

- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
 HOLLANDER, F. J. & COUCOUVANIS, D. (1974). *Inorg. Chem.* **13**, 2381–2386.
 HOLLANDER, F. J., LEITHEISER, M. & COUCOUVANIS, D. (1977). *Inorg. Chem.* **16**, 1615–1619.
 LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–665.
 LEBAN, I., GOLIČ, L., KIRMSE, R., STACH, J., ABRAM, U., SIELER, J., DIETZSCH, W. & KEIJZERS, C. P. (1986). In preparation.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
 MAURY, F., GLEIZES, A. & GALY, J. (1980). *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, **291**, 49–52.
 STACH, J., KIRMSE, R., SIELER, J., ABRAM, U., DIETZSCH, W., BÖTTCHER, R., HANSEN, L. K., VERGOSSEN, H. & KEIJZERS, C. P. (1986). In preparation.
 STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C. W., AMMON, H. L., HECK, H. & FLACK, H. (1976). The XRAY76 system. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 TROMBE, J. C., GLEIZES, A. & GALY, J. (1984). *Inorg. Chim. Acta*, **87**, 129–141.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 814–816

Bis[(thiényl-2)-2 glyoxylato]cuivre(II) et Diaquabis[(thiényl-2)-2 glyoxylato]cuivre(II)

PAR CHRISTIAN ARNAUD

Laboratoire de Synthèses Organiques Appliquées (ESCIL), Université Claude Bernard, Lyon I, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne CEDEX, France

ET RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude Bernard, Lyon I, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne CEDEX, France

(Reçu le 18 juin 1985; accepté le 4 avril 1986)

Abstract. [Cu(C₆H₃O₃S)₂], (1), $M_r = 373.8$, triclinic, space group $P\bar{1}$, $a = 5.073$ (2), $b = 8.199$ (1), $c = 8.770$ (2) Å, $\alpha = 61.89$ (2), $\beta = 82.28$ (2), $\gamma = 81.36$ (2)°, $V = 317.2$ (3) Å³, $Z = 1$, $D_x = 1.96$ g cm⁻³, $\text{Mo } K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 21.3$ cm⁻¹, $F(000) = 187$, $T = 295$ K, $R = 0.062$ for 1045 unique reflections. [Cu(C₆H₃O₃S)₂(H₂O)₂], (2), $M_r = 409.9$, monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 8.425$ (2), $b = 11.532$ (4), $c = 7.348$ (1) Å, $\beta = 92.93$ (2)°, $V = 713.0$ (5) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.91$ g cm⁻³, $\text{Mo } K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 19.1$ cm⁻¹, $F(000) = 414$, $T = 295$ K, $R = 0.044$ for 2736 unique reflections. For both compounds, the 2-(2-thienyl)glyoxylato ligands are distributed in two conformations, which correspond to 180° rotations about the C(O)–C(ring) bond. In (1), the Cu coordination is a nearly square-planar centrosymmetrical arrangement [Cu–O = 1.965 (4) and 1.899 (3) Å]. In (2), the coordination is a centrosymmetric octahedral arrangement [Cu–O = 1.955 (2), 2.029 (2) and 2.290 (2) Å].

Introduction. De nombreux travaux démontrent le rôle modulateur du cuivre dans l'organisme. Des complexes de cuivre se sont révélés des agents anti-inflammatoires, anti-épileptiques, anti-cancéreux (Sorenson, Kishore, Pezeshk, Oberley, Leuthauser & Oberley, 1984). La recherche de coordinats capables d'améliorer le caractère anti-inflammatoire et anti-arthritique propre au

cuivre par formation de complexes actifs et peu toxiques nous a déjà conduit à étudier un complexe dont les coordinats sont le groupe salicylidène et un vecteur sucre (Arnaud & Sabbagh, 1983). Neuf autres complexes sont en cours d'étude, choisis en fonction des propriétés pharmacophores de leurs coordinats. Ces complexes étant généralement très stables, il est nécessaire d'en connaître la structure afin de mieux appréhender leur mode d'action au niveau des récepteurs physiologiques. Parmi les complexes étudiés, le diaquabis[(thiényl-2)-2 glyoxylato]cuivre(II) est intéressant par la présence dans le coordinat d'un hétérocycle aromatique soufré porté par un groupe glyoxylique, éléments structuraux pouvant être en relation avec les propriétés anti-inflammatoires. Nous avons également étudié le complexe anhydre pour lequel nous avons rencontré les mêmes problèmes de conformation lors de la détermination de la structure.

Partie expérimentale. Cristallisation: (1) dans le méthanol, (2) dans l'eau; parallélépipède taillé: (1) 0,25 × 0,20 × 0,05 mm; (2) 0,50 × 0,50 × 0,20 mm; diffractomètre Nonius CAD-4; monochromateur de graphite; paramètres de maille affinés par moindres carrés utilisant 25 réflexions [(1) 12,84 ≤ 2θ ≤ 43,66°; (2) 20,74 ≤ 2θ ≤ 59,12°]. Balayage ω–½θ. Lp correction, absorption ignorée. Réflexions de contrôle 122 pour (1), 242 pour (2); variation maximale autour de la valeur

moyenne: 6,3% pour (1), 2,3% pour (2). 1045 (1), 2736 (2) réflexions indépendantes observées avec $I > 1,3\sigma(I)$ et $I > 1,3I_{\text{fond}}$. (1) $2\theta \leq 60^\circ$, $-6 \leq h \leq 7$, $-9 \leq k \leq 11$, $0 \leq l \leq 8$; (2) $2\theta \leq 80^\circ$, $-15 \leq h \leq 15$, $0 \leq k \leq 20$, $0 \leq l \leq 10$. (459 et 1276 réflexions non-observées.) Méthode de l'atome lourd. Aussi bien pour (1) que pour (2), lorsqu'un atome de cuivre est placé à l'origine de la maille, la synthèse Fourier consécutive révèle l'image de la structure. $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ minimisé; affinement avec paramètres d'agitation thermique isotrope présente dans les deux cas quelques anomalies: l'indice résiduel est relativement élevé [$R = 0,19$ pour (1) et $0,15$ pour (2)]; le paramètre d'agitation thermique isotrope de l'atome de soufre est très élevé par rapport à celui des autres atomes [$B = 5,8 \text{ \AA}^2$ dans (1) et $4,1 \text{ \AA}^2$ dans (2)] alors que celui de l'atome de carbone en 3 dans le cycle thiényl-2 est très faible [$B = 1,5 \text{ \AA}^2$ dans (1) et $1,4 \text{ \AA}^2$ dans (2)]. Ce phénomène s'interprète par un changement de conformation dû à la rotation de 180° des noyaux thiényl-2 autour de leur axe de liaison. Ainsi, l'affinement a été poursuivi en considérant deux positions pour les noyaux thiényl-2 avec au départ un taux d'occupation de 0,5 chacun. Les atomes d'hydrogène n'ont pu être localisés. Itérations finales sur x, y, z et les β_{ij} de tous les atomes et sur le taux d'occupation de l'atome de soufre de la première position du noyau thiényl-2. $wR = 0,078$ pour (1) et $0,058$ pour (2) avec $w = (a + b|F_o|)^{-2}$; $S = 0,96$ pour (1) et $0,90$ pour (2); $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 2,33$ pour y de C(52) pour (1) et $3,39$ pour y de S(01) pour (2); série-différence finale: $|\Delta\rho| \leq 0,80$ pour (1) et $0,55 \text{ e \AA}^{-3}$ pour (2). $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$ est grand parce que les noyaux thiényl-2 sont sur des positions moyennes assez mal définies. $\Delta/\sigma < 1$ pour les parties rigides. f pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Calculs effectués à l'aide de notre bibliothèque classique de programmes (Quagliéri, Loiseleur & Thomas, 1972).

Discussion. Les coordonnées atomiques affinées sont dans les Tableaux 1 et 2, les longueurs et angles de liaison de coordination dans le Tableau 3.*

Les molécules de complexes sont schématisées sur les Figs. 1 et 2 (ORTEP; Johnson, 1965). Dans chaque cas les deux positions des cycles thiényl-2 sont représentées. Les angles dièdres entre les plans moyens (déposés) définis par le groupement glyoxylato et les cycles thiényl-2 sont très petits: tous les atomes du coordinaat sont pratiquement dans un même plan. Les

deux positions des cycles thiényl-2 correspondent grosso modo à une rotation de 180° autour de la liaison C(1)—C(2).

L'entourage du cuivre dans le composé (1) est presque carré plan (Tableau 3). En faisant intervenir deux molécules d'eau, l'entourage du cuivre devient octaédrique dans le composé (2). La longueur de liaison Cu—O(1) concernant l'oxygène cétonique devient très

Tableau 1. $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{S})_2]$ — taux d'occupation, coordonnées relatives affinées et paramètres d'agitation thermique isotrope équivalente

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	t	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Cu	0,5	0	0	0	3,7 (1)
O(1)	1,0	0,1383 (7)	-0,2422 (5)	0,1807 (5)	4,0 (2)
O(2)	1,0	0,3272 (7)	-0,0212 (5)	-0,1257 (5)	3,8 (2)
O(3)	1,0	0,7178 (8)	-0,1945 (5)	-0,0893 (5)	4,6 (2)
C(1)	1,0	0,4848 (9)	-0,4794 (7)	0,2393 (7)	3,7 (2)
C(2)	1,0	0,3576 (9)	-0,3006 (7)	-0,1350 (7)	3,5 (2)
C(3)	1,0	0,4868 (9)	-0,1647 (6)	-0,0437 (7)	3,5 (2)
S(01)	0,566 (9)	0,7819 (8)	-0,5644 (6)	0,1720 (7)	3,6 (1)
C(41)	0,566	0,808 (6)	-0,762 (4)	0,342 (3)	4,0 (3)
C(51)	0,566	0,575 (4)	-0,775 (2)	0,465 (2)	3,9 (3)
C(61)	0,566	0,374 (6)	-0,612 (4)	0,391 (3)	4,3 (3)
S(02)	0,434	0,337 (2)	-0,621 (1)	0,442 (1)	4,2 (1)
C(42)	0,434	0,564 (6)	-0,797 (4)	0,498 (4)	5,8 (3)
C(52)	0,434	0,750 (7)	-0,762 (4)	0,372 (4)	3,2 (3)
C(62)	0,434	0,745 (6)	-0,572 (3)	0,227 (3)	4,1 (3)

Tableau 2. $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ — taux d'occupation, coordonnées relatives affinées et paramètres d'agitation thermique isotrope équivalente

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	t	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Cu	0,5	0	0	0	2,1
O(1)	1,0	-0,2509 (2)	-0,0597 (1)	0,0614 (3)	2,9
O(2)	1,0	0,0054 (2)	-0,1670 (1)	-0,0450 (2)	2,6
O(3)	1,0	-0,1132 (2)	-0,3383 (1)	-0,0210 (3)	2,9
O(4)	1,0	-0,0678 (2)	0,0256 (1)	-0,2659 (3)	3,1
C(1)	1,0	-0,4010 (2)	-0,2274 (2)	0,0981 (3)	2,1
C(2)	1,0	-0,2596 (2)	-0,1660 (1)	0,0536 (3)	2,0
C(3)	1,0	-0,1103 (2)	-0,2309 (2)	-0,0080 (3)	2,1
S(01)	0,651 (4)	-0,4192 (2)	-0,3719 (1)	0,1107 (2)	2,9
C(41)	0,651	-0,6069 (6)	-0,3622 (5)	0,1725 (7)	3,1
C(51)	0,651	-0,662 (2)	-0,248 (1)	0,189 (3)	3,0
C(61)	0,651	-0,545 (2)	-0,168 (1)	0,137 (2)	2,9
S(02)	0,349	-0,5608 (5)	-0,1502 (4)	0,1612 (7)	2,9
C(42)	0,349	-0,666 (4)	-0,274 (2)	0,190 (4)	2,9
C(52)	0,349	-0,603 (2)	-0,372 (1)	0,153 (3)	5,5
C(62)	0,349	-0,441 (1)	-0,357 (2)	0,097 (4)	9,6

Tableau 3. Coordination du cuivre; distances (\AA) et angles de liaison ($^\circ$)

	(1)	(2)
Cu—O(1)	1,965 (4)	2,290 (2)
Cu—O(2)	1,899 (3)	1,955 (2)
Cu—O(4)		2,029 (2)
O(1)—Cu—O(2)	83,8 (1)	76,52 (5)
O(1)—Cu—O(4)		90,94 (7)
O(2)—Cu—O(4)		89,34 (8)
Cu—O(1)—C(2)	112,5 (4)	110,1 (1)
Cu—O(2)—C(3)	115,2 (3)	120,9 (1)

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres d'agitation thermique anisotrope, des distances et angles liaison à l'intérieur du coordinaat et des équations de plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42827: 34 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.

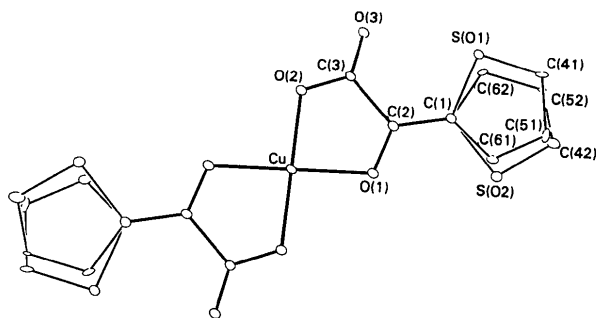


Fig. 1. [Cu(C₆H₃O₃S)₂]. Vue de la molécule avec les deux positions des cycles thiényle-2. La probabilité des ellipsoïdes est de 5%.

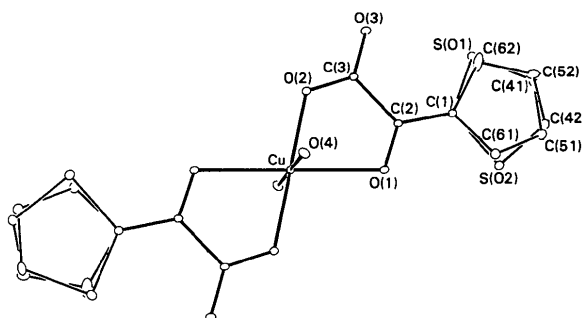


Fig. 2. [Cu(C₆H₃O₃S)₂(H₂O)₂]. Vue de la molécule avec les deux positions des cycles thiényle-2. La probabilité des ellipsoïdes est de 5%.

grande dans le complexe hydraté [2,290 (2) dans (2) au lieu de 1,965 (4) Å dans (1)]. Cela se traduit aussi par une diminution de l'angle O(1)—Cu—O(2) [76,52 (5) dans (2) au lieu de 83,8 (1)° dans (1)].

Références

ARNAUD, C. & SABBAGH, I. (1983). *C. R. Acad. Sci.* III, **296**, 637–639.

International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, p. 99. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)

JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

QUAGLIÉRI, P., LOISELEUR, H. & THOMAS, G. (1972). *Acta Cryst.* B28, 2583–2590.

SORENSEN, J. R. J., KISHORE, V., PEZESHK, A., OBERLEY, L. W., LEUTHAUSER, S. W. C. & OBERLEY, T. D. (1984). *Inorg. Chim. Acta*, **91**, 285–294.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 816–821

Structures of Three Thiochromone Photodimers

BY S. C. NYBURG, L. PRASAD, T. S. LEONG† AND I. W. J. STILL

Department of Chemistry, University of Toronto, Toronto, Canada M5S 1A1

(Received 24 September 1985; accepted 5 March 1986)

Abstract. 4*H*-Benzo[1]thiin-4-one dimers with different ring fusions, 5*a*,5*b*,11*a*,11*b*-tetrahydro-11*H*,12*H*-dibenzo[1,2-*e*:1',2'-*e'*]cyclobuta[1,2-*b*:4,3-*b'*]dithiin-11,12-dione, C₁₈H₁₂O₂S₂. Room temperature. Mo *K*α radiation, λ = 0.7093 Å. *M_r* = 324. Dimer (3): monoclinic, *P*2₁/*a*, *a* = 11.614 (2), *b* = 15.614 (2), *c* = 16.210 (2) Å, β = 90.02 (1)°, *V* = 2939.8 Å³, *Z* = 8, *D_x* = 1.466 Mg m⁻³, μ(Mo *K*α) = 0.35 mm⁻¹, *F*(000) = 1344, *R_F* = 0.076, *wR_F* = 0.039 for 2023 reflections. Dimer (4): triclinic, *P*1̄, *a* = 5.692 (2), *b* = 11.404 (7), *c* = 11.759 (4) Å, α = 74.40 (4), β = 89.78 (3), γ = 75.69 (3)°, *V* = 711.3 Å³, *Z* = 2, *D_x* = 1.515 Mg m⁻³, μ(Mo *K*α) = 0.36 mm⁻¹, *F*(000) = 336, *R_F* = 0.064, *wR_F* = 0.032 for 1735 reflections. Dimer (5): monoclinic, *P*2/*c*, *a* = 8.389 (1), *b* = 9.657 (1), *c* = 9.573 (1) Å, β = 112.064 (9)°, *V* = 718.7 Å³, *Z* = 2, *D_x* = 1.499 Mg m⁻³, μ(Mo *K*α) = 0.36 mm⁻¹, *F*(000)

= 336, *R_F* = 0.064, *wR_F* = 0.030 for 880 reflections. All three dimers are of cyclobutane {2 + 2} type. Dimers (3, II) and (5, IV) are head-to-head (*HH*), sulfur atoms on same side of molecule), dimer (3) being fused *anti* at the cyclobutane ring and dimer (5) being *cis,trans*. Dimer (4, III) has *syn* fusion but, because of disorder in the crystal, cannot be unambiguously assigned as either *HH* or head-to-tail, *HT*. The infrared spectrum supports the *HH* structure.

Introduction. Photodimerization of thiochromone (I) was first reported by Still & Leong (1981). Four photodimers, (2) through (5), were identified as being of cyclobutane {2 + 2} type and a specific stereochemistry was assigned to each on the basis of ¹H NMR, ¹³C NMR and IR data. Crystals suitable for X-ray analysis were obtained from dimers (3), (4) and (5). The results show that none of the original stereochemical assignments was correct.

† Deceased.