes. Afin d'obtenir des cristaux de taille et de qualité convenables, le produit a été recristallisé dans le méthanol anhydre. Le monocristal choisi mesure environ $0,20 \times 0,25 \times 0,40$ mm.

Détermination de la structure

Les spectres obtenus à la chambre de précession avec le rayonnement $\text{Mo K}\alpha$ montrent un réseau de symétrie monoclinique. Les extinctions systématiques ($hk0: k = 2n + 1$ et $00l: l = 2n + 1$) sont celles du groupe $P2_1/b$.

2362 réflexions indépendantes ont été mesurées avec un diffractomètre automatique effectuant un balayage $\omega/2\theta$ d'amplitude $s(^{\circ}) = 1,15 + 0,50 \text{ tg } \theta$. Elles appartiennent au domaine défini par: $0 \leq \theta \leq 21,6^{\circ}$; $-11 \leq h \leq 11$; $0 \leq k \leq 13$ et $0 \leq l \leq 15$. 1784 ont des intensités qui vérifient la relation $I \geq 2\sigma(I)$; elles ont été considérées comme observées et utilisées pour l'affinement de la structure. Les réflexions d'indices $\bar{3}00$, $00\bar{6}$ et 006 , choisies pour vérifier périodiquement la stabilité des conditions de fonctionnement du diffractomètre et constater une éventuelle dégradation du cristal sous l'action du rayonnement X, ont été mesurées toutes les 200 réflexions. L'écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure correspondant à ces trois réflexions est égal à 0,024. Il n'a pas été fait de corrections d'absorption ($\mu = 0,071 \text{ mm}^{-1}$).

La structure a été résolue par la méthode de la multiresolution à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) avec 250 facteurs de structure normalisés dont les modules sont supérieurs ou égaux à 1,62. Après affinement des paramètres de position et d'agitation thermique isotrope puis anisotrope des atomes d'oxygène, d'azote et de carbone, une série-différence a fourni les positions de 21 atomes d'hydrogène. Les cinq autres atomes d'hydrogène contenus dans l'unité asymétrique appartiennent à l'extrémité de la chaîne butyle. En raison de la forte agitation des atomes de carbone sur lesquels ils sont fixés, ils n'ont pas été localisés avec une précision satisfaisante. Les coordonnées des atomes d'hydrogène ont seules été affinées; les coefficients d'agitation thermique isotrope qui leur ont été attribués sont ceux

des atomes auxquels ils sont liés. Le programme d'affinement utilisé est celui de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de diffusion introduits dans ce programme sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). La valeur finale obtenue

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température équivalents et écarts-type

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	B_{eq} (\AA^2)
O(11)	-0,1505 (3)	0,0491 (3)	0,5242 (3)	5,9 (2)
O(23)	0,2026 (3)	0,2234 (3)	0,1921 (2)	4,7 (2)
N(1)	-0,0726 (3)	0,1948 (3)	0,4535 (3)	3,2 (2)
N(4)	0,0621 (4)	0,2707 (3)	0,3184 (3)	3,9 (2)
C(2)	0,0467 (4)	0,1629 (4)	0,4462 (3)	3,3 (2)
C(3)	0,0919 (4)	0,1847 (3)	0,3559 (3)	3,1 (2)
C(5)	-0,0103 (5)	0,4368 (4)	0,3295 (4)	5,1 (3)
C(6)	-0,0808 (5)	0,4989 (4)	0,3717 (5)	6,1 (3)
C(7)	-0,1477 (6)	0,4627 (4)	0,4417 (5)	5,7 (3)
C(8)	-0,1455 (5)	0,3625 (4)	0,4720 (4)	4,3 (2)
C(9)	-0,0783 (4)	0,2991 (4)	0,4286 (3)	3,3 (2)
C(10)	-0,0094 (4)	0,3364 (4)	0,3591 (4)	3,7 (2)
C(11)	-0,1666 (4)	0,1266 (4)	0,4837 (3)	3,8 (3)
C(12)	-0,2902 (4)	0,1443 (3)	0,4622 (3)	3,6 (2)
C(13)	-0,3203 (5)	0,1642 (5)	0,3788 (4)	5,8 (3)
C(14)	-0,4387 (6)	0,1690 (6)	0,3587 (5)	7,8 (4)
C(15)	-0,5225 (6)	0,1565 (6)	0,4201 (6)	8,3 (4)
C(16)	-0,4935 (6)	0,1368 (7)	0,5023 (5)	8,5 (4)
C(17)	-0,3760 (5)	0,1284 (5)	0,5245 (4)	5,8 (3)
C(18)	0,1355 (5)	0,2150 (5)	0,5117 (4)	4,6 (3)
C(19)	0,0955 (6)	0,1968 (6)	0,6043 (4)	6,1 (3)
C(20)	0,1962 (7)	0,2281 (7)	0,6684 (4)	9,2 (4)
C(21)	0,2718 (8)	0,1391 (9)	0,6814 (6)	12,4 (5)
C(22)	0,1651 (4)	0,1241 (4)	0,3178 (3)	3,3 (2)
C(23)	0,2214 (4)	0,1476 (4)	0,2366 (3)	3,5 (3)
C(24)	0,3090 (4)	0,0811 (4)	0,2040 (5)	3,5 (3)
C(25)	0,3876 (5)	0,1193 (4)	0,1397 (4)	4,9 (3)
C(26)	0,4726 (6)	0,0622 (5)	0,1089 (4)	6,5 (4)
C(27)	0,4772 (6)	-0,0355 (5)	0,1419 (5)	7,5 (4)
C(28)	0,3980 (5)	-0,0765 (5)	0,2041 (6)	6,7 (3)
C(29)	0,3150 (5)	-0,0177 (4)	0,2362 (4)	4,8 (3)

Tableau 2. Distances interatomiques (\AA) et écarts-type

N(1)—C(2)	1,477 (6)	C(12)—C(17)	1,365 (8)
N(1)—C(9)	1,421 (6)	C(13)—C(14)	1,388 (10)
N(1)—C(11)	1,365 (6)	C(14)—C(15)	1,338 (11)
C(2)—C(3)	1,504 (7)	C(15)—C(16)	1,352 (12)
C(2)—C(18)	1,517 (7)	C(16)—C(17)	1,395 (9)
C(3)—N(4)	1,348 (6)	C(18)—C(19)	1,515 (9)
C(3)—C(22)	1,363 (7)	C(19)—C(20)	1,523 (10)
N(4)—C(10)	1,411 (7)	C(20)—C(21)	1,553 (15)
C(5)—C(6)	1,383 (9)	C(22)—C(23)	1,424 (7)
C(5)—C(10)	1,386 (7)	C(23)—O(23)	1,248 (6)
C(6)—C(7)	1,367 (10)	C(23)—C(24)	1,499 (8)
C(7)—C(8)	1,390 (8)	C(24)—C(25)	1,380 (8)
C(8)—C(9)	1,380 (8)	C(24)—C(29)	1,389 (8)
C(9)—C(10)	1,376 (7)	C(25)—C(26)	1,386 (9)
C(11)—O(11)	1,225 (7)	C(26)—C(27)	1,380 (10)
C(11)—C(12)	1,491 (7)	C(27)—C(28)	1,370 (10)
C(12)—C(13)	1,372 (9)	C(28)—C(29)	1,391 (9)

Tableau 3. Angles des liaisons ($^\circ$) et écarts-type

C(2)—N(1)—C(9)	114,9 (3)	O(11)—C(11)—C(12)	120,1 (4)
C(2)—N(1)—C(11)	120,2 (4)	C(11)—C(12)—C(13)	120,4 (5)
C(9)—N(1)—C(11)	124,9 (4)	C(11)—C(12)—C(17)	118,9 (5)
N(1)—C(2)—C(3)	108,6 (4)	C(13)—C(12)—C(17)	120,3 (5)
N(1)—C(2)—C(18)	113,5 (4)	C(12)—C(13)—C(14)	119,3 (6)
C(3)—C(2)—C(18)	110,8 (4)	C(13)—C(14)—C(15)	120,5 (7)
C(2)—C(3)—N(4)	116,0 (4)	C(14)—C(15)—C(16)	120,4 (7)
C(2)—C(3)—C(22)	121,0 (4)	C(15)—C(16)—C(17)	120,6 (7)
N(4)—C(3)—C(22)	122,9 (4)	C(16)—C(17)—C(12)	118,7 (6)
C(3)—N(4)—C(10)	123,2 (4)	C(2)—C(18)—C(19)	113,7 (5)
C(3)—N(4)—H(N4)	114 (4)	C(18)—C(19)—C(20)	112,5 (5)
C(10)—N(4)—H(N4)	123 (4)	C(19)—C(20)—C(21)	111,1 (7)
C(6)—C(5)—C(10)	118,7 (5)	C(3)—C(22)—C(23)	123,5 (5)
C(5)—C(6)—C(7)	120,9 (6)	C(22)—C(23)—O(23)	122,4 (5)
C(6)—C(7)—C(8)	120,4 (6)	C(22)—C(23)—C(24)	112,5 (5)
C(7)—C(8)—C(9)	119,0 (5)	O(23)—C(23)—C(24)	118,4 (5)
C(8)—C(9)—C(10)	120,4 (5)	C(23)—C(24)—C(25)	118,9 (5)
C(8)—C(9)—N(1)	123,1 (4)	C(23)—C(24)—C(29)	122,7 (5)
N(1)—C(9)—C(10)	116,5 (4)	C(25)—C(24)—C(29)	118,3 (5)
N(4)—C(10)—C(9)	118,9 (4)	C(24)—C(25)—C(26)	121,3 (5)
N(4)—C(10)—C(5)	120,5 (5)	C(25)—C(26)—C(27)	119,3 (6)
C(5)—C(10)—C(9)	120,5 (5)	C(26)—C(27)—C(28)	120,5 (7)
N(1)—C(11)—O(11)	120,9 (5)	C(27)—C(28)—C(29)	119,7 (6)
N(1)—C(11)—C(12)	118,9 (4)	C(28)—C(29)—C(24)	120,7 (5)

pour le facteur R est égale à 0,055.* La numérotation utilisée pour désigner les atomes est indiquée sur la Fig. 1. Les valeurs des coordonnées atomiques relatives et des facteurs d'agitation thermique équivalents sont rapportées dans le Tableau 1. Dans les Tableaux 2 et 3 sont rassemblés respectivement les principales distances interatomiques et les angles que font entre elles les liaisons réalisées par un même atome.

Discussion

La Fig. 1, obtenue avec le programme *ORTEP* (Johnson, 1965), donne une vue en perspective de la molécule. Elle met en évidence, grâce à la représentation des ellipsoïdes d'agitation thermique, la forte agitation des atomes C(20) et C(21) situés à l'extrémité de la chaîne butyle, de C(14), C(15) et C(16) (noyau *E*) et de C(26), C(27) et C(28) (noyau *D*). La Fig. 2 représente une projection des molécules suivant la direction c . Elle montre que la structure peut être considérée comme formée de couches de molécules dont l'orientation est sensiblement celle du plan (120), ou de piles de molécules édifiées le long des deux axes 2_1 , parallèles à Oz dans le plan (100). Sur cette figure, les molécules les plus proches de l'observateur regardant dans le sens des z décroissants sont tracées en traits gras.

* La liste des facteurs de structure, les coordonnées des atomes d'hydrogène, les coefficients d'agitation thermique, les plans moyens et les distances C—H et N—H ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35714; 17 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.

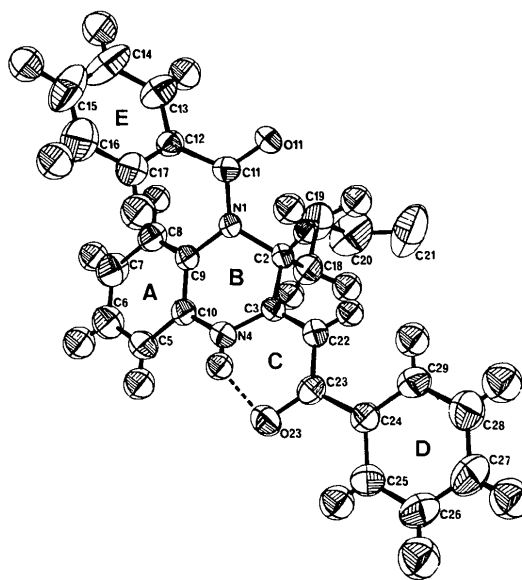


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule de benzoyl-1 *n*-butyl-2 phénacylidène-3 tétrahydro-1,2,3,4 quinoxaline; numérotation des atomes et désignation des cycles.

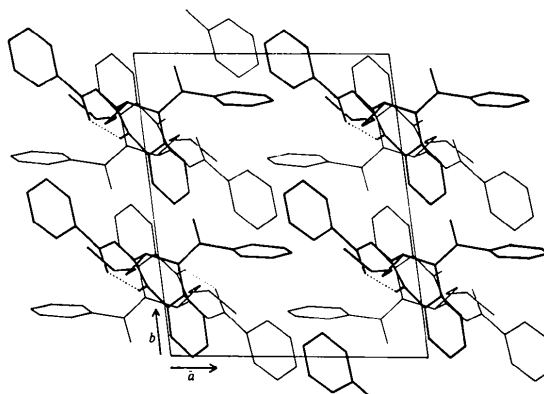


Fig. 2. Projection des molécules suivant la direction c .

Les atomes C(5), C(6), C(7) et C(8), appartenant au cycle *A* (Fig. 1), sont situés dans le plan $P(1)$ défini par N(1), C(9), C(10) et N(4) ou sont extrêmement proches de ce plan. C(2), C(3), les groupements butyle et phénacylidène se trouvent, à l'exception de O(23), du même côté du plan $P(1)$; le groupement benzoyle est situé de l'autre côté du même plan. La liaison hydrogène intramoléculaire N(4)—H(N4)···O(23), longue de 2,655 (6) Å, ferme le contour polygonal N(4)C(3)C(22)C(23)O(23) et esquisse un cycle supplémentaire. Ce contour, noté *C* sur la Fig. 1, est plan aux incertitudes près. Le plan moyen correspondant [plan $P(2)$] fait avec $P(1)$ un angle voisin de 17° . L'angle N(4)—H(N4)···O(23) mesure $138(5)^\circ$ et l'angle H(N4)···O(23)—C(23) $99(1)^\circ$. Si $P(3)$ désigne le plan défini par les atomes du noyau *D*, l'angle $P(1)$, $P(3)$ vaut 9° et l'angle $P(2)$, $P(3)$ 19° . La droite

N(1)—C(11) est inclinée de 29° environ sur le plan $P(1)$. $P(4)$ et $P(5)$, définis respectivement par N(1), C(11), O(11), C(12) et par les atomes du cycle E , forment un dièdre de 47° et font avec $P(1)$ des angles de 51 et de 64°. Les distances au plan $P(1)$ des atomes O(11) [0,360 (4)], C(11) [0,663 (5)], C(12) [1,821 (5)], C(14) [3,102 (7)] et C(17) [2,811 (6) Å] indiquent les positions relatives de ces plans par rapport à $P(1)$.

Dans la partie de la molécule constituée par le cycle A et les atomes N(1) et N(4), on retrouve, aux incertitudes près, les caractéristiques géométriques de la partie correspondante de la molécule d'hydroxy-2 quinoxaline (Stępien, Grabowski, Cygler & Wajzman, 1976). Les différences essentielles avec cette molécule concernent l'atome C(2) et les liaisons N(1)—C(2) et C(2)—C(3). C(2) possède ici le caractère sp^3 et les liaisons N(1)—C(2) [1,477 (6)] et C(2)—C(3) [1,504 (7) Å] sont du type σ ; les liaisons correspondantes de l'hydroxy-2 quinoxaline mesurent respectivement 1,313 (10) et 1,451 (10) Å. Les distances N(4)—C(3) [1,348 (6)], C(3)—C(22) [1,363 (7)] et C(22)—C(23) [1,424 (7) Å], du même ordre de grandeur que les distances N—C ou C—C dans les noyaux pyridiniques (Bak, Hansen & Rastrup-Andersen, 1954), indiquent l'existence d'une orbitale délocalisée à laquelle participent vraisemblablement le doublet non partagé de N(4) et les électrons π de la liaison C(23)—O(23). Pour exprimer ces faits, on peut utiliser les deux formes limites mésomères représentées sur la Fig. 3. La participation du doublet libre de N(4) à la délocalisation électronique dans le contour C de préférence au cycle B est sans doute en relation avec le caractère sp^3 de l'atome C(2). H(N4) se fixe sur N(4) et non sur O(23) en raison, semble-t-il, de l'existence de plusieurs liaisons de van der Waals intermoléculaires issues de O(23) (Tableau 4). Ces liaisons ont pour effet d'atténuer le caractère électronégatif de l'atome d'oxygène. Les liaisons C(11)—C(12) et C(23)—C(24) ont des longueurs tout à fait comparables à celles observées généralement pour les liaisons Csp^2-Csp^2 . Il n'y a donc pas, dans les deux groupements benzoyle, interaction entre la fonction carbonyle et les électrons π du noyau aromatique. Comme cela a été indiqué précédemment, le doublet π de C(23)—O(23) participe à l'orbitale délocalisée du contour C . Celui de C(11)—O(11) et le doublet non liant de N(1) paraissent délocalisés sur l'ensemble des trois atomes N(1), C(11) et O(11), ce qui explique le raccourcissement de N(1)—C(11) [1,365 (6) Å].

Les distances entre deux atomes de carbone voisins des noyaux A et D sont comprises entre 1,367 et 1,391 Å et admettent respectivement pour longueurs moyennes 1,380 et 1,383 Å. Les valeurs trouvées pour leurs homologues du noyau E vont de 1,338 à 1,395 Å; elles sont donc beaucoup moins homogènes. Toutefois, leur valeur moyenne (1,368 Å) n'est pas sensiblement différente de celles relatives aux noyaux A et D .

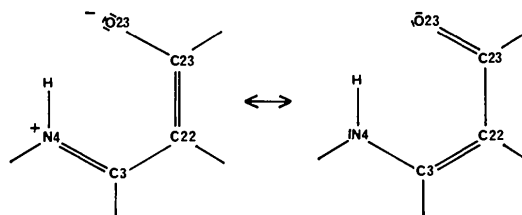


Fig. 3. Formes limites mésomères du contour N(4)C(3)C(22)-C(23)O(23).

Tableau 4. Principales interactions de van der Waals (Å) et écarts-type

O(11)—C(18 ^l)	3,510 (7)	C(16)—C(17 ^v)	3,570 (10)
O(23)—C(28 ^{ll})	3,544 (7)	C(16)—C(16 ^v)	3,541 (17)
O(23)—C(29 ^{ll})	3,596 (6)	C(20)—C(10 ^{vl})	3,662 (9)
O(23)—C(8 ^{lll})	3,621 (7)	C(22)—C(5 ^{lv})	3,697 (7)
O(23)—C(17 ^{lll})	3,635 (7)	C(23)—C(5 ^{lv})	3,650 (7)
C(10)—C(20 ^{lll})	3,662 (9)		

Positions équivalentes

(i)	$-x, -y, 1 - z$	(iv)	$x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
(ii)	$x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$	(v)	$-1 - x, -y, 1 - z$
(iii)	$-x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$	(vi)	$-x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$

Autour de la liaison C(2)—C(18) (chaîne butyle), l'angle de torsion vaut 180 ou 57° selon qu'on le calcule avec C(3) ou avec N(1). Les angles de torsion relatifs aux liaisons C(18)—C(19) et C(19)—C(20) mesurent respectivement 167 et -84°. Ainsi, par rapport à C(2)—C(18), C(3) et C(19) occupent des positions opposées et il en est presque de même pour C(2) et C(20) par rapport à C(18)—C(19).

Outre la liaison hydrogène intramoléculaire N(4)—H(N4)···O(23) déjà mentionnée, on peut considérer comme vraisemblable l'existence de deux liaisons hydrogène intermoléculaires du type C—H···O. Il s'agit de C(2)—H(C2)···O(11^l) et de C(22)—H(C22)···O(11^l). Les distances C(2)—O(11^l) [3,189 (7)] et C(22)—O(11^l) [3,317 (6) Å] d'une part, les angles C(2)—H(C2)···O(11^l) [138 (4)] et C(22)—H(C22)···O(11^l) [150 (4)°] d'autre part, sont compatibles avec les valeurs rapportées par Hamilton & Ibers (1968) pour des liaisons de ce type. De plus, la polarisation de la liaison C(2)—H(C2) dans le sens C^(δ-)—H^(δ+) concorde avec une stabilisation du carbanion correspondant par les systèmes de type allylique C(2)···N(1)···C(11), C(2)···C(3)···C(22) et C(2)···C(3)···N(4), tandis que celle de la liaison C(22)—H(C22) peut s'expliquer par le caractère π important de la liaison C(3)—N(4) et par la présence en α du carbonyle C(23)O(23).

Les interactions de van der Waals les plus importantes sont rapportées dans le Tableau 4.

Les distances interatomiques et les angles des liaisons ont été calculés avec le programme *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964), les distances aux plans moyens et les angles entre les plans moyens avec le programme *NRC* (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966).

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. *World List of Crystallographic Computer Programs*, p. 52. Utrecht: Oosthoek.
- BAK, B., HANSEN, L. & RASTRUP-ANDERSEN, J. (1954). *J. Chem. Phys.* **22**, 2013–2017.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*. New York: Benjamin.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 71–98. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- METTEY, Y. (1980). Thèse de Doctorat ès Sciences pharmaceutiques, Poitiers.
- STĚPIĚN, A., GRABOWSKI, M. J., CYGLER, M. & WAJSMAN, E. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2048–2050.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 418–424

Structures Comparées de Deux Tétrahydrothiophènes: l'Hydroxy-3-*c* Diphenyl-3-*t*,5-*t* Tétrahydrothiophène-2-*r*-carboxylate d'Ethyle et l'Hydroxy-3-*c* (Méthoxy-4 phényl)-5-*t* Phényl-3-*t* Tétrahydrothiophène-2-*r*-carboxylate d'Ethyle

PAR S. TOURÉ

Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Nationale de Côte d'Ivoire, 04 BP 322, Abidjan 04, Côte d'Ivoire

J. LAPASSET

Groupe de Dynamique des Phases Condensées, Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, associé au CNRS, USTL, 34060 Montpellier CEDEX, France

A. XICLUNA

Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, UER des Sciences Médicales et Pharmaceutiques, 25030 Besançon CEDEX, France

ET H. BODOT

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université de Provence, Centre de Saint Jérôme, 13397 Marseille CEDEX 4, France

(Reçu le 2 octobre 1978, accepté le 30 septembre 1980)

Abstract

$C_{19}H_{20}O_3S$, $M_r = 328$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 10.188$ (2), $b = 16.377$ (3), $c = 10.443$ (2) Å, $\beta = 102.14$ (2)°, $Z = 4$, $V = 1703.3$ Å³, $d_x = 1.28$ Mg m⁻³. $C_{20}H_{22}O_4S$, $M_r = 358$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 18.223$ (7), $b = 9.495$ (5), $c = 5.619$ (4) Å, $\alpha = 107.02$ (3), $\beta = 86.47$ (5), $\gamma = 95.56$ (4)°, $Z = 2$, $V = 924.7$ Å³, $d_x = 1.29$ Mg m⁻³. The crystal structures of

both compounds were solved by *MULTAN* and refined by least-squares methods to $R = 0.068$ (2895 reflexions) and $R = 0.070$ (2163) for the C_{19} and C_{20} compounds respectively. The molecular structure of the C_{19} compound shows a half-chair ring conformation with all the substituents in equatorial or pseudo-equatorial positions, except for the hydroxy group. In the C_{20} compound, the substituents are in similar positions, but the ring conformation is intermediate