

Phényl-6 α -Thiényl-4 1*H*-Pyrimidinone-2

PAR ABODOU JULES TENON, N'DÉDÉ EBBY ET ETCHIE DEGNY

Départements de Physique et de Chimie, Université Nationale de Côte d'Ivoire, 04 BP 322, Abidjan 04, Côte d'Ivoire

ROBERT VIANI

Laboratoire de Biophysique, Université de Nice, 06034 Nice CEDEX, France

ET HUBERT BODOT

Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires, UA CNRS 773, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille CEDEX 13, France

(Reçu le 29 avril 1987, accepté le 13 août 1987)

Abstract. C₁₄H₁₀N₂O₂S, $M_r = 254.43$, orthorhombic, *Pbca*, $a = 16.653(4)$, $b = 14.878(4)$, $c = 9.991(6)$ Å, $V = 2475(1)$ Å³, $Z = 8$, $D_x = 1.36$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 20.4$ mm⁻¹, $F(000) = 1056$, $T = 295(2)$ K, $R = 0.043$ for 1060 observed reflections. With respect to the central ring, which is boat-shaped but not far from planar, the α -thienyl and phenyl rings are twisted by 16 and 37° respectively; the conformation of the α -thienyl ring is *s-Z*. In the crystal, the molecules are associated by hydrogen bonds into centrosymmetric dimers.

Introduction. Ce composé (1) a été synthétisé (Degny, 1981) par action de l'urée (NH₂)₂C=O sur la chalcone Ar-CO-CH=CH-Ar', Ar=C₆H₅, Ar'=C₄H₃S (thiényle). Cette réaction implique successivement une addition nucléophile 1-4, une cyclisation, une déshydratation et une déshydrogénation. Cette dernière étape n'était pas prévisible *a priori* puisqu'elle ne se manifeste pas pour Ar = Ar' = C₆H₅; l'identification cristallographique du produit final de la réaction constituait donc un préalable indispensable à l'étude du mécanisme.

Partie expérimentale. Monocristal de dimensions 0,36 × 0,25 × 0,15 mm. Mesures faites à la température ambiante sur diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4. Paramètres de la maille déterminés à partir de 25 réflexions de base ($2,7 \leq \theta \leq 16,6^\circ$). 1613 réflexions mesurées balayage $\theta/2\theta$; $\theta_{\max} = 22,47^\circ$; $[(\sin \theta)/\lambda]_{\max} = 0,5378$ Å⁻¹; $0 \leq h \leq 17$, $0 \leq k \leq 15$, $0 \leq l \leq 10$. 1060 considérées comme observées [$I > 2,5\sigma(I)$] et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Pas de correction d'absorption. Contrôles d'intensité et d'orientation par l'intermédiaire des réflexions 511, 620, 400 toutes les 200 mesures (variation inférieure à 3%). Structure résolue par

MULTAN80 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Affinement par moindres carrés à matrice complète basée sur *F* avec *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Pondération unitaire. Hydrogènes révélés par synthèse de Fourier-différence; pas d'affinement de leurs positions. Affinement isotrope, puis anisotrope des positions des autres atomes. On a attribué aux hydrogènes les facteurs de température isotropes des atomes auxquels ils sont attachés. $R = 0.043$. $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,003$, $\Delta\rho_{\max} = 0,12$, $\Delta\rho_{\min} = 0,07$ e Å⁻³. Facteurs de diffusion atomique issus de *SHELX76*.*

Discussion. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents sont donnés dans le Tableau 1. Les distances et angles de valence sont donnés dans le Tableau 2. Dans le Tableau 3 sont donnés les angles dièdres du cycle central et ceux déterminant l'orientation des substituants. La molécule est représentée dans la Fig. 1.

Les longueurs de liaison du cycle 1*H*-pyrimidinone-2 sont égales dans le composé (1) et dans la 1*H*-pyrimidinone-2 (Furberg & Solbakk, 1970). Pour les angles de valence endocycliques, les différences les plus significatives se situent au niveau de N(1), C(4) et C(5), mais elles ne dépassent pas 1,6°. Le cycle central présente une déviation à la planéité qui n'excède pas 0,06 Å [distances de N(1), C(5) et O(2) au plan moyen]; il adopte une tendance à la conformation bateau analogue à celle observée pour la 1*H*-pyri-

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44325: 12 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 1. Coordonnées cristallographiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents

Ecarts types sont entre parenthèses.

$$B_{eq} = \frac{8}{3}\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{eq} (\text{Å}^2)$
S(1)	2780 (1)	3337 (1)	6578 (1)	5,3 (1)
N(1)	4726 (2)	1092 (2)	4201 (3)	3,1 (3)
C(2)	4278 (3)	1102 (3)	5373 (4)	3,2 (4)
O(2)	4344 (2)	468 (2)	6166 (3)	4,0 (3)
N(3)	3771 (2)	1806 (2)	5605 (3)	3,2 (3)
C(4)	3788 (2)	2504 (3)	4769 (4)	3,0 (3)
C(5)	4291 (2)	2541 (3)	3634 (4)	3,0 (3)
C(6)	4752 (2)	1813 (3)	3352 (4)	2,9 (4)
C(7)	5278 (2)	1728 (3)	2161 (4)	3,1 (4)
C(8)	5697 (2)	2496 (3)	1691 (4)	3,4 (4)
C(9)	6196 (3)	2410 (4)	620 (5)	4,9 (5)
C(10)	6290 (3)	1598 (4)	-10 (5)	5,3 (5)
C(11)	5874 (3)	860 (4)	404 (5)	5,1 (5)
C(12)	5372 (3)	918 (3)	1496 (4)	3,9 (4)
C(13)	3238 (2)	3242 (3)	5032 (4)	3,5 (4)
C(14)	2268 (3)	4278 (4)	6074 (6)	5,6 (5)
C(15)	2427 (3)	4502 (3)	4787 (7)	5,8 (5)
C(16)	2992 (3)	3910 (3)	4188 (6)	4,9 (5)

Tableau 2. Distances (Å) et angles de valence ($^\circ$)

Ecarts types sont entre parenthèses.

S(1)—C(13)	1,728 (4)	C(6)—C(7)	1,483 (5)
S(1)—C(14)	1,715 (6)	C(7)—C(8)	1,419 (6)
N(1)—C(2)	1,388 (5)	C(7)—C(12)	1,386 (6)
N(1)—C(6)	1,368 (5)	C(8)—C(9)	1,361 (6)
C(2)—N(3)	1,365 (5)	C(9)—C(10)	1,370 (8)
C(2)—O(2)	1,236 (5)	C(10)—C(11)	1,364 (7)
N(3)—C(4)	1,333 (5)	C(11)—C(12)	1,378 (7)
C(4)—C(5)	1,410 (6)	C(13)—C(16)	1,367 (6)
C(4)—C(13)	1,453 (6)	C(14)—C(15)	1,355 (7)
C(5)—C(6)	1,358 (6)	C(15)—C(16)	1,420 (7)
C(14)—S(1)—C(13)	91,4 (3)	C(12)—C(7)—C(6)	121,6 (4)
C(6)—N(1)—C(2)	122,2 (4)	C(12)—C(7)—C(8)	119,1 (4)
N(1)—C(2)—N(3)	118,8 (4)	C(7)—C(8)—C(9)	119,0 (5)
N(1)—C(2)—O(2)	119,1 (4)	C(8)—C(9)—C(10)	120,9 (5)
O(2)—C(2)—N(3)	122,1 (4)	C(9)—C(10)—C(11)	120,8 (5)
C(2)—N(3)—C(4)	118,6 (4)	C(10)—C(11)—C(12)	119,9 (5)
N(3)—C(4)—C(5)	123,1 (4)	C(11)—C(12)—C(7)	120,2 (4)
N(3)—C(4)—C(13)	117,5 (4)	C(4)—C(13)—S(1)	120,1 (3)
C(5)—C(4)—C(13)	119,4 (4)	S(1)—C(13)—C(16)	111,1 (4)
C(4)—C(5)—C(6)	118,1 (4)	C(4)—C(13)—C(16)	128,8 (4)
C(5)—C(6)—N(1)	118,6 (4)	S(1)—C(14)—C(15)	112,4 (4)
C(5)—C(6)—C(7)	124,6 (4)	C(14)—C(15)—C(16)	112,2 (5)
C(7)—C(6)—N(1)	116,8 (4)	C(13)—C(16)—C(15)	112,9 (5)
C(6)—C(7)—C(8)	119,2 (4)		

midinone-2 (Furberg & Solbakk, 1970), mais elle est plus accentuée.

Les orientations relatives des cycles α -thiényle [dièdre $15,8(6)^\circ$] et phényle [dièdre $37,0(5)^\circ$] par rapport au cycle central (Tableau 3) ne permettent qu'une extension limitée de la conjugaison. Les interactions de non liaison entre hydrogènes *ortho-ortho'* (distances de 2,16 à 2,28 Å) justifient ces torsions.

Le conformère *s-Z* ainsi observé est vraisemblablement le plus stable puisqu'une rotation de 180° autour de C(4)—C(13) conduirait S(1) à être très proche de H(5) (environ 2,60 Å, distance inférieure à la somme des rayons de van der Waals 2,97 Å; Gavezzotti,

Tableau 3. Angles dièdres ($^\circ$) du cycle central et ceux déterminant l'orientation des cycles phényle et thiényle

C(5)—C(6)—N(1)—C(2)	-3,5 (5)	C(4)—C(5)—C(6)—N(1)	-2,0 (5)
C(6)—N(1)—C(2)—N(3)	8,2 (6)	C(5)—C(4)—C(13)—C(16)	15,8 (6)
N(1)—C(2)—N(3)—C(4)	-7,1 (6)	C(5)—C(6)—C(7)—C(8)	37,0 (5)
C(2)—N(3)—C(4)—C(5)	1,7 (6)	O(2)—C(2)—N(3)—C(4)	173,7 (4)
N(3)—C(4)—C(5)—C(6)	3,0 (6)	C(6)—N(1)—C(2)—O(2)	-172,6 (4)

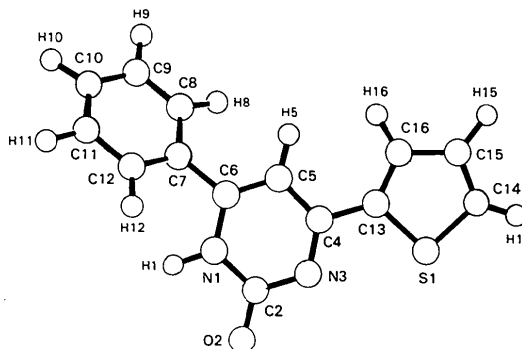
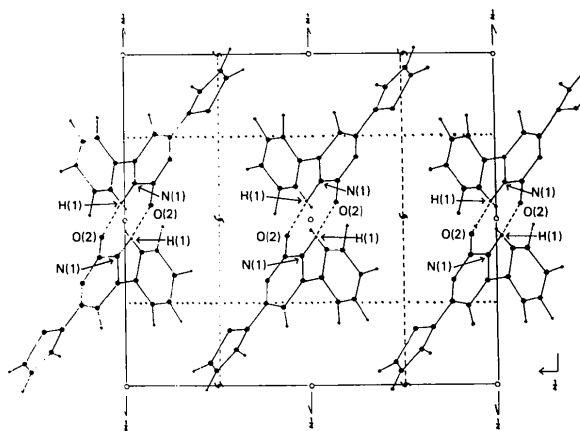


Fig. 1. Représentation de la molécule avec la numérotation des atomes.

Fig. 2. Empilement moléculaire partiel montrant les liaisons hydrogènes [O(2)...H(1)] en pointillés. Projection suivant *c*.

1983). Ce conformère peut être stabilisé par une interaction intramoléculaire entre S(1) et N(3) [2,97 (1) Å], l'azote étant situé approximativement dans la direction de l'orbitale σ^* S(1)—C(14), c'est-à-dire une orientation démontrée comme favorable (Rosenfield, Parthasarathy & Dunitz, 1977).

Dans le cristal, les molécules sont associées deux à deux par des liaisons hydrogènes O(2)...H(1)—N(1) [O(2)...H(1) = 1,73 (1); O(2)...N(1) = 2,81 (1) Å] qui constituent une partie d'une pseudocycle à huit chaînons centrosymétrique (Fig. 2).

Nous remercions le Service de Cristallographie de l'Université d'Aix-Marseille III (Drs M. Pierrot et M. A.

Baldy) pour la mise à notre disposition du diffractomètre automatique, et l'Office Central de Mécanographie d'Abidjan où ont été effectués les calculs.

Références

- DEGNY, E. (1981). Thèse d'Etat n° 57, Univ. Nationale de Côte d'Ivoire.
 FURBERG, S. & SOLBAKK, J. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 3230–3236.

- GAVEZZOTTI, A. (1983). *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5220–5225.
 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*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain-La-Neuve, Belgique.
 ROSENFELD, R. E., PARTHASARATHY, R. & DUNITZ, J. D. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4860–4862.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 97–98

Structure of Tris(methylammonium) *cyclo*-Triphosphate

By M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF AND J. C. GUITEL

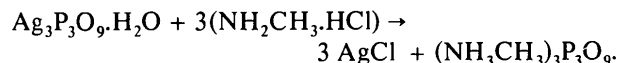
Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USTMG, 166X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Received 29 April 1987; accepted 13 August 1987)

Abstract. $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{P}_3\text{O}_9$, $M_r = 333.11$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 12.144$ (7), $b = 15.361$ (5), $c = 7.203$ (7) Å, $\beta = 97.32$ (8)°, $V = 1333$ (3) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.660$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 0.494$ mm⁻¹, $F(000) = 696$, $T = 295$ K, final $R = 0.024$ for 2926 unique reflexions. All the external oxygen atoms of the non-acidic phosphoric groups, P_3O_9 , are involved in hydrogen bonds with the hydrogen atoms of the NH_3 groups to build a three-dimensional network.

Introduction. In the course of a systematic investigation of compounds resulting from interactions between condensed phosphoric acids ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$...) and amines, diamines and amino acids we prepared the title compound, to experiment on the possibility of using, in this new field, some classical processes already extensively used for the syntheses of inorganic condensed phosphates.

Experimental. The title compound has been synthesized by using a process similar to that described by Boullé (1941) for the preparation of water-soluble *cyclo*-triphosphates. A slurry in water of the sparingly soluble silver *cyclo*-triphosphate monohydrate is slowly added to a solution of methylamine hydrogen chloride ($\text{NH}_2\text{CH}_3 \cdot \text{HCl}$). The reaction is:



After removing the insoluble silver chloride by filtration, the solution is kept at room temperature. Crystals of the title compound appear after some days of evaporation. They are large monoclinic prisms. The compound is stable at room temperature.

Density not measured. Prism fragment $0.37 \times 0.30 \times 0.32$ mm. Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer, graphite monochromator. Systematic absences: $0k0$, $k = 2n$; $h0l$, $h + l = 2n$. 22 reflexions ($11 < \theta < 13^\circ$) for refining unit-cell dimensions. ω scan. 3999 reflexions measured ($3 < \theta < 30^\circ$), $\pm h$, k , l , $h_{\text{max}} = 17$, $k_{\text{max}} = 21$, $l_{\text{max}} = 10$. Scan width: 1.20° , scan speed between 0.02 and $0.04^\circ \text{ s}^{-1}$, total background measuring time: between 17 and 30 s. One orientation (560) and two intensity (560 and 181) reference reflexions, no variation. Lorentz and polarization corrections. No absorption correction. Crystal structure solved by direct methods (*MULTAN*: Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1977). Anisotropic full-matrix least-squares refinement (on F) for non-hydrogen atoms, isotropic for H atoms. Unit weights. Final refinement with 2926 reflexions ($F > 3\sigma_F$). Final $R = 0.024$ ($wR = 0.028$). For the complete set of unique reflexions (3733) $R = 0.034$. Extinction not refined. Max. $\Delta/\sigma = 0.0$. Max peak height in final difference Fourier map: $0.251 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$. $S = 0.624$. Scattering factors for neutral atoms and f' , f'' from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Enraf–Nonius (1977) *SDP* used for all calculations. Computer used: VAX780.

Discussion. Table 1 reports the final atomic coordinates. A projection of the atomic arrangement is given in Fig. 1.*

* Lists of structure factors, anisotropic thermal parameters and bond lengths and angles involving H atoms have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 44323 (26 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.