

parameters, the two molecules are identical. However, Table 4 shows that there are small, though significant differences between the conformations of the two molecules, especially at the more flexible regions of the structures.

The molecules of the title compound adopt the propeller conformation seen in related structures: in tamoxifen (Précigoux, Courseille, Geoffre & Hospital, 1979), in its *cis* isomer (Kilbourn & Owston, 1970), in the 1-*p*-(diethylaminoethoxy) analogue clomiphene (Ernst & Hite, 1976), and in the 1-*p*-(2-pyrrolidene-ethoxy) derivative nafoxidine (Camerman *et al.*, 1980). In all cases, the angle between the phenyl rings is 50–60°. Each phenyl ring is planar within experimental error.

The present analysis has confirmed the *trans* arrangement of the ethyl group relative to the methoxyphenyl ring. This arrangement appears to be necessary for antiœstrogenic activity, and is found in the other active analogues investigated crystallographically (Camerman *et al.*, 1980). The high degree of conformational similarity noted by these authors, and

shown in Table 4, does suggest a unique and specific protein receptor site for these molecules.

We are grateful to the Cancer Research Campaign (grant SP1384 and Career Development Award to SN), the Medical Research Council (to ABF), and EORTC (to FL) for support.

References

- CAMERMAN, N., CHAN, L. Y. Y. & CAMERMAN, A. (1980). *J. Med. Chem.* **23**, 941–945.
 ERNST, S. & HITE, G. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 291–293.
 HARPER, M. J. K. & WALPOLE, A. L. (1966). *Nature (London)*, **212**, 87.
 KILBOURN, B. T. & OWSTON, P. G. (1970). *J. Chem. Soc. B*, 1–5.
 PRÉCIGOUX, G., COURSEILLE, C., GEOFFRE, S. & HOSPITAL, M. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 3070–3072.
 SOHÁR, P., ÁBRÁHAM, G., SCHNEIDER, G., HORVÁTH, T. & FUGGERTH, E. (1979). *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **100**, 69–74.
 WEEKS, C. M., GRIFFIN, J. F. & DUAX, W. L. (1977). *Am. Crystallogr. Assoc. Summer Meet.*, Abstract PB6.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1027–1030

Amino-1 Désoxy-1 (Thioxométhylène)-*N,O*-1,2 β -D-Lyxopyrannose

PAR P. BRIARD ET R. ROQUES

Laboratoire de Cristallographie de l'Université Nationale de Côte d'Ivoire, 04 BP 322, Abidjan 04, Côte d'Ivoire

G. GOSSELIN ET J. L. IMBACH

Laboratoire de Chimie Bio-Organique, ERA n° 195 du CNRS,
 Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier CEDEX, France

J. L. MONTERO

Laboratoire de Chimie Organique Physique et Thérapeutique, Université Nationale de Côte d'Ivoire,
 04 BP 322 Abidjan 04, Côte d'Ivoire

ET J. P. DECLERCQ ET G. GERMAIN

Laboratoire de Chimie Physique et Cristallographie, Université de Louvain, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 1 septembre 1981, accepté le 20 octobre 1981)

Abstract. C₆H₉NO₄S, orthorhombic, space group *P*2₁2₁2₁, *a* = 10.588 (2), *b* = 7.728 (3), *c* = 9.693 (2) Å, *Z* = 4, *V* = 829.4 Å³, *D_x* = 1.53 Mg m⁻³. The crystal structure has been determined from three-dimensional data collected with Cu *K*α radiation. Direct methods and least-squares refinements were employed. The structure was refined to *R* = 0.069 for 651 observed reflexions. The results show that this

0567-7408/82/031027-04\$01.00

compound has a pyranic cyclic structure and a β -[1,2] substitution.

Introduction. La réaction d'un ose avec le thiocyanate de potassium en solution aqueuse concentrée et en présence d'acide chlorhydrique, conduit aux dérivés thioxooxazolidiniques correspondants: c'est le cas pour

© 1982 International Union of Crystallography

le D-glucose (Zempen, Gerecs & Rados, 1936; Jochims, Seeliger & Taigel, 1967), pour le D-fructose (Jochims *et al.*, 1967; Zempen, Gerecs & Illes, 1938), pour le D-galactose, le D-xylose et le L-arabinose (Jochims *et al.*, 1967; Bromund & Herbst, 1945), pour le D-ribose et D-lyxose (Jochims *et al.*, 1967) et pour le D-arabinose (Ranganathan, 1975, 1978). Parmi ces dérivés, ceux appartenant à la série des D-pentoses nous étant apparus être des composés de départ de choix pour la synthèse totale des D-pentofurannucléosides de configuration 1',2' *cis*, nous nous sommes penchés, dans un premier temps, sur la caractérisation de la structure des thioxooxazolidines des D-pentoses.

Tous ces dérivés avaient été décrits par Jochims *et al.* (1967) comme possédant une structure furannose, à l'exception toutefois du produit obtenu à partir du D-lyxose, et pour lequel ces auteurs avaient proposé une forme pyranose. Cependant, leur attribution ne reposant que sur l'absence ou la présence, sur les spectres de RMN du proton, d'un triplet échangeable devant correspondre à un hydroxyle primaire, il nous est paru indispensable de confirmer ou d'infirmer ces déterminations. Nous avons alors synthétisé, selon une procédure analogue à celle décrite par Bromund & Herbst (1945), les thioxooxazolidines correspondantes des quatre D-pentoses.

Leur spectre de RMN du proton, ainsi que leur transformation chimique en D-pentofurannucléosides imidazoliques ou puriques déjà connus, ont confirmé la structure furannose des D-thioxooxazolidines du xylose (Gosselin & Imbach, résultats non publiés) du ribose (Rayner & Imbach, résultats non publiés) et de l'arabinose (Ranganathan, 1975, 1978).

Par contre, nous n'avons pas pu déterminer par les méthodes indiquées précédemment la structure cyclique du dérivé du D-lyxose; c'est pourquoi nous nous sommes tournés vers une étude de rayons X.

Les intensités de 656 réflexions indépendantes ont été mesurées au moyen d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex P2₁, avec la radiation Cu K α pour un angle de Bragg maximum $2\theta = 114^\circ$. Parmi ces réflexions, 651 ont été considérées comme observées [$I > 2,5\sigma(I)$].

La structure a été résolue par le système de programme MULTAN 78 (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978). Tous les atomes lourds ont été localisés dans la synthèse de Fourier correspondant à l'ensemble de phase le plus probable. Les coordonnées des atomes lourds ont été affinées par la méthode des moindres carrés avec le programme XRAY 72 dans l'approximation des blocs diagonaux (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972). Le poids de chaque réflexion a été calculé d'après la relation: $W = 0,668/\sigma^2(F_o + 0,0022F_o^2)$.

Trois cycles d'affinement isotrope et trois cycles d'affinement anisotrope nous ont donné un facteur de

Tableau 1. Coordonnées atomiques des atomes de carbone, oxygène, soufre et azote ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalent (\AA^2) donné par: $B_{eq} = 8\pi^2 \langle \frac{1}{3} (2\pi^2)^{-1} \sum_i \sum_j \beta_{ij} (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j) \rangle$

	x	y	z	B_{eq}
O(1)	5614 (4)	2440 (7)	-83 (5)	2,6
C(1')	7671 (6)	1539 (9)	-602 (8)	2,8
C(2)	6425 (6)	3367 (8)	724 (7)	2,5
C(2')	6337 (5)	1617 (8)	-1198 (7)	2,4
N(3)	7590 (5)	3026 (7)	315 (6)	2,9
C(3')	5763 (5)	-132 (8)	-1567 (6)	2,4
C(4')	5984 (6)	-1424 (8)	-398 (6)	2,5
C(5')	7432 (8)	-1527 (10)	-217 (8)	3,5
S(6)	5925 (2)	4681 (2)	1945 (2)	3,1
O(6')	7853 (4)	83 (6)	325 (5)	3,6
O(7')	4423 (4)	75 (5)	-1784 (4)	2,7
O(8')	5517 (5)	-3075 (7)	-825 (5)	3,6

Tableau 2. Distances interatomiques (\AA)

O(1)-C(2)	1,365 (8)	C(2')-C(3')	1,524 (9)
O(1)-C(2')	1,469 (8)	C(3')-C(4')	1,529 (9)
C(1')-C(2')	1,527 (9)	C(3')-O(7')	1,443 (7)
C(1')-N(3)	1,456 (9)	C(4')-C(5')	1,545 (11)
C(1')-O(6')	1,453 (9)	C(4')-O(8')	1,430 (8)
C(2)-N(3)	1,322 (8)	C(5')-O(6')	1,422 (9)
C(2)-S(6)	1,647 (7)		

Tableau 3. Angles de valence ($^\circ$)

C(2)-O(1)-C(2')	108,7 (5)	C(1')-N(3)-C(2)	113,2 (5)
C(2')-C(1')-N(3)	98,4 (5)	C(2')-C(3')-C(4')	110,1 (5)
C(2')-C(1')-O(6')	112,8 (5)	C(2')-C(3')-O(7')	109,1 (5)
N(3)-C(1')-O(6')	104,0 (5)	C(4')-C(3')-O(7')	109,3 (5)
O(1)-C(2)-N(3)	108,1 (5)	C(3')-C(4')-C(5')	105,6 (5)
O(1)-C(2)-S(6)	122,2 (5)	C(3')-C(4')-O(8')	108,4 (5)
N(3)-C(2)-S(6)	129,7 (5)	C(5')-C(4')-O(8')	109,3 (5)
O(1)-C(2')-C(1')	102,7 (5)	C(4')-C(5')-O(6')	108,0 (6)
O(1')-C(2')-C(3')	115,0 (5)	C(1')-O(6')-C(5')	114,0 (5)

Tableau 4. Angles de torsion ($^\circ$) ($\bar{\sigma} = 1^\circ$)

C(2')-O(1)-C(2)-N(3)	-7	S(6)-C(2)-N(3)-C(1')	168
C(2')-O(1)-C(2)-S(6)	171	O(1)-C(2')-C(3')-C(4')	-70
C(2)-O(1)-C(2')-C(1')	23	O(1)-C(2')-C(3')-O(7')	50
C(2)-O(1)-C(2')-C(3')	146	C(1')-C(2')-C(3')-C(4')	46
N(3)-C(1')-C(2')-O(1)	-28	C(1')-C(2')-C(3')-O(7')	166
N(3)-C(1')-C(2')-C(3')	-148	C(2')-C(3')-C(4')-C(5')	-59
O(6')-C(1')-C(2')-O(1)	81	C(2')-C(3')-C(4')-O(8')	-176
O(6')-C(1')-C(2')-C(3')	-39	O(7')-C(3')-C(4')-C(5')	-179
C(2')-C(1')-N(3)-C(2)	26	O(7')-C(3')-C(4')-O(8')	64
O(6')-C(1')-N(3)-C(2)	-90	C(3')-C(4')-C(5')-O(6')	69
C(2')-C(1')-O(6')-C(5')	49	O(8')-C(4')-C(5')-O(6')	-175
N(3)-C(1')-O(6')-C(5')	154	C(4')-C(5')-O(6')-C(1')	-65
O(1)-C(2)-N(3)-C(1')	-13		

Tableau 5. Principales interactions de van der Waals (\AA)

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

O(8')...C(2')	3,277 (8)	O(1)...N(3 ⁱⁱ)	3,229 (7)
O(8')...S(6)	3,226 (5)	O(6')...O(8' ⁱⁱⁱ)	3,256 (7)
O(1)...C(1' ^{iv})	3,283 (8)	O(7')...O(8' ^{iv})	2,223 (7)
O(7')...N(3 ⁱⁱ)	2,819 (7)	O(3')...O(8' ^{iv})	3,279 (8)

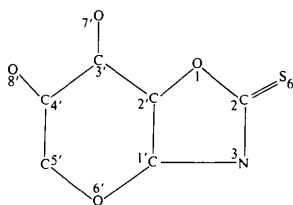


Fig. 1. Amino-1 désoxy-1 (thioxométhylène)-*N,O*-1,2 β -D-lyxopyrannose. Numérotation atomique.

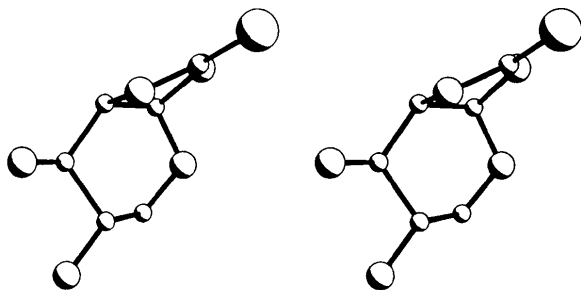


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la molécule.

reliabilité $R = 0,069$.* Les atomes d'hydrogène n'ont pu être mis en évidence sur un Fourier différence.

Les coordonnées atomiques sont réunies dans le Tableau 1. Les distances interatomiques et les angles de valence sont portés dans les Tableaux 2 et 3. Les angles de torsion suivant la convention de Klyne & Prelog (1960) sont consignés dans le Tableau 4, et les principales interactions de van de Waals, dans le Tableau 5.

Les Figs. 1 et 2 nous donnent respectivement la numérotation atomique et une vue stéréoscopique de la molécule selon le programme *PLUTO* (Motherwell & Clegg, 1978).

Discussion. Les résultats obtenus montrent que le lyxose est sous forme pyrannique.

La configuration est β comme l'indique l'angle $N(3)-C(1')-C(2')-C(3')$ avec une valeur de -148° alors qu'une configuration α conduirait, pour ce même angle, à une valeur d'environ 90° .

Le cycle pyrannique se présente sous la forme d'une chaise dont la partie contenant l'oxygène est aplatie comme le confirment les angles $C(5')-O(6')-C(1')-N(3)$ et $C(5')-O(6')-C(1')-C(2')$ respectivement de 154 et 49° .

* 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 36489: 7 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 6. RMN- 1H enregistrée sur appareil *VARIAN EM 390*

Solvant: $(CD_3)_2SO$; Me_4Si référence interne; *sl* = singulet large; *d* = doublet.

H(1')	H(2')	H(3'); H(4'); H1(5'); H2(5')	H(O7'); H(O8')	H(N3')
5,46; <i>d</i>	4,83; <i>d</i>	3,7-3,3; massif	5,25 <i>sl</i> et 5,50 <i>sl</i>	10,6 <i>sl</i>
$J_{1',2'} =$ 5,8 Hz	$J_{2',3'} =$ 3,0 Hz	(quatre protons)		

De plus, le cycle pyranique a une conformation $C1$ (ou 4C_1) avec un angle $O(8')-C(4')-C(3')-O(7')$ de 64° et $O(6')-C(1')-C(2')-C(3')$ de -39° alors que pour une conformation $1C$ (ou 1C_4) ces mêmes angles auraient des valeurs respectivement voisines de 180 et 40° .

Enfin, le cycle thioxooxazolidine n'est pas plan comme le prouvent les angles $C(2)-O(1)-C(2')-C(1')$ de 23° et $C(2')-C(1')-N(3)-C(2)$ de 26° .

Aucun des ces résultats n'avait pu être déduit de l'examen du spectre de RMN du proton (Tableau 6). En effet, quel que soit le solvant utilisé, les protons échangeables nous sont toujours apparus comme des singulets larges et ne nous ont donc pas permis de conclure quant à la nature des hydroxyles correspondants, alors que pour Jochims *et al.* (1967), les OH en (3') et (4') résonnaient sous forme de doublets dans un mélange $(CD_3)_2SO/C_6D_6$ 50:50. L'étude cristallographique prouvant une structure pyranique, une configuration β et une conformation $C1$, celle par RMN permet uniquement d'exclure une configuration α . En effet, dans ce cas, la jonction des deux cycles est obligatoirement *trans* et la conformation $1C$ seule possible; les hydrogènes (1') et (2') seraient alors en position diaxiale et leur constante de couplage devrait être voisine de 10 Hz. La valeur mesurée (5,8 Hz) pour $J_{1',2'}$ est par contre parfaitement normale pour une configuration β , mais ne nous avait pas permis d'opter pour la conformation $C1$ [H(1') axial et H(2') équatorial] ou $1C$ [H(1') équatorial et H(2') axial] (Angyal, 1972).

Nous remercions la direction de l'OCM d'Abidjan qui nous a permis d'effectuer tous les calculs sur des ordinateurs IBM 370-145.

Ce travail a été effectué dans le cadre de la Convention entre le Laboratoire de Chimie Bio-Organique de l'Université de Montpellier II et le Laboratoire de Chimie Thérapeutique de l'Université d'Abidjan.

Références

- ANGYAL, S. J. (1972). *The Carbohydrates: Chemistry and Biochemistry*, édité par W. PIGMAN & D. HORTON, Tome I4, pp. 195-215. New York: Academic Press.

- BROMUND, W. H. & HERBST, R. M. (1945). *J. Org. Chem.* **10**, 267–276.
- JOCHIMS, J. C., SEELIGER, A. & TAIGEL, G. (1967). *Chem. Ber.* **100**, 845–854.
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.
- MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & WOOLFSON, M. M., (1978). *MULTAN 78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- MOTHERWELL, W. D. S. & CLEGG, W. (1978). *PLUTO*. Programme pour le dessin de structures cristallines et moléculaires. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- RANGANATHAN, R. (1975). *Tetrahedron Lett.* pp. 1185–1188.
- RANGANATHAN, R. (1978). *Nucleic Acid Chemistry*, édité par L. B. TOWNSEND & R. S. TIPSON, Part 2, pp. 491–497. New York: John Wiley.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system—version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- ZEMPLEN, G., GERECS, A. & ILLES, E. (1938). *Chem. Ber.* **71**, 590–596.
- ZEMPLEN, G., GERECS, A. & RADOS, M. (1936). *Chem. Ber.* **69**, 748–754.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1030–1032

[1,2,4-Triazino][4,5-*a*]indole

PAR NGUYEN-HUY DUNG

Laboratoire de Chimie Minérale et Structurale, UER des Sciences Pharmaceutiques, Université de Caen, 1 rue Vaubénard, 14032 Caen CEDEX, France

ET DANIEL MAUME ET MAX ROBBA

Laboratoire de Chimie Thérapeutique, UER des Sciences Pharmaceutiques, Université de Caen, 1 rue Vaubénard, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 19 janvier 1981, accepté le 20 octobre 1981)

Abstract. $C_{10}H_7N_3$, $M_r = 169.19$, monoclinic, $P2_1/b$; $a = 8.557$ (4), $b = 17.336$ (9), $c = 5.800$ (5) Å; $\gamma = 113.35$ (3)°; $Z = 4$; $D_m = 1.41$, $D_x = 1.42$ Mg m⁻³; $\mu = 0.097$ mm⁻¹ (λ Mo $K\alpha$). The structure was solved by direct methods and refined by least squares to $R = 0.035$ for 840 independent reflexions. The packing is governed by van der Waals bonds.

Introduction. L'élaboration de nouvelles substances à visée antinéoplastique potentielle, susceptibles de s'intercaler dans l'acide désoxyribonucléique ou ADN (Lerman, 1961, 1963) nous a conduit à l'étude de structures tricycliques résultant de l'accolement de l'indole à des triazines et telles que le [1,2,4-triazino][4,5-*a*]indole (Robba, Maume & Lancelot, 1973, 1977, 1978).

Les résultats positifs observés au cours d'une étude de l'effet mutagène grâce au test salmonella/microsome dans le cas de certains dérivés tels que l'hydrazino-1 triazinoindole (Tillier-Boissart, 1978) nous ont incités à approfondir l'étude structurale de ces composés par radiocristallographie, afin de vérifier en particulier la planéité du noyau tricyclique fondamen-

tal, l'une des conditions requises pour l'intercalation dans l'acide désoxyribonucléique.

La cristallisation de ce composé a été obtenue par évaporation d'une solution de ce produit dans l'éthoxy-éthane. Un monocristal de forme parallélépipédique 240 × 320 × 640 μ m et de couleur jaune pâle a été choisi pour l'étude structurale. 954 réflexions indépendantes ont été mesurées sur un diffractomètre à quatre cercles CAD-4 Nonius avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène (monochromateur à lame de graphite) et un balayage en $\omega-2\theta$ d'amplitude $S(^{\circ}) = 0,6 + 0,3 \text{ tg } \theta$ ($2\theta < 50^{\circ}$). Les intensités ont été ensuite corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

La structure de ce composé a été établie par les méthodes directes en utilisant le programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970). Les coordonnées des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène et leur facteur d'agitation thermique d'abord isotrope puis anisotrope ont été affinés par la méthode des moindres carrés avec matrice complète d'après le programme de Busing, Martin & Levy (1962). La valeur de R obtenue est alors de 0,07. Les atomes d'hydrogène ont été successivement localisés sur des cartes de séries de Fourier des différences ($F_o - F_c$) et leurs coordonnées