

Fig. 2. Stereoview of the packing in the unit cell of 2-methylbenzo[b]thiophene 1,1-dioxide (PLUTO, Motherwell & Clegg, 1978).

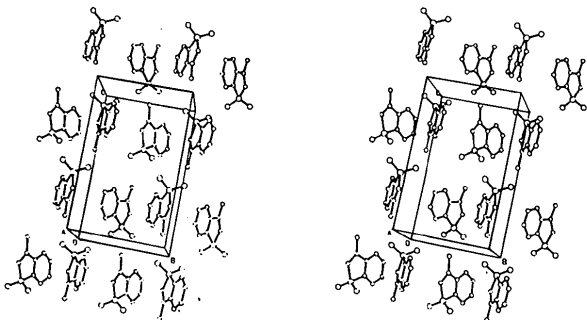


Fig. 3. Stereoview of the packing in the unit cell of 3-methylbenzo[b]thiophene 1,1-dioxide (PLUTO, Motherwell & Clegg, 1978).

the thiophene is 1.3° for the 2-methyl and 1.6° for the 3-methyl isomer. These values are not significantly different from zero and so the molecules are planar.

The dihedral-angle values (XANADU, Roberts & Sheldrick, 1975) show the position of the H for the 2- and 3-methylbenzo[b]thiophenes to be the same with

respect to the methyl radical: the values of the torsion angles H2—C2—C3—C31, H3—C3—C2—C21 and S1—C2—C3—C3a are 0.0° ($\sigma = 0.6^\circ$).

However, the molecular packing is different in the two isomers. The 2-methyl (Fig. 2) molecules are parallel to one another and only van der Waals contacts with radii between 3.5 and 4 Å are present. The 3-methyl (Fig. 3) molecule possesses three twofold screw axes which imply neighbouring molecules are non-parallel to each other and van der Waals contacts are greater than 4.5 Å.

References

- ACHESON, R. M., PRINCE, R. J., PROCTER, G., WALLIS, J. D. & WATKIN, D. J. (1981). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 266–269.
- EL AMOUDI EL FAGHI, M. S., GENESTE, P. & OLIVÉ, J. L. (1981). *Nouv. J. Chim.* **5**, 251–255.
- GENESTE, P., GRIMAUD, J., OLIVÉ, J. L. & UNG, S. N. (1977). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 271–275.
- HOGG, J. H. C. & SUTHERLAND, H. H. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2058–2059.
- HOPKINSON, M. J., SCHLOMAN, W. W., PLUMMER, B. F., WENKERT, E. & RAJU, M. (1979). *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2157–2164.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- MOTHERWELL, W. D. S. & CLEGG, W. (1978). *PLUTO*. Program for plotting molecular and crystal structures. Univ. of Cambridge, England.
- ROBERTS, P. & SHELDRIK, G. M. (1975). *XANADU*. Program for crystallographic calculations. Univ. of Cambridge, England.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- SHELDRIK, G. M. (1984). Personal communication.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 500–503

Complexe 1:2 Hexaoxa-1,4,7,10,13,16 Cyclooctadécane (18-Crown-6)—*N*-*m*-Chlorophényl-urée

PAR V. NASTOPOULOS ET J. WEILER

Unité de Chimie Physique Moléculaire et de Cristallographie de l'Université Catholique de Louvain, Bâtiment Lavoisier, Place L. Pasteur, 1, B – 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 29 avril 1987, accepté le 2 novembre 1987)

Abstract. $C_{13}H_{19}ClN_2O_4$, $C_7H_7ClN_2O$, $\frac{1}{2}C_{12}H_{24}O_6$, $M_r = 302.45$, monoclinic, $C2/c$, $a = 25.590$ (14), $b = 7.965$ (3), $c = 15.237$ (9) Å, $\beta = 101.64$ (4) $^\circ$, $V = 3041.8$ (28) Å³, $Z = 8$, $D_x = 1.32$ Mg m⁻³, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 0.27$ mm⁻¹, $F(000) = 1280$, $T = 293$ K. Final $R = 0.046$ for 1093 observed reflections. The centrosymmetrically related guest molecules are almost perpendicular to the 18-crown-6 molecule. The complex adopts the biangular conformation of the

macrocycle, and one H atom from each of the amino groups in the guest molecule hydrogen bonds to adjacent O atoms. The present structure is the first evidence of the formation of a discrete 1:2 crown ether–urea molecule complex.

Introduction. Ces dernières années, un grand nombre de complexes des éthers couronne avec des cations et des molécules chargées ont été préparés et étudiés par

diffraction des rayons X (Kellogg, 1982). Les complexes avec des molécules neutres sont plus rares et permettent d'étudier des associations spécifiques (Vögtle, Müller & Watson, 1984). Des complexes du 18-crown-6 éther avec l'urée (Harkema, van Hummel, Daasvater & Reinhoudt, 1981), avec le thiourée (Weber & Saenger, 1980; Weber, 1984), avec la *N*-méthylthiourée (Watson, Galloy, Grossie, Vögtle & Müller, 1984) et avec la *N,N'*-diméthyl-thiourée (Weber, 1983) ont fait l'objet de déterminations de structure. Aucun de ces complexes ne présente une véritable association du type 1:2 du fait que les molécules (type 'guest') ne sont pas saturées vis-à-vis de l'association avec elles-mêmes ni vis-à-vis de celle avec un autre éther-couronne (type-'host'). Il faut également signaler que ces associations du type 'host-guest' présentent un grand intérêt en vue de développer des modèles enzymatiques du type récepteur-substrat (Diederich, 1983). Quant au complexe avec l'urée, une application pratique est réalisée au niveau de la dialyse.

Notre étude structurale se rapporte au complexe du 18-crown-6 éther avec la *N-m*-chlorophényl-urée. La préparation de ce complexe est décrite (Weiler, 1985). Il importe de savoir si l'une des conformations du cycle proposée (Bovill, Chadwick, Sutherland & Watkin, 1980) se retrouve dans ce complexe ou bien si une nouvelle conformation non décrite est observée.

Données expérimentales. La préparation du complexe est réalisée avec 264 mg (1 mmol) de 18-crown-6 éther et de 170 mg (1 mmol) de *m*-chlorophényl-urée solubilisés dans un mélange méthanol-chloroforme (1:2). La précipitation du complexe a lieu par addition d'éther anhydre (5 ml). La cristallisation se fait à 253 K dans un mélange méthanol-acétate d'éthyle. Le point de fusion des cristaux est 381–382 K. Cristal 0,3 × 0,20 × 0,15 mm. Les études ont été effectuées dans le groupe spatial *C2/c*. Dimensions de la maille déterminées avec 15 réflexions telles que $5 \leq \theta \leq 25^\circ$. Les intensités de 1972 réflexions indépendantes ont été mesurées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex *P2₁*, utilisant le rayonnement *K α* du molybdène isolé par un monochromateur à lame de graphite. Ces intensités ont été mesurées en balayage $\omega-2\theta$ jusqu'à une valeur de $2\theta_{\max} = 47^\circ$. 1093 de ces réflexions ($-20 \leq h \leq 20$, $0 \leq k \leq 8$, $0 \leq l \leq 18$) ont été observées, le critère de rejet étant: $I < 2,5\sigma(I)$. Une réflexion de contrôle.

La structure a été résolue par application de la chaîne de programmes *MULTAN84* (Germain, Main & Woolfson, 1984) et affinée par moindres carrés basées sur *F* avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les atomes autres que ceux d'hydrogène au moyen du programme *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Atomes d'hydrogène localisées avec le synthèse fourier-différence. La valeur finale de l'indice *R* est de 0,046 pour l'ensemble des réflexions observées, $wR = 0,043$,

$S = 1,49$, $w = 1/\sigma^2(F)$. Limites des hauteurs de pic dans le synthèse Fourier-différence finale: 0,18 et $-0,21 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,42$. Facteurs de diffusion de *SHELX*.

Le Tableau 1 donne les paramètres atomiques finaux du complexe étudié suivant la numérotation du schéma de la Fig. 1.*

Discussion. Le complexe 18-crown-6(éther-couronne)-*m*-chlorophényl-urée présente une stoechiométrie 1:2 et un centre de symétrie. La Fig. 1 représente une vue en perspective et une numérotation des atomes.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des liaisons hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44509: 8 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 atomiques ($\times 10^4$) et $B_{\text{éq}}(\text{Å}^2)$ pour le complexe étudié

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{éq}}^*$
O(1)	5407 (1)	2010 (4)	10715 (2)	4,21
C(2)	5143 (2)	1513 (7)	11402 (3)	4,41
C(3)	4592 (2)	893 (7)	10991 (3)	4,61
O(4)	4242 (1)	2179 (4)	10564 (2)	4,15
C(5)	4064 (2)	3303 (7)	11170 (3)	4,36
C(6)	3733 (2)	4634 (7)	10646 (3)	4,24
O(7)	4054 (1)	5481 (4)	10130 (2)	4,54
C(8)	3793 (2)	6871 (9)	9642 (4)	5,18
C(9)	5918 (3)	2681 (8)	11086 (4)	5,07
C(10)	3511 (2)	1555 (6)	8196 (3)	2,91
C(11)	3370 (2)	1223 (6)	7283 (3)	3,52
C(12)	2898 (2)	387 (7)	6974 (3)	4,64
C(13)	2560 (2)	-112 (8)	7505 (4)	5,73
C(14)	2706 (2)	232 (7)	8413 (3)	5,62
C(15)	3174 (2)	1073 (7)	8757 (3)	4,26
Cl(16)	2733 (1)	-48 (3)	5829 (1)	8,39
N(17)	3988 (2)	2349 (5)	8598 (2)	3,65
C(18)	4384 (2)	2882 (6)	8175 (4)	3,43
O(19)	4339 (1)	2896 (5)	7360 (2)	5,06
N(20)	4836 (2)	3386 (6)	8735 (3)	4,59
H(17)	4055 (19)	2468 (68)	9156 (30)	6,22
H(20A)	4869 (20)	3280 (67)	9334 (31)	6,22
H(20B)	5115 (20)	3520 (68)	8430 (31)	6,22

$$* B_{\text{éq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j B_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

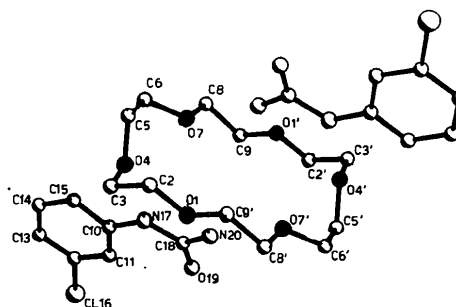


Fig. 1. Vue en perspective du complexe et numérotation des atomes. Les atomes primés sont en relation d'inversion par rapport au centre de l'éther-couronne.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å), angles de valence (°) et angles de torsion (°)

C(2)—O(1)	1,419 (6)	C(2)—C(3)	1,506 (6)
C(3)—O(4)	1,428 (5)	C(5)—O(4)	1,428 (5)
C(5)—C(6)	1,484 (6)	C(6)—O(7)	1,426 (5)
C(8)—O(7)	1,426 (5)	C(8)—C(9)	1,506 (6)
C(9)—O(1')	1,423 (6)	C(10)—C(11)	1,390 (5)
C(10)—C(15)	1,390 (5)	C(10)—N(17)	1,401 (5)
C(11)—C(12)	1,369 (5)	C(12)—C(13)	1,358 (6)
C(12)—Cl(16)	1,745 (4)	C(13)—C(14)	1,390 (4)
C(14)—C(15)	1,387 (6)	N(17)—C(18)	1,369 (5)
C(18)—O(19)	1,224 (5)	C(18)—N(20)	1,351 (6)
N(17)—H(17)	0,843 (3)	N(20)—H(20A)	0,903 (4)
N(20)—H(20B)	0,888 (4)		
C(2)—O(1)—C(9')	110,6 (4)	O(1)—C(2)—C(3)	109,4 (2)
C(2)—C(3)—O(4)	113,7 (4)	C(3)—O(4)—C(5)	114,1 (3)
O(4)—C(5)—C(6)	108,8 (4)	O(7)—C(8)—C(9)	108,8 (4)
C(6)—O(7)—C(8)	113,3 (4)	O(7)—C(8)—C(9)	108,8 (4)
C(8)—C(9)—O(1')	110,4 (3)	C(11)—C(10)—C(15)	119,7 (4)
C(11)—C(10)—N(17)	123,3 (4)	C(15)—C(10)—N(17)	117,0 (4)
C(10)—C(11)—C(12)	117,9 (4)	C(11)—C(12)—C(13)	124,0 (4)
C(11)—C(12)—Cl(16)	117,2 (4)	C(13)—C(12)—Cl(16)	118,8 (4)
C(12)—C(13)—C(14)	117,5 (5)	C(13)—C(14)—C(15)	120,9 (5)
C(10)—C(15)—C(14)	120,0 (4)	C(10)—N(17)—C(18)	126,8 (4)
N(17)—C(18)—O(19)	123,3 (4)	N(17)—C(18)—N(20)	114,6 (4)
O(19)—C(18)—N(20)	122,1 (5)	C(10)—N(17)—H(17)	118,0 (4)
H(17)—N(17)—C(18)	115,0 (4)	C(18)—N(20)—H(20A)	120,3 (2)
C(18)—N(20)—H(20B)	114,9 (2)	H(20A)—N(20)—H(20B)	122,3 (5)
C(8)—C(9)—O(1)—C(2)	177,3 (3)	O(7)—C(8)—C(9)—O(1')	-68,5 (2)
O(1)—C(2)—C(3)—O(4)	-68,1 (1)	C(9)—O(1)—C(9)—C(3)	177,0 (2)
C(3)—O(4)—C(5)—C(6)	176,4 (1)	C(2)—C(3)—O(4)—C(5)	-72,9 (1)
C(5)—C(6)—O(7)—C(8)	-175,9 (2)	O(4)—C(5)—C(6)—O(7)	-59,6 (2)

Les longueurs de liaison et les angles de valence du macrocycle figurent au Tableau 2. La moyenne des distances C—C et C—O est de 1,49 et de 1,41 Å et celle des angles O—C—C et C—O—C de 109,8 et de 112,6°. Un raccourcissement de la liaison C—C, un angle O—C—C presque tétraédrique et un accroissement de l'angle C—O—C sont caractéristiques des éthers-couronne (Maverick, Seiler, Schweizer & Dunitz, 1980). Néanmoins, les angles C(2)—C(3)—O(4) = 113,7 et C(3)—O(4)—C(5) = 114,1° présentent des valeurs plus élevées qui peuvent s'expliquer par une approche plus facile de la molécule type *guest* et également le fait que l'on y forme la liaison hydrogène la plus forte. Par rapport à l'éther-couronne non complexé (Dunitz & Seiler, 1974), le centre de symétrie est conservé; une paire d'oxygène symétrique est à 4,99 Å [O(7) O(7')] tandis que les autres sont séparées de 5,47 Å [O(1) O(1')] et de 6,39 Å [O(4) O(4')]; le cycle est plus aplati et forme un hexagone irrégulier avec O(1)...O(4) = 2,95 (6), O(4)...O(7) = 2,73 (6), O(7)...O(1') = 2,87 (6) Å, O(1)...O(4)...O(7) = 100,8 (4), O(4)...O(7)...O(1') = 134,6 (4) et O(4)...O(2)...O(7') = 120,1 (4)°.

Quant à la conformation du cycle dans le complexe, elle est décrite par les angles de torsion du Tableau 2. Les liaisons dont les angles de torsion sont compris dans les intervalles de $\pm(0-120^\circ)$ sont appelés *gauche* (g^\pm) et ceux de l'intervalle 120–240° *anti* (a). Les liaisons C—C appartiennent à la classe g et les liaisons

C—O à la classe a sauf la liaison C(3)—O(4) (72,9°). En parcourant le cycle dans le sens O(1)—C(2)—C(3)—C(4), on rencontre six unités monomériques dont les liaisons peuvent être symbolisées par $ag^-g^- | ag^-a | ag^-a | ag^+g^+ | ag^+a | ag^+a$. Cette conformation est à rapprocher de celle mise en évidence dans l'urée et la benzènesulfonamide (Knöchel, Kopf, Oehler & Rudolph, 1978) et également prévue par des calculs de mécanique moléculaire (Bovill, Chadwick, Sutherland & Watkin, 1980). Cette conformation biangulaire est d'après les calculs 11,85 kJ mol⁻¹ plus stable que la conformation *all-gauche* avec une symétrie pseudo- D_{3d} (Dunitz, Dobler, Seiler & Phizackerley, 1974) rencontrées dans un grand nombre de complexes et dans laquelle les atomes d'oxygène sont situés alternativement au-dessus et en dessous d'un plan moyen et qui comporte la succession de six unités $|ag^\pm a|$ avec alternance régulière du signe de g (Dale, 1974). La conformation décrite ici présente deux 'vrais coins' alors que la conformation de l'éther-couronne non complexé présente deux 'pseudo-coins' (Wipff, Weiner & Kollman, 1982).

Dans cette conformation trouvée, il y a deux atomes d'oxygène [O(7) O(7')] liés de façon symétrique dans le plan moléculaire et tournés vers le centre du cycle l'un légèrement vers le haut, l'autre légèrement vers le bas, les paires d'atomes d'oxygène [O(1) O(2)] et [O(1') O(2')] sont fixées une fois au-dessus et une fois en dessous du plan moyen formé par les atomes d'oxygène O(7) et O(7'). Analysons maintenant les possibilités de formation de liaisons hydrogène. L'éther-couronne, dans ce complexe moléculaire, est lié à deux

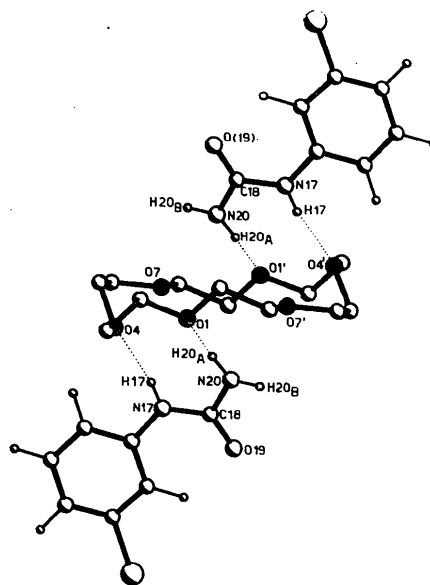


Fig. 2. Conformation du macrocycle et système d'interaction intermoléculaire par pont hydrogène.

molécules de *m*-chlorophényl-urée par l'intermédiaire des quatre ponts hydrogène et cela au niveau des atomes d'oxygène [O(1) O(4)] et [O(1') O(4')]. Les deux unités



des molécules de type *guest* forment un raccord entre des atomes d'oxygène adjacents, N(17)···O(4) = 2,94 (1) et N(20)···O(1) = 3,27 (2) Å. Les distances H(17)···O(4) = 2,11 (1) et H(20A)···O(1) = 2,49 (1) Å de même les angles O(4)···H(17) = 167,2 (1) et O(1)···H(20A)—N(20) = 144,8 (1)° confirment les liaisons hydrogène avec l'éther avec l'éther-couronne (Fig. 2). Une liaison hydrogène H(20B)···O(7') est exclue vu les paramètres défavorables O(7')···H(20B) = 2,80 (2) Å et O(7')···H(20B)—N(20) = 105,0 (2)°, et un lien 'bifide' H(20A) vers O(7') est improbable pour les mêmes raisons et de plus l'oxygène O(7') se trouve dans un autre plan que O(1) et O(4). Par ailleurs, les atomes d'oxygène adjacents sont trop proches pour former deux liaisons hydrogène avec un groupe NH₂.

Les deux molécules de *m*-chlorophényl-urée sont accrochées au 18-crown-6 de part et d'autre d'un plan moyen formé par les atomes d'oxygène O(7) et O(7'). Une coordination qui engage deux atomes d'oxygène adjacents dans le macrocycle semble favoriser la conformation biangulaire. L'élément de structure



favorise certainement cette conformation.

Une particularité de cette structure par rapport aux autres complexes de l'urée et de la thiourée est une véritable association 1:2 de l'éther-couronne et du dérivé de l'urée. La conformation biangulaire est exploitée entièrement vu les quatre liaisons hydrogène

vers des atomes d'oxygène adjacents qui par paire se trouvent de part et d'autre d'un même plan.

Références

- BOVILL, M. J., CHADWICK, D. J., SUTHERLAND, I. O. & WATKIN, D. (1980). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1529–1543.
- DALE, J. (1974). *Tetrahedron*, **30**, 1683–1694.
- DIEDERICH, F. (1983). *Chem. Z.* **17**, 105–119.
- DUNITZ, J. D., DOBLER, M., SEILER, P. & PHIZACKERLEY, R. P. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2733–2738.
- DUNITZ, J. D. & SEILER, P. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2739–2741.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1984). *MULTAN84. A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- HARKEMA, S., VAN HUMMEL, G. J., DAASVATER, K. & REINHOUTD, D. N. (1981). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 368–369.
- KELLOG, R. M. (1982). *Topics in Current Chemistry. Host-Guest Complex Chemistry II*, pp. 111–145. Berlin: Springer-Verlag.
- KNÖCHEL, A., KOPF, J., OEHLER, J. & RUDOLF, G. (1978). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 595–596.
- MAVERICK, E., SEILER, P., SCHWEITZER, W. B. & DUNITZ, J. D. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 615–620.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- VÖGTLE, F., MÜLLER, W. M. & WATSON, W. H. (1984). *Topics in Current Chemistry. Stereochemistry in the Complexes of Neutral Guest with Neutral Crown Host Molecules*, pp. 131–164. Berlin: Springer-Verlag.
- WATSON, W. H., GALLOY, J., GROSSIE, D. A., VÖGTLE, F. & MÜLLER, W. M. (1984). *J. Org. Chem.* **49**, 347–353.
- WEBER, G. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 896–899.
- WEBER, G. (1984). *J. Inclusion Phenom.* **2**, 115–118.
- WEBER, G. & SAENGER, W. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 424–428.
- WEILER, J. (1985). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **12**, 1101–1102.
- WIPFF, G., WEINER, P. & KOLLMAN, P. (1982). *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3258–3262.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 503–505

2-Ethylidene-1,3-dithiane 1,3-Dioxide*

BY M. J. NEWLANDS,† LEI BO AND A. G. FALLIS

Department of Chemistry, Memorial University of Newfoundland, St John's, Newfoundland, Canada A1B 3X7

AND E. J. GABE AND Y. LE PAGE

Division of Chemistry, National Research Council of Canada, Ottawa, Ontario, Canada K1A 0R6

(Received 31 August 1987; accepted 7 October 1987)

Abstract. C₆H₁₀O₂S₂, *M_r* = 178.3, monoclinic, *P*2₁/*a*, *a* = 9.9607 (4), *b* = 6.8842 (3), *c* = 11.6445 (5) Å, β = 100.952 (3)°, *V* = 783.94 Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.51 Mg m⁻³, λ(Mo Kα₁) = 0.70930 Å, μ =

0.59 mm⁻¹, *F*(000) = 375.97, *T* = 298 K, *R* = 0.025 for 919 observed terms. The molecule has a chair conformation with one S=O bond axial and the other equatorial. The S=O bond lengths are similar to those in dimethyl sulfoxide and dimethyl sulfone, and all other bond lengths are normal. There are no short intermolecular contacts.

* NRCC Contribution No. 28403.

† Author to whom correspondence may be addressed.