

1.23 (1) Å; Momany, McGuire, Burgess & Scheraga, 1975].

The angles in the pyrrolidone ring obey the rule that repulsion between bonds increases with the bond orders. The N—C—C valence angle at C(5) is slightly larger than the tetrahedral value as is commonly observed for —C(H₂)— groups. In ϵ -aminocaproic acid C—C—N = 110.9 (4)°.

We thank Mr A. B. Verweij for growing the crystals and Mr R. Kloosterman for making the drawings. The computations were carried out at the computing centre of the University of Groningen.

References

- ALMENNINGEN, A., BASTIANSEN, O. & SKANCKE, P. N. (1961). *Acta Chem. Scand.* **15**, 711–712.
- BODOR, G., BEDNOWITZ, A. L. & POST, B. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 482–490.
- COHEN-ADDAD, C. & D'ASSENZA, G. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 835–841.
- COHEN-ADDAD, C. & GRAND, A. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1342–1346.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DENNE, W. A. & SMALL, R. W. H. (1975). *Acta Cryst.* **B27**, 1094–1098.
- DUPONT, L., DIDEBERG, O. & WELTER, A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1018–1022.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 866–870.
- IJIMA, T. (1972). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 3526–3530.
- KÁLMÁN, A., ARGAY, GY. & CSER, F. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2672–2674.
- KATZ, J. L. & POST, B. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 624–628.
- KITANO, M. & KUCHITSU, K. (1973). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 3048–3051.
- LUCK, W. A. P. (1976). *The Hydrogen Bond*, Vol. II, pp. 527–562. Amsterdam: North-Holland.
- MOMANY, F. A., MCGUIRE, R. F., BURGESS, A. W. & SCHERAGA, H. A. (1975). *J. Phys. Chem.* **79**, 2361–2381.
- NICKOLSON, V. J. & WOLTHUIS, O. T. (1976). *Brain Res.* **113**, 616–619.
- OTTERSEN, T. (1975). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **29**, 939–944.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., p. 260. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- XRAY system (1976). Dutch version of the XRAY 76 system. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 2605–2611

Struktur von Naphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazol-4,9-dion und der homologen Se-Verbindung Naphtho[2,3-c][1,2,5]selenadiazol-4,9-dion

VON ALFRED GIEREN UND VIKTOR LAMM

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforchung I, 8033 Martinsried bei München, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 18. December 1981; angenommen am 23. April 1982)

Abstract

C₁₀H₄N₂O₂S (1) crystallizes in the monoclinic space group *P*2₁/*c* with *a* = 16.072 (5), *b* = 8.295 (3), *c* = 13.740 (12) Å, β = 107.38 (5)°, *Z* = 8; there are also two other modifications. C₁₀H₄N₂O₂Se (2) crystallizes in the monoclinic space group *P*2₁ with *a* = 3.885 (1), *b* = 7.319 (3), *c* = 15.156 (4) Å, β = 92.14 (2)°, *Z* = 2. The structure of (1) has been determined by direct methods and that of (2) by Patterson and successive Fourier syntheses. The refinement converged for (1) to *R*(*w*) = 0.041 with 1868 independent reflections collected by an automatic diffractometer and for (2) to *R*(*w*) = 0.042 for 811 reflections. Both molecules show

a significant π interaction of the chalcogen diimide moiety with the π system of the condensed 1,4-naphthoquinone system. The S—N distances are 1.619 (2) Å and the Se—N distances 1.800 (6) Å on average. The π -bond order of the S—N bonds is somewhat increased in comparison with the Se—N bonds, and in correlation the π interaction of the chalcogen diimide fragment in (1) with the substituting 1,4-naphthoquinone system is diminished. The π -bond orders of the chalcogen—nitrogen bonds are also correlated with the length of short S···O and Se···O contact distances [S···O 3.095 (4), 3.146 (4) Å; Se···O 2.945 (6) Å] occurring in the crystal structure.

Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen an Molekül- und Kristallstrukturen von Verbindungen mit Schwefel- und Selendiimideinheiten (Gieren, Lamm, Haddon & Kaplan, 1979, 1980; Gieren & Dederer, 1980; Gieren, Lamm, Haddon, Kaplan, Perkins & Flowerday, 1980) haben wir Einkristallröntgenstrukturanalysen der Titelverbindungen durchgeführt. In diesen Strukturen ist ein Chalkogendiimidheterocyclus mit einem Naphthochinonsystem kondensiert. Im Gegensatz zu den früher untersuchten Strukturen des Naphtho[1,8-cd:4,5-c'd']-bis[1,2,6]thiadiazins und der homologen Se-Verbindung (Gieren, Lamm, Haddon & Kaplan, 1979, 1980), bei denen beide *peri*-Stellungen eines Naphthalinsystems chalkogendiimidüberbrückt sind, enthalten (1) und (2) einen Elektronendonator (Chalkogendiimideinheit) und einen Elektronenakzeptor (Chinonsystem). Wir wollten in diesem Zusammenhang die modifizierten Bindungsverhältnisse der Chalkogendiimideinheit, den Einfluss dieser Modifizierung auf die zwischenmolekularen Wechselwirkungen und die Änderung der Bindungsverhältnisse bei der Substitution des Schwefels durch Selen untersuchen.

Experimentelles

Die Verbindung (1) (Neff & Bayer, 1957) kristallisiert aus Chlorbenzol in drei verschiedenen Kristallmodifikationen. Die Gitterkonstanten der α - und β -Modifikation wurden mit einem Nicolet-R3m-Diffraktometer (α : Mo $K\alpha$ -Strahlung; β : Cu $K\alpha$ -Strahlung) über die Winkelpositionen von 10 bzw. 12 Reflexen bestimmt; die Gitterkonstanten der γ -Modifikation wurden aus Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen (Cu $K\alpha$ -Strahlung) entnommen.

Die α -Modifikation kristallisiert in Form dunkelgrünbrauner nadelförmiger Kristalle: $V_z = 1748,2 \text{ \AA}^3$, $D_m = 1,62$, $D_x = 1,643 \text{ Mg m}^{-3}$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle (weitere Kristalldaten s. *Abstract*).

Dunkelgrüne, metallisch glänzende Kristalle mit oktaederähnlichem Habitus der β -Modifikation von (1) besitzen die Raumgruppe Ic (Nr. 9) oder $I2/c$ (Nr. 15) mit den Gitterkonstanten: $a = 9,504(4)$, $b = 10,951(4)$, $c = 8,416(4) \text{ \AA}$, $\beta = 93,43(4)^\circ$; $V_z = 874,4 \text{ \AA}^3$, $D_m = 1,64$, $D_x = 1,642 \text{ Mg m}^{-3}$, $Z = 4$.

Die γ -Modifikation von (1) bildet hellgrün glänzende, elongiert blättchenförmige Kristalle der Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4) mit $a = 7,17$, $b = 8,14$, $c = 8,49 \text{ \AA}$, $\beta = 116,5^\circ$, $V_z = 444 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$; $D_m = 1,62$, $D_x = 1,62 \text{ Mg m}^{-3}$. Die Kristalle sind verzwilligt mit (001) als Zwillingsenebene. Die Elementarzelle lässt sich in eine pseudoorthorhombische mit dem doppelten Volumen überführen, indem man die a - und b -Achse beibehält

und als neue c -Achse die Diagonale [102] wählt. Diese pseudoorthorhombische Zelle der Raumgruppe $B22_12$ (Nr. 20), die der Struktur der γ -Modifikation als Unterstruktur mit den Gitterkonstanten: $a = 7,17$, $b = 8,14$, $c = 15,21 \text{ \AA}$, $\beta = 88,5^\circ \simeq 90^\circ$ zugrunde liegt, enthält vier Moleküle. In der pseudoorthorhombischen Zelle sollte das Molekül speziell auf einer zweizähligen Achse liegen.

Die im folgenden beschriebene Röntgenstrukturanalyse von (1) bezieht sich auf die α -Modifikation {Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Nicolet-Einkristalldiffraktometer ($R3m$), $\theta/2\theta$ -Abtastung, $2\theta(\max.) = 48^\circ$, 1868 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$, Lp-Korrektur, keine Absorptionskorrektur [$\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0,29 \text{ mm}^{-1}$]}. Die Verbindung (2) (Neidlein, Tran-Viet, Krauss, Gieren, Lamm, Wilckens, Geserich & Ruppel, 1982) kristallisiert aus 1,2-Dichlorethan in dunkelgrünen bis gelbbraunen Kristallen: $V_z = 430,6 \text{ \AA}^3$, $D_x = 2,029$, $D_m = 2,01 \text{ Mg m}^{-3}$ (weitere Kristalldaten s. *Abstract*). Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Vermessung der Reflexintensitäten erfolgten wie bei (1) ($2\theta(\max.) = 50^\circ$, 814 unabhängige Reflexe, keine Absorptionskorrektur [$\mu(\text{Mo } K\alpha) = 4,6 \text{ mm}^{-1}$]}. Die Lösung der Struktur (1) erfolgte mit direkten Methoden mit dem Programmsystem *SHELXTL* (Sheldrick, 1980). Eine E -Fourier-Synthese mit 423 phasierten Reflexen mit $E \geq 1,38$ lieferte alle Nichtwasserstoffatompositionen. Die Verfeinerung mit der Methode der Kleinsten Quadrate (volle Matrix) ergab nach Einbeziehung der H-Atome mit isotropen Temperaturparametern, deren Lagen teils aus einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen, teils berechnet wurden, $R(w) = 0,041$ ($R = 0,048$). Als Gewichtsschema wurde verwendet: $w = 1/(\sigma_{F_o}^2 + 0,0001|F_o|^2)$. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programmsystem *SHELX 76* (Sheldrick, 1976) an einer VAX-11/780 Anlage. Für die Atomformfaktoren wurden Werte von Cromer & Mann (1968) und von Stewart, Davidson & Simpson (1965) verwendet. In Tabelle 1 sind die Atomkoordinaten und die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren zusammengefasst.

Bei Verbindung (2) wies die E -Wert-Statistik eindeutig auf das Vorliegen einer azentrischen Raumgruppe ($P2_1$) hin. Aus einer Patterson-Synthese wurde die Se-Position entnommen und über sukzessive Fourier-Synthesen alle Nichtwasserstoffatome aufgefunden. Die Verfeinerung erfolgte mit dem Kleinsten Quadrate Verfahren anfangs mit isotropen, dann zunächst für Se und schliesslich für alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturparametern. In einer Differenz-Fourier-Synthese wur-

Strukturlösung und Verfeinerung der Verbindungen (1) und (2)

Tabelle 1. *Relative Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter der Nichtwasserstoffatome von (1)*

$$B_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \sum_i B_{ii}$$

	Molekül 1				Molekül 2				
	x	y	z	$B_{\text{äq}} (\text{Å}^2)$	x	y	z	$B_{\text{äq}} (\text{Å}^2)$	
S(1)	0,3140 (1)	-0,0874 (2)	0,3500 (1)	4,7 (1)	S(11)	-0,1647 (1)	-0,0127 (2)	0,1631 (1)	5,4 (1)
O(1)	0,3577 (2)	0,4391 (4)	0,3455 (3)	5,6 (2)	O(11)	-0,1250 (2)	0,3084 (4)	0,4300 (3)	6,4 (2)
O(2)	0,5961 (2)	-0,0379 (3)	0,3924 (2)	5,0 (2)	O(12)	0,1145 (2)	-0,0604 (4)	0,3309 (2)	5,7 (2)
N(1)	0,3079 (2)	0,1072 (4)	0,3454 (2)	4,2 (2)	N(11)	-0,1724 (2)	0,1122 (4)	0,2494 (3)	4,5 (2)
N(2)	0,4181 (2)	-0,1105 (4)	0,3673 (3)	4,2 (2)	N(12)	-0,0615 (2)	-0,0533 (5)	0,2049 (3)	4,9 (2)
C(1)	0,4502 (2)	0,0375 (5)	0,3685 (3)	3,3 (2)	C(11)	-0,0306 (2)	0,0298 (5)	0,2899 (3)	3,5 (2)
C(2)	0,3880 (2)	0,1606 (5)	0,3567 (3)	3,3 (2)	C(12)	-0,0935 (2)	0,1252 (5)	0,3155 (3)	3,5 (2)
C(3)	0,4112 (2)	0,3324 (5)	0,3573 (3)	3,5 (2)	C(13)	-0,0713 (3)	0,2256 (5)	0,4081 (3)	3,9 (2)
C(4)	0,5056 (2)	0,3661 (5)	0,3743 (3)	3,1 (2)	C(14)	0,0205 (2)	0,2156 (4)	0,4744 (3)	3,3 (2)
C(5)	0,5665 (2)	0,2425 (5)	0,3829 (3)	3,1 (2)	C(15)	0,0827 (2)	0,1178 (4)	0,4493 (3)	3,0 (2)
C(6)	0,5438 (2)	0,0705 (5)	0,3818 (3)	3,4 (2)	C(16)	0,0610 (2)	0,0220 (5)	0,3547 (3)	3,6 (2)
C(7)	0,5323 (3)	0,5249 (5)	0,3810 (3)	3,8 (2)	C(17)	0,0460 (3)	0,3038 (5)	0,5632 (4)	4,5 (2)
C(8)	0,6188 (3)	0,5636 (6)	0,3966 (3)	4,3 (2)	C(18)	0,1297 (3)	0,2967 (6)	0,6275 (4)	5,0 (3)
C(9)	0,6788 (3)	0,4426 (6)	0,4033 (3)	4,3 (2)	C(19)	0,1899 (3)	0,1982 (6)	0,6045 (3)	4,4 (2)
C(10)	0,6532 (3)	0,2842 (6)	0,3963 (3)	3,8 (2)	C(20)	0,1665 (3)	0,1116 (5)	0,5165 (3)	3,9 (2)

den die vier Wasserstoffatome aufgefunden und mit isotropen Temperaturfaktoren mit in die Verfeinerung einbezogen. Die Einführung der anomalen Dispersion für Se lieferte, verglichen mit der enantiomorphen Struktur, den besseren R -Wert. Ausser für Se, für das die Atomformfaktoren den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) entnommen wurden, fanden für alle anderen Atome die gleichen Atomformfaktoren wie für Struktur (1) Verwendung. Die Verfeinerung konvergierte nach Eliminierung dreier stark extinktionsgeschädigter Reflexe bei einem $R(w)$ -Wert von 0,042 ($R = 0,042$). Die Endverfeinerung erfolgte unter Anwendung des folgenden Gewichtschemas: $w = 1/(\sigma_{F_o}^2 + 0,00005|F_o|^2)$. Die Computerrechnungen wurden grösstenteils mit dem *SHELX 76* Programmsystem (Sheldrick, 1976) an einer VAX-11/780 Anlage durchgeführt. Die Tabelle 2 enthält die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Temperaturparameter.*

Molekülstruktur von (1) und (2)

In Fig. 1 sind die Molekülstrukturen von (1) und (2) gegenübergestellt. Beide Moleküle sind praktisch eben und besitzen eine $mm2$ (C_{2v})-Symmetrie. Im Kri-

* Für die Verbindungen (1) (α -Modifikation) und (2) wurden jeweils die Liste der Strukturkoordinaten, Tabellen mit den anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome, den Lagekoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome, mit allen Bindungswinkeln und den mit H-Atomen definierten Bindungsabständen, eine Tabelle der Torsionswinkel sowie Abbildungen zur Kristallpackung bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36917: 29 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 2. *Relative Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter der Nichtwasserstoffatome von (2)*

$$B_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \sum_i B_{ii}$$

	x	y	z	$B_{\text{äq}} (\text{Å}^2)$
Se(1)	0,8260 (2)	0,2500	0,9357 (1)	3,0 (1)
O(1)	1,0328 (22)	0,3865 (11)	0,6493 (5)	3,8 (4)
O(2)	0,3689 (18)	0,8109 (10)	0,8807 (4)	3,4 (3)
N(1)	0,9526 (19)	0,2639 (21)	0,8236 (5)	3,1 (3)
N(2)	0,6254 (22)	0,4732 (13)	0,9342 (5)	2,9 (4)
C(1)	0,6630 (23)	0,5366 (14)	0,8545 (6)	2,2 (4)
C(2)	0,8310 (23)	0,4224 (13)	0,7933 (6)	2,1 (4)
C(3)	0,8752 (23)	0,4818 (14)	0,7008 (6)	2,3 (4)
C(4)	0,7379 (24)	0,6642 (14)	0,6762 (6)	2,1 (4)
C(5)	0,5745 (23)	0,7774 (20)	0,7370 (6)	2,4 (4)
C(6)	0,5204 (25)	0,7191 (16)	0,8286 (6)	2,5 (5)
C(7)	0,7693 (27)	0,7257 (21)	0,5899 (7)	2,6 (5)
C(8)	0,6490 (28)	0,8945 (19)	0,5638 (7)	2,9 (5)
C(9)	0,4928 (30)	1,0072 (16)	0,6247 (7)	3,1 (5)
C(10)	0,4583 (28)	0,9492 (15)	0,7108 (7)	2,8 (4)

stallverband treten jedoch geringfügige Abweichungen von einer strengen Planarität auf. So beträgt bei (1) die maximale Atomabweichung von der besten Ebene, definiert durch alle Nicht-H-Atome, 0,07 (3) Å und bei (2) 0,05 (3) Å. Die Tabelle 3 enthält die ungemittelten Bindungslängen. Die Bindungsverhältnisse lassen sich gut durch die beiden in Fig. 2 wiedergegebenen Grenzformeln (a, b) beschreiben, in denen S bzw. Se zum einen zwei- und zum anderen vierwertig ist. Für eine starke Beteiligung der mesomeren Grenzform (a) sprechen nicht nur die Chalkogen-Stickstoffbindungs-längen [S-N: 1,619 (2) Å und Se-N: 1,800 (6) Å], sondern auch die C-N-Bindungs-längen zum Naphthochinongerüst. Mit 1,325 (3) und 1,318 (10) Å sind diese in beiden Fällen näher einer

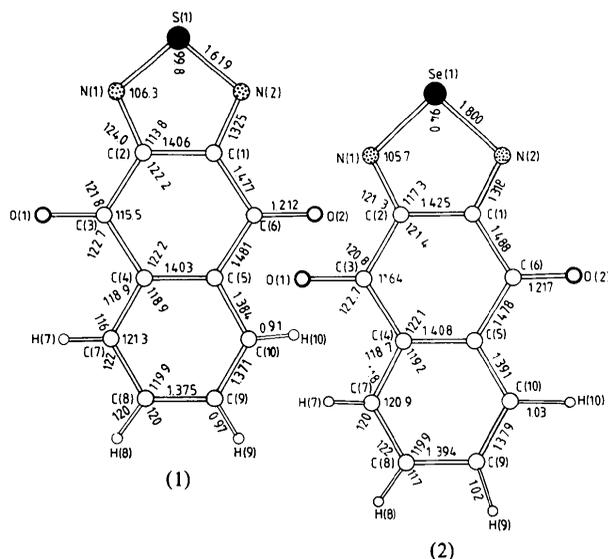


Fig. 1. Molekülstrukturen von (1) und (2). Die angegebenen Bindungslängen und -winkel sind bei (1) über die beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit und in beiden Strukturen über die Molekülsymmetrie ($mm2$) gemittelt. Die Atomnummerierung des zweiten Moleküls in der asymmetrischen Einheit von (1) geht aus der angegebenen hervor, indem man jeweils 10 addiert. Die Standardabweichungen der angegebenen Bindungsabstände und -winkel betragen für (1) und (2): 0,002–0,005 Å; 0,006–0,017 Å bzw. 0,1–0,2°; 0,5–0,7° sowie für mit H-Atomen definierte Werte: 0,02 Å; 0,07–0,11 Å bzw. 1°; 4–6°.

(1)	(2)	(3)	(4)
S, Se—N 1.619	1.800	1.649	1.815
N—C 1.325	1.318	1.314	1.283
S·····O 3.095 3.146	Se·····O 2.945	S·····N 3.104	Se·····N 2.898
[+0.1 Å] [3.195] [3.246]	[+0.1 Å] [3.045]		

Fig. 2. Vergleich von ausgewählten Bindungslängen und zwischenmolekularen Kontaktabständen in den Naphthochalkogendiazolchinquonen (1) und (2) und den Naphthobischalkogendiazolchinquonen (3) und (4). (Mittlere Standardabweichung: 0,005 Å.)

Doppel- als einer Einfachbindungslänge und lassen daher auf eine starke π -Wechselwirkung der Chalkogendiimideinheit mit dem Naphthochinonsystem schließen. Bei Schwefeldiimiden ohne π -Wechselwirkung mit den Substituenten ist die S—N-Bindungslänge mit im Mittel 1,53 Å (Gieren & Dederer, 1980) deutlich kürzer. Für eine starke Beteiligung der mesomeren Grenzform (a) sprechen auch die relativ kleinen Winkel am S und Se von 99,8 (1) bzw. 94,0 (5)°, die wesentlich kleiner sind als bei Schwefeldiimiden ohne π -Wechselwirkung mit den

Tabelle 3. Bindungsabstände (Å) in (1) und (2), die durch Nichtwasserstoffatome definiert werden

In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle.

(a) Bindungsabstände in (1)

Molekül 1		Molekül 2	
S(1)—N(1)	1,617 (4)	S(11)—N(11)	1,607 (4)
S(1)—N(2)	1,629 (4)	S(11)—N(12)	1,620 (3)
O(1)—C(3)	1,211 (5)	O(11)—C(13)	1,209 (6)
O(2)—C(6)	1,210 (5)	O(12)—C(16)	1,217 (5)
N(1)—C(2)	1,326 (5)	N(11)—C(12)	1,325 (4)
N(2)—C(1)	1,330 (5)	N(12)—C(11)	1,319 (6)
C(1)—C(2)	1,404 (5)	C(11)—C(12)	1,409 (6)
C(2)—C(3)	1,473 (6)	C(12)—C(13)	1,473 (6)
C(1)—C(6)	1,486 (5)	C(11)—C(16)	1,477 (4)
C(3)—C(4)	1,491 (5)	C(13)—C(14)	1,487 (5)
C(6)—C(5)	1,472 (6)	C(16)—C(15)	1,474 (6)
C(4)—C(5)	1,398 (5)	C(14)—C(15)	1,408 (5)
C(4)—C(7)	1,380 (6)	C(14)—C(17)	1,376 (6)
C(5)—C(10)	1,394 (6)	C(15)—C(20)	1,388 (5)
C(7)—C(8)	1,380 (7)	C(17)—C(18)	1,373 (6)
C(10)—C(9)	1,372 (7)	C(20)—C(19)	1,359 (6)
C(8)—C(9)	1,376 (7)	C(18)—C(19)	1,373 (7)

(b) Bindungsabstände in (2)

Se(1)—N(1)	1,789 (8)	Se(1)—N(2)	1,810 (9)
O(1)—C(3)	1,227 (13)	O(2)—C(6)	1,207 (12)
N(1)—C(2)	1,328 (17)	N(2)—C(1)	1,307 (12)
C(1)—C(2)	1,425 (13)	C(1)—C(6)	1,493 (15)
C(2)—C(3)	1,484 (13)	C(6)—C(5)	1,475 (14)
C(3)—C(4)	1,480 (14)	C(5)—C(10)	1,389 (18)
C(4)—C(5)	1,408 (15)	C(10)—C(9)	1,384 (15)
C(4)—C(7)	1,393 (15)		
C(7)—C(8)	1,374 (20)		
C(8)—C(9)	1,394 (17)		

Substituenten. Die C—N-Bindungslängen sind in (1) etwas länger als in (2). Man beobachtet hier den gleichen Trend beim Übergang von der Schwefel- zur homologen Selenverbindung wie beim Vergleich der homologen Naphtho[1,8-cd:4,5-c'd']bis[1,2,6]chalkogendiazine (3) und (4) (Fig. 2) (Gieren, Lamm, Haddon & Kaplan, 1979, 1980). Bei (1) und (2) sowie (3) und (4) erniedrigt sich jeweils beim Übergang von S zu Se die π -Bindungsordnung der Chalkogen—Stickstoffbindungen, während diejenige der C—N-Bindungen zunimmt. Der gleiche Trend wird beobachtet, wenn man die Strukturen von 3,4-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol, Benzo[1,2,5]thiadiazol und Anthra[1,2-c][1,2,5]-thiadiazol-6,11-dion mit den entsprechenden homologen Selenverbindungen vergleicht (Mellini & Merlino, 1976; Luzzati, 1951; Klimasenko, Chetkina, Ginzburg, Neigauz & Smelyanskaya, 1973; Klimasenko, Chetkina & Gol'der, 1973). Für den Befund, dass bei (2) die Grenzstruktur (a) stärker beteiligt ist als bei (1) spricht auch die Verkleinerung des Winkels am Chalkogenatom. Auch bei (4) ist der Winkel am Chalkogenatom kleiner als bei (3).

Bei (1) und (2) sind die Chalkogen—Stickstoffbindungen jeweils kürzer und, damit korreliert, die N—C-Bindungen länger als in (3) und (4). Es liegt also

bei den Chinonderivaten jeweils eine geringere π -Wechselwirkung der Chalkogendiimideinheiten mit den Substituenten und damit ein stärkerer Einfluss von Grenzstruktur (b) vor. Aus der Tatsache, dass bei (2) die C–N-Bindungslängen fast die gleichen sind wie in (3) kann man folgern, dass die π -Bindungsordnung der Se–N-Bindungen in (2) gleich ist der π -Bindungsordnung der S–N-Bindungen in (3), nämlich ca 0,18 (Gieren, Lamm, Haddon & Kaplan, 1979).

Wie man es auf Grund der Formulierung als *para*-Chinonssystem (Grenzstruktur b) zu erwarten hat, sind im Chinonring von (1) und (2) die von den Carbonylgruppen ausgehenden C–C-Bindungen deutlich länger als die mit dem Fünf- bzw. Sechsring gemeinsamen C–C-Bindungen C(1)–C(2) und C(4)–C(5). Vergleicht man aber die Naphthochinonssysteme in (1) und (2) mit der Struktur des 1,4-Naphthochinons (Gaultier & Hauw, 1965) und dem 1:1 Komplex von 1,4-Naphthochinon mit Hydrochinon (Thozet & Gaultier, 1977), so stellt man als wesentlichen Strukturunterschied eine Verlängerung der C(1)–C(2)-Bindungslänge in (1) und (2) auf 1,406 (4) bzw. 1,425 (13) Å fest, während in den zitierten Strukturen diese Bindungslänge 1,31 und 1,341 (6) Å beträgt. Hierdurch manifestiert sich die Beteiligung der Grenzstruktur (a) bei (1) und (2). Die Verlängerung von ca 0,02 Å dieser Bindung bei (2) ist ein weiteres Indiz für die schon erwähnte stärkere Beteiligung der Grenzstruktur (a) bei (2) im Vergleich mit (1). Die annähernde Gleichheit der Längen der C(1)–C(2)- und der C(4)–C(5)-Bindung sowie die C–N-Bindungslängen, welche nahe bei denjenigen in aromatischen N-Heterocyclen liegen, und die intermediären Bindungsordnungen der S–N- bzw. Se–N-Bindungen deuten auf einen merklichen aromatischen Charakter des 6π -Elektronen enthaltenden Thia- bzw. Selenadiazolystems hin.

Die unterschiedlichen Chalkogen–N-Bindungslängen und die Winkeldifferenz am Chalkogenatom von (1) und (2) beeinflussen die Winkel an den Stickstoffatomen und im Naphthochinonssystem praktisch nicht, sondern nur den Winkel N(1)–C(2)–C(1) bzw. den zu ihm spiegelsymmetrischen im Fünfring und die Aussenwinkel an der Kondensationsstelle zwischen Fünf- und Sechsring.

Kristallstruktur von (1) und (2)

In den Kristallstrukturen von (1) und (2) finden sich sehr kurze S \cdots O- bzw. Se \cdots O-Kontaktabstände. Im Gegensatz hierzu wurden in den Strukturen von (3) und (4) kurze S \cdots N- bzw. Se \cdots N-Kontaktabstände gefunden. Aber analog zu den Verbindungen (3) und (4), bei denen die S \cdots N länger als die Se \cdots N-Kontaktabstände sind, treten bei (1) und (2) S \cdots O- bzw. Se \cdots O-Kontaktabstände auf, welche, gegenläufig zu

den van der Waals Radien von S und Se, bei der Schwefelverbindung länger als bei der Selenverbindung sind (Fig. 2) [S(1) \cdots O(12) 3,146 (4) Å; S(11) \cdots O(1) 3,095 (4) Å ($-x, y - 0,5, -z + 0,5$); Se(1) \cdots O(2) 2,945 Å ($x - 1, y - 0,5, -z + 2$)]. Die Verminderung der Bindungsordnung der Chalkogen–Stickstoff-Bindung ist also offensichtlich mit einer Verkürzung der zwischenmolekularen Chalkogen–Sauerstoff-Kontaktabstände korreliert. Wenn der für Verbindungen mit SN $_2$ - bzw. SeN $_2$ -Gruppen früher abgeleitete Zusammenhang zwischen den Chalkogen–Stickstoff-Bindungslängen und -Kontaktabständen (Gieren, Lamm, Haddon & Kaplan, 1980) analog auch für die Korrelation dieser Bindungslängen mit kurzen S,Se \cdots O-Kontaktabständen gilt, dann sind diese in (1) und (2) jeweils länger als die S,Se \cdots N-Kontakte in (3) und (4), wenn man zu den S,Se \cdots O-Kontaktabständen die Differenz der van der Waals Radien von N und O von 0,1 Å addiert (in Fig. 2 mit [] versehene Werte). Die so korrigierten Werte fügen sich gut in die früher angegebenen Korrelationsgeraden ein. Eine Kopplung zwischen inter- und intramolekularen Abständen wird häufiger beobachtet und lässt sich in allgemeinerer Form durch eine hyperbolische Kurve wiedergeben (Bürgi, 1975).

Fig. 3 stellt die Packung der Moleküle in der Kristallstruktur von (1) dar. Die beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit bilden getrennte Schichten parallel (100), wobei die engen S \cdots O-Kontakte zwischen den Schichten ausgebildet werden. Jeweils zwei aufeinander folgende Schichten werden von nicht symmetrieäquivalenten Molekülen gebildet und weisen unterschiedliche Struktur auf. Im ersten Schichttyp (in Fig. 3 auf $x = 0,5$), der von Molekül 1 mit S(1) gebildet wird, sind die Moleküle, wie aus Fig. 4 ersichtlich, über relativ schwache O \cdots H- bzw. N \cdots H-Kontakte zu

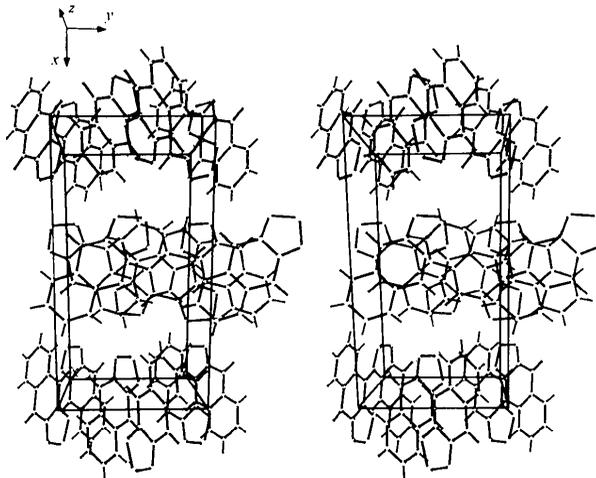


Fig. 3. Stereoskopische Darstellung der Molekülpackung in der Kristallstruktur von (1).

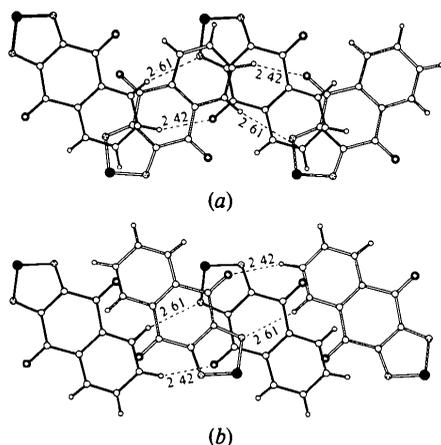


Fig. 4. Überlappung der Molekülbander im ersten Schichttyp von (1), bei (a) über Schraubenachsen, bei (b) über Symmetriezentren. Die Standardabweichung der angegebenen Werte beträgt in jedem Fall 0,04 Å.

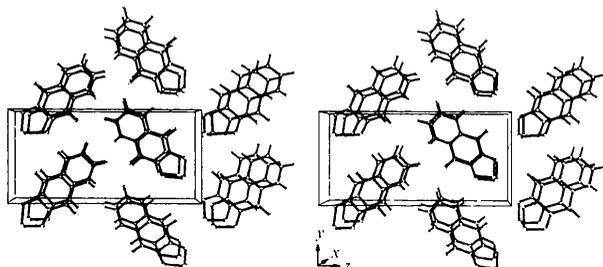


Fig. 5. Stereoskopische Darstellung der Molekülpackung in der Kristallstruktur von (2).

Bändern in **b**-Richtung vernetzt. Die Moleküle stehen hier zur (010)-Ebene fast unter 90° ($89,2^\circ$), so dass die **b**-Achse nahezu parallel zu den Molekülebenen orientiert ist. Dies ermöglicht es, dass die innerhalb der Bänder durch die Gittertranslation in **b**-Richtung aufeinanderfolgenden Moleküle bei einem Ebenenabstand von nur 0,12 (5) Å fast koplanar sind. Ausserdem bewirkt diese Orientierung zu (010), dass auch das über eine Schraubenachse folgende Band nahezu parallel angeordnet ist, wobei die Moleküle teilweise überlappen (Fig. 4a). Bei der zweiten Art der Bandüberlappung in dieser Schicht (Fig. 4b) sind die Moleküle streng parallel, da sie über Symmetriezentren ineinander übergehen. Hier haben die Moleküle aufeinanderfolgender Bänder in den Überlappungsbereichen Ebenenabstände von 3,33 (5) bzw. 3,45 (5) Å, was etwa dem Schichtabstand im Graphit entspricht (Laves & Baskin, 1956), ähnlich dem Ebenenabstand zu den über die Schraubenachse transformierten Molekülen, der bei einer gegenseitigen Kippung von $1,8^\circ$ ca 3,5 Å im Überlappungsbereich beträgt.

Im zweiten Schichttyp, gebildet aus Molekül (2) mit S(11), sind, wie aus Fig. 3 ersichtlich, die Moleküle paarweise parallel über Symmetriezentren angeordnet mit einem Ebenenabstand von 3,39 (5) Å. Die Moleküle sind bei ihrer gegenseitigen Überlappung so gegeneinander verschoben, dass keine Atomposition mit einer anderen auf Deckung liegt (Fig. hinterlegt).

In der Kristallstruktur von (2) (Fig. 5) bilden die Moleküle analog den Naphthobischalkogendiazinen (3) und (4) säulenförmige Stapel mit gegenüber der Stapelrichtung verkippten Molekülebenen. In den Stapeln folgen die Moleküle über die *a*-Gittertranslation mit einem Ebenenabstand von 3,36 (4) Å aufeinander. Ihre Ebenennormale schliesst mit der *a*-Achse einen Winkel von ca 30° ein. Auch hier bilden sich zwischen den Stapeln Bänder aus, die aber nur durch relativ schwache $H \cdots O$ - und $H \cdots N$ -Kontakte ($x - 1, y + 1, z$) zusammengesetzt sind (Fig. hinterlegt). Der bereits erwähnte kurze $Se \cdots O$ -Kontaktabstand wird zwischen den Bändern ausgebildet.

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk für die finanzielle Förderung dieser Arbeit sowie Herrn Professor R. Neidlein und Frau D. Tran-Viet für die Überlassung der Substanzproben. Der Firma Nicolet Instrument GmbH, Offenbach danken wir für die Möglichkeit, die Messungen und einen Teil der Auswertung an einem *R3m*-Diffraktometer durchführen zu können.

Literatur

- BÜRGI, H. B. (1975). *Angew. Chem.* **87**, 461–475.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 179–183.
 GIEREN, A. & DEDERER, B. (1980). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **467**, 68–82.
 GIEREN, A., LAMM, V., HADDON, R. C. & KAPLAN, M. L. (1979). *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7277–7281.
 GIEREN, A., LAMM, V., HADDON, R. C. & KAPLAN, M. L. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5070–5073.
 GIEREN, A., LAMM, V., HADDON, R. C., KAPLAN, M. L., PERKINS, M. J. & FLOWERDAY, P. (1980). *Fresenius Z. Anal. Chem.* **304**, 271–272.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Bd. IV, Tabellen 2.2B und 2.3.1. Birmingham: Kynoch Press.
 KLIMASENKO, N. L., CHETKINA, L. A., GINZBURG, S. L., NEIGAUZ, M. G. & SMELYANSKAYA, E. M. (1973). *Zh. Strukt. Khim.* **14**, 108–115.
 KLIMASENKO, N. L., CHETKINA, L. A. & GOL'DER, G. A. (1973). *Zh. Strukt. Khim.* **14**, 515.
 LAVES, F. & BASKIN, Y. (1956). *Z. Kristallogr.* **107**, 337–356.
 LUZZATI, V. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 193–200.
 MELLINI, M. & MERLINO, S. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1074–1078.
 NEEFF, R. & BAYER, O. (1957). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **90**, 1137–1145.

NEIDLEIN, R., TRAN-VIET, D., KRAUSS, D., GIEREN, A., LAMM, V., WILCKENS, R., GESERICH, H.-P. & RUPPEL, W. (1982). *Chem. Ber.* Im Druck.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Programm zur Kristallstrukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.

SHELDRIK, G. M. (1980). *SHELXTL*. Programm für ein Nicolet Kleinrechnersystem.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 THOZET, A. & GAULTIER, J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1052–1057.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 2611–2615

The Structure of *S*-8-Azaadenosyl-L-homocysteine (8-aza-SAH): A Synthetic Methyltransferase Inhibitor

BY VIRGINIA B. PETT,* H.-S. SHIEH† AND HELEN M. BERMAN‡

Institute for Cancer Research, Fox Chase Cancer Center, Philadelphia, PA 19111, USA

(Received 11 December 1981; accepted 26 April 1982)

Abstract

8-aza-SAH ($C_{13}H_{19}N_7O_5S \cdot H_2O$, $M_r = 403.4$), a synthetic methyltransferase inhibitor, crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$, with $Z = 8$ and $a = 5.154$ (1), $b = 17.672$ (3), $c = 38.019$ (7) Å, $V = 3463$ (1) Å³; $F(000) = 1696$, $D_x = 1.55$ g cm⁻³, $\mu(Cu K\alpha) = 19.9$ cm⁻¹. The structures of the two independent molecules in the asymmetric unit were determined by locating the two S atoms in the Patterson map, and superposition on all symmetry-related S positions. The final R after block-diagonal least-squares refinement is 0.091, for 1706 observed intensities (diffractometer data) and 488 parameters. The conformations of the two independent molecules are different.

Introduction

Methyltransferases such as hydroxyindole-*O*-methyltransferase (HIOMT) depend upon the cofactor *S*-adenosyl-L-methionine (SAM) for their activity. During the methylation reaction, a methyl substituent on the S atom of SAM is transferred to substrate, producing *S*-adenosyl-L-homocysteine (SAH). The reaction is inhibited by SAH and various analogues of SAH, such as 8-aza-SAH (Fig. 1).

Borchardt and his colleagues at the University of Kansas have synthesized a series of these SAH analogues, and have tested them for inhibitory activity on four methyltransferase enzymes, in order to de-

termine what portions of the SAH molecule are necessary for inhibition (Borchardt, Huber & Wu, 1974, 1976; Borchardt, 1977). The amino acid moiety, the S atom, and the exocyclic amine on the base are strictly required by all the enzymes tested. However, HIOMT requires N(3) and N(7) in addition to N(6) on the adenine ring of the inhibitor (Fig. 1). It was found that 8-aza-SAH, in which N(8) replaces C(8) in the adenine ring of SAH, is a selective inhibitor for only one of the methyltransferase enzymes tested, HIOMT.

The conformations of these inhibitors are being investigated by X-ray diffraction with the aim of deducing the geometric requirements imposed by the enzyme. The results of the X-ray analysis of the structure of 8-aza-SAH show that the solid-state conformations of the two independent molecules of 8-aza-SAH are quite different from those of SAH (Shieh & Berman, 1982).

Experimental

8-aza-SAH was crystallized by dissolving a sample provided by Dr R. T. Borchardt in 5% MeOH (1.5 mg

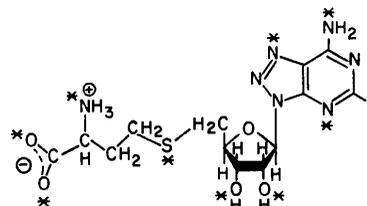


Fig. 1. Molecular formula of the 8-aza-SAH dipolar ion. Atoms which have been found to be necessary for inhibition of HIOMT are starred (Borchardt, Huber & Wu, 1974).

* Present address: The College of Wooster, Wooster, Ohio 44691, USA.

† Present address: Monsanto Company, 800 N. Lindbergh Blvd, St. Louis, MO 63166, USA.

‡ To whom correspondence should be addressed.