

Structures de Deux Macrocycles Tétraesters Bisanthracéniques: le Tétraoxo-3,8,27,32 Octaoxa-1,4,7,10,25,28,31,34 [10.10](9,10)Anthracénophane [AA44(4CO)] et le Tétraoxo-3,14,33,44 Dodécaoxa-1,4,7,10,13,16,31,34,37,40,43,46 [16.16](9,10)Anthracénophane [AA66(4CO)]

PAR JEAN HINSCHBERGER ET PIERRE MARSAU

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, UA 144 CNRS, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence CEDEX, France

ET JEAN-PIERRE DESVERGNE, HENRI BOUAS-LAURENT ET ALAIN CASTELLAN

Laboratoire de Photochimie Organique, UA 348, Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence CEDEX, France

(Reçu le 15 février 1989, accepté le 4 avril 1989)

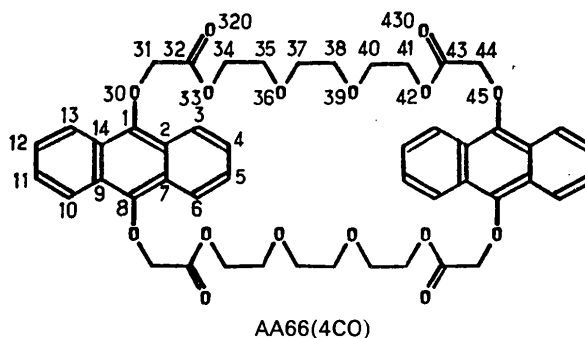
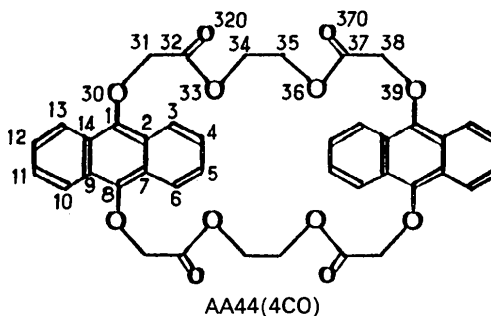
Abstract. Compound AA44(4CO): $C_{40}H_{32}O_{12}$, $M_r = 704.7$, orthorhombic, $Pbca$, $a = 10.632$ (6), $b = 18.042$ (4), $c = 16.989$ (4) Å, $V = 3258.9$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.437$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5405$ Å, $\mu = 8.76$ cm⁻¹, $F(000) = 1472$, $T = 293$ K, final $R = 0.039$, $wR = 0.047$ for 2233 reflexions. Crystals grown from warm dimethyl sulfoxide solution. The molecule is centrosymmetric. The parallel anthracene rings are not stacked within the molecule; the relative rigidity of the tetraester chains keeps the rings distant from each other. Compound AA66(4CO): $C_{48}H_{48}O_{16}$, $M_r = 880.9$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 10.282$ (5), $b = 19.353$ (3), $c = 12.670$ (3) Å, $\beta = 122.48$ (3)°, $V = 2126.9$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.375$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5405$ Å, $\mu = 8.31$ cm⁻¹, $F(000) = 928$, $T = 293$ K, final $R = 0.06$, $wR = 0.058$ for 2893 reflexions. Crystals grown from warm dimethyl sulfoxide solution. Anthracene rings are almost coplanar within the molecules. Crystal packing is a chevron-type structure.

Introduction. Nous poursuivons l'étude structurale de systèmes macrocycliques complexants, fluorescents et photoréactifs. Ces composés contiennent deux chromophores anthracéniques présentant une fluorescence double (monomère et excimère). La complexation d'ions peut conduire à un recouvrement parfait des noyaux anthracéniques et ainsi diriger leurs propriétés photochimiques comme cela a été montré pour le composé analogue $AA55.2Na^+.2ClO_4^-$ (Bouas-Laurent, Castellan, Daney, Desvergne, Guinand, Marsau & Riffaud, 1986; Guinand, Marsau, Bouas-Laurent, Castellan, Desvergne & Lamotte, 1987).

Les deux composés étudiés ici diffèrent de ceux de la série précédente par l'introduction de quatre fonctions ester dans les chaînes polyoxyéthyléniques.

Cette modification a pour but de conférer à la molécule une sélectivité nouvelle vis-à-vis des cations, et conduire également à une solubilité différente, notamment dans les solutions aqueuses. Ces systèmes présentent un intérêt potentiel comme sondes fluorescentes pour la mesure du flux cationique dans les milieux biologiques.

Par ailleurs la présence de groupes carbonyles est susceptible de donner une plus grande rigidité au système et donc d'en modifier les propriétés conformationnelles par comparaison aux composés analogues précédemment étudiés (Guinand, Marsau, Bouas-Laurent, Castellan, Desvergne & Riffaud, 1986).



Partie expérimentale. Composé AA44(4CO). Cristaux sous forme de paillettes jaune clair, transparents, obtenus par solubilisation à chaud dans le diméthylsulfoxyde et évaporation lente à l'abri de la lumière. Les cristaux extraits des solvants brunissent légèrement à l'air au bout d'une semaine. On a utilisé un cristal de dimensions $0,2 \times 0,2 \times 1$ mm. Diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius avec monochromateur en graphite. Paramètres de maille à partir de 25 réflexions telles que $13 < \theta < 43^\circ$; 3163 réflexions dont 2233 telles que $I > 3\sigma(I)$. Balayage ω , tel que $(1,5 + 0,15 \operatorname{tg} \theta)^\circ$. Positionnement vérifié toutes les 100 réflexions. Pas de correction d'absorption. $0 < h < 12$, $0 < k < 20$, $0 < l < 19$, $[(\sin \theta)/\lambda]_{\max} = 0,588 \text{ \AA}^{-1}$. Pondération absolue: $w = 1/\sigma^2(F_o)$, $R = 0,039$, $wR = 0,047$, $S = 1,8$, $|\Delta\rho_{\max}| < 0,3 \text{ e \AA}^{-3}$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,3$. L'unité asymétrique contient une demie molécule, celle-ci possède un centre de symétrie correspondant à un centre de symétrie cristallographique.

Composé AA66(4CO). Cristaux prismatiques jaune clair, obtenus par solubilisation à chaud dans le diméthylsulfoxyde et évaporation lente. On a utilisé un cristal de dimensions $0,15 \times 0,15 \times 0,5$ mm. Diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius avec monochromateur en graphite. Paramètres de maille à partir de 21 réflexions telles que $10 < \theta < 45^\circ$; 4236 réflexions dont 2893 telles que $I > 3\sigma(I)$. Balayage ω, θ tel que $(2 + 0,15 \operatorname{tg} \theta)^\circ$. Positionnement vérifié toutes les 100 réflexions. Pas de correction d'absorption. $0 < h < 12$, $0 < k < 23$, $-14 < l < 13$, $[(\sin \theta)/\lambda]_{\max} = 0,617 \text{ \AA}^{-1}$. Pondération absolue: $w = 1/\sigma^2(F_o)$, $R = 0,06$, $wR = 0,058$, $S = 3,8$, $|\Delta\rho_{\max}| < 0,3 \text{ e \AA}^{-3}$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,3$. L'unité asymétrique contient une demie molécule.

Les deux structures ont été résolues par méthodes directes à l'aide du programme *MITHRIL* (Gilmore, 1984). L'affinement par moindres carrés (sur F) ainsi que l'analyse des résultats ont été effectués à l'aide des programmes habituels du laboratoire (Marsau, 1972).

Facteurs de diffusion issus d'*International Tables for X-ray Crystallography* (1974, développement polynomial, p. 71) sauf hydrogènes selon Stewart, Davidson & Simpson (1965). Ces paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1.*

Dans les deux cas, les atomes autres qu'hydrogène ont été affinés avec agitation thermique anisotrope. Les atomes d'hydrogène ont été placés en position théorique avant affinement anisotrope des atomes C

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des coordonnées des atomes d'hydrogène ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52133: 48 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 et coefficients d'agitation thermique équivalents (Å^2)

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B_{eq}
(a) Composé AA44(4CO)				
C(1)	0,4705 (2)	0,1995 (1)	0,1806 (1)	3,4 (1)
C(2)	0,4584 (2)	0,1227 (1)	0,1873 (1)	3,3 (1)
C(3)	0,3620 (2)	0,0889 (1)	0,2335 (1)	4,1 (1)
C(4)	0,3551 (2)	0,0144 (1)	0,2406 (1)	4,7 (1)
C(5)	0,4426 (2)	-0,0318 (1)	0,2018 (1)	4,6 (1)
C(6)	0,5356 (2)	-0,0024 (1)	0,1576 (1)	4,0 (1)
C(7)	0,5474 (2)	0,0759 (1)	0,1486 (1)	3,3 (1)
C(8)	0,6428 (2)	0,1088 (1)	0,1042 (1)	3,4 (1)
C(9)	0,6586 (2)	0,1854 (1)	0,0997 (1)	3,4 (1)
C(10)	0,7601 (2)	0,2186 (1)	0,0583 (1)	4,3 (1)
C(11)	0,7780 (2)	0,2929 (1)	0,0588 (1)	5,2 (1)
C(12)	0,6955 (2)	0,3388 (1)	0,1013 (1)	5,2 (1)
C(13)	0,5964 (2)	0,3101 (1)	0,1409 (1)	4,3 (1)
C(14)	0,5719 (2)	0,2323 (1)	0,1409 (1)	3,4 (1)
O(30)	0,3850 (1)	0,2425 (1)	0,2222 (1)	4,4 (1)
C(31)	0,3092 (2)	0,2929 (1)	0,1787 (1)	4,8 (1)
C(32)	0,1876 (2)	0,2629 (1)	0,1465 (1)	4,3 (1)
O(33)	0,1808 (1)	0,1895 (1)	0,1457 (1)	4,2 (1)
C(34)	0,0687 (2)	0,1591 (1)	0,1090 (1)	4,2 (1)
C(35)	0,0753 (2)	0,0772 (1)	0,1154 (1)	4,1 (1)
O(36)	0,1826 (1)	0,0523 (1)	0,0696 (1)	3,9 (1)
C(37)	0,1856 (2)	-0,0188 (1)	0,0519 (1)	4,0 (1)
C(38)	0,3056 (2)	-0,0392 (1)	0,0096 (1)	4,2 (1)
O(39)	0,2684 (1)	-0,0637 (1)	-0,0674 (1)	4,2 (1)
O(320)	0,1077 (2)	0,3031 (1)	0,1206 (1)	6,1 (1)
O(370)	0,1039 (2)	-0,0614 (1)	0,0673 (1)	7,4 (1)
(b) Composé AA66(4CO)				
C(1)	-0,2604 (4)	0,1951 (2)	0,1208 (3)	3,4 (1)
C(2)	-0,1302 (4)	0,1927 (2)	0,1133 (3)	3,3 (1)
C(3)	-0,1233 (4)	0,2257 (2)	0,0154 (3)	3,7 (2)
C(4)	0,0018 (4)	0,2191 (2)	0,0077 (3)	4,2 (2)
C(5)	0,1323 (4)	0,1810 (2)	0,0987 (3)	4,5 (2)
C(6)	0,1329 (4)	0,1503 (2)	0,1953 (3)	4,0 (2)
C(7)	0,0021 (4)	0,1548 (2)	0,2060 (3)	3,4 (1)
C(8)	-0,0038 (4)	0,1217 (2)	0,3020 (3)	3,5 (1)
C(9)	-0,1345 (4)	0,1230 (2)	0,3079 (3)	3,5 (1)
C(10)	-0,1455 (4)	0,0857 (2)	0,4003 (3)	4,3 (2)
C(11)	-0,2764 (4)	0,0873 (2)	0,4025 (3)	5,1 (2)
C(12)	-0,4048 (4)	0,1273 (2)	0,3130 (3)	5,1 (2)
C(13)	-0,4007 (4)	0,1629 (2)	0,2220 (3)	4,4 (2)
C(14)	-0,2673 (4)	0,1616 (2)	0,2154 (2)	3,5 (1)
O(30)	-0,3874 (2)	0,2337 (1)	0,0328 (3)	4,1 (1)
C(31)	-0,4855 (4)	0,1997 (2)	-0,0843 (3)	4,5 (2)
C(32)	-0,6483 (4)	0,1984 (2)	-0,1151 (3)	3,7 (1)
O(33)	-0,7326 (3)	0,1621 (1)	-0,2205 (2)	4,3 (1)
C(34)	-0,8873 (4)	0,1436 (2)	-0,2584 (3)	4,6 (2)
C(35)	-0,8853 (5)	0,0695 (2)	-0,2259 (4)	5,8 (2)
O(36)	-0,8090 (4)	0,0670 (1)	-0,0948 (2)	8,5 (2)
C(37)	-0,7786 (7)	0,0009 (2)	-0,0462 (4)	9-8 (3)
C(38)	-0,7413 (6)	0,0017 (2)	-0,0782 (4)	8,8 (3)
O(39)	-0,7014 (3)	-0,0629 (1)	0,1338 (2)	6,4 (1)
C(40)	-0,7124 (5)	-0,0654 (2)	0,2408 (4)	6,3 (2)
C(41)	-0,6489 (4)	-0,1323 (2)	0,3051 (3)	5,6 (2)
O(42)	-0,4857 (3)	-0,1354 (1)	0,3536 (2)	5,0 (1)
C(43)	-0,3905 (4)	-0,1081 (2)	0,4664 (3)	4,2 (2)
C(44)	-0,2285 (4)	-0,1170 (2)	0,4987 (3)	4,4 (2)
O(45)	-0,1223 (3)	-0,0821 (1)	0,6120 (2)	4,2 (1)
O(320)	-0,6959 (3)	0,2260 (1)	-0,0578 (2)	4,8 (1)
O(430)	-0,4285 (3)	-0,0822 (1)	0,5315 (2)	5,8 (1)

et O; ils ont ensuite été affinés avec agitation thermique isotrope.

Discussion. Les deux molécules qui diffèrent par la longueur des chaînes liant les deux noyaux anthracéniques possèdent des conformations générales tout à fait différentes (Figs. 1a et b).

Dans AA66(4CO), le départ des chaînes s'effectue de façon alternée (dessus-dessous) par rapport au plan des anthracènes. Ces derniers sont alors presque coplanaires [distance interplanaire $d = 1,47 \text{ \AA}$] et pratiquement en contact [$d(\text{H}_{110}-\text{H}_{124}) = 2,47 \text{ \AA}$].

Dans AA44(4CO), le départ des chaînes s'effectue au contraire d'un même côté du plan des noyaux, ceux-ci étant éloignés et non coplanaires. Cette conformation n'est pas directement liée à la longueur des chaînes car dans le composé analogue AA44 (Guinand *et al.*, 1986) on retrouve un départ alterné conduisant à un recouvrement partiel des anthracènes. Par comparaison aux chaînes polyoxyéthyléniques non substituées, les groupements carbonyles induisent une organisation différente peu favorable à une orientation en vis-à-vis des noyaux anthracéniques. Il faudrait mettre en oeuvre des chaînes encore plus longues [comportant probablement sept oxygènes simplement liés: composé AA77(4CO), en cours d'étude] pour obtenir un recouvrement partiel.

On notera dans le Tableau 2 des écarts assez importants aux valeurs communément admises pour les angles de valence de carbones *sp*³. Toutefois ces différences sont très classiques dans des enchaînements O—C—C de ce type. De même, la moyenne des angles C—O—C [114,4° dans AA66(4CO)] et 116,3° dans AA44(4CO)] est supérieure à celle correspondant aux composés équivalents non carbonylés mais comparable à celle rencontrée dans des enchaînements analogues [115,6°, Hanson (1978); 117,7°, Chacko, Ruban, Soki & Weber (1988); 117° et 116,3°, Weber (1984)]. Les oxygènes des groupes carbonyles sont systématiquement rejetés vers l'extérieur des boucles; les trois angles de valence sont très dissymétriques, l'angle C—C—O étant égal ou

Tableau 2. Angles (°) de liaison dans les chaînes polyoxyéthyléniques

	AA44(4CO)	AA66(4CO)
O(30)—C(31)—C(32)	116,4 (2)	110,1 (2)
C(32)—O(33)—C(34)	115,2 (2)	118,1 (2)
O(33)—C(34)—C(35)	107,8 (2)	107,4 (3)
C(34)—C(35)—O(36)	107,8 (2)	106,0 (3)
C(35)—O(36)—C(37)	116,2 (2)	114,1 (3)
C(36)—C(37)—C(38)	—	110,4 (3)
C(37)—C(38)—O(39)	—	112,8 (3)
C(38)—O(39)—C(40)	—	111,4 (3)
O(39)—C(40)—C(41)	—	108,6 (3)
C(40)—C(41)—O(42)	—	109,7 (3)
C(41)—O(42)—C(43)	—	117,0 (3)
C(43)—C(44)—O(45)	—	110,9 (2)
C(37)—C(38)—O(39)	106,0 (2)	—
C(31)—C(32)—O(33)	114,3 (2)	107,6 (2)
C(31)—C(32)—O(320)	121,5 (2)	126,7 (3)
O(33)—C(32)—O(320)	124,1 (2)	125,7 (3)
O(36)—C(37)—C(38)	111,5 (2)	110,4 (2)
O(36)—C(37)—O(370)	124,1 (2)	—
C(38)—C(37)—O(370)	124,4 (2)	—
O(42)—C(43)—C(44)	—	108,3 (2)
C(4)—C(43)—O(430)	—	125,6 (3)
C(44)—C(43)—O(430)	—	126,1 (3)

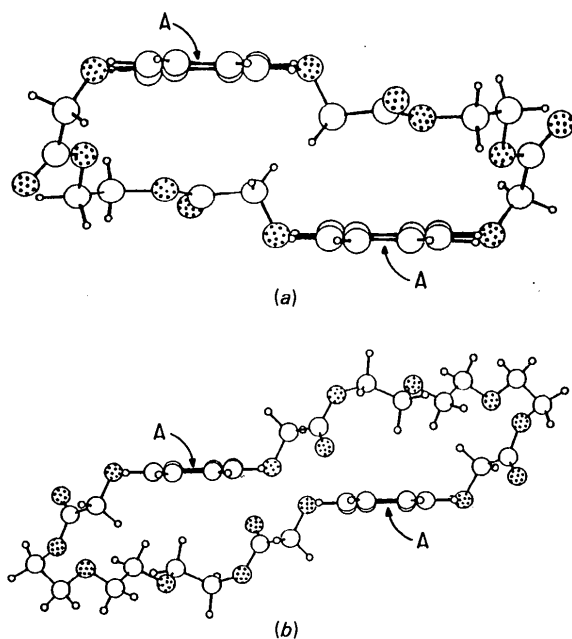


Fig. 1. Conformation moléculaire. Projection suivant le grand axe des anthracènes (A). (a) AA44(4CO). (b) AA66(4CO).

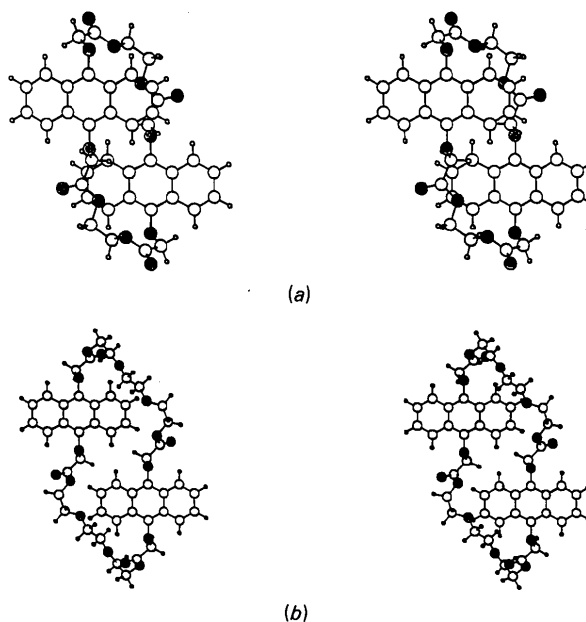


Fig. 2. Vue stéréoscopique. (a) AA44(4CO). (b) AA66(4CO).

inférieur à 110°, contribuant à former la boucle de la chaîne, alors que les angles C—C=O et O—C=O 'extérieures' sont voisins de 125°.

Les Fig. 2(a) et (b) fournissent une représentation stéréoscopique des molécules.

Bien que les angles de torsion (Tableau 3) au sein des chaînes diffèrent quelque peu de l'enchaînement classique *anti* pour C—O—C—C et *gauche* pour O—C—C—O l'organisation générale des chaînes dans les deux composés conduit à diriger les oxygènes (autre que ceux des carbonyles) vers l'intérieur des boucles. Mais la rigidité des carbonyles semble réduire beaucoup la liberté conforma-

Tableau 3. Angles dièdres ($^{\circ}$) des chaînes polyoxyéthyléniques

	AA44(4CO)	AA66(4CO)
C(1)—O(30)—C(31)—C(32)	88	125
O(30)—C(31)—C(32)—O(33)	-16	-176
C(31)—C(32)—O(33)—C(34)	-175	170
C(32)—O(33)—C(34)—C(35)	-178	-103
O(33)—C(34)—C(35)—O(36)	-64	72
C(34)—C(35)—O(36)—C(37)	-164	-172
C(35)—O(36)—C(37)—C(38)	-176	-164
O(36)—C(37)—C(38)—O(39)	-117	-176
C(37)—C(38)—O(39)—C(40)	-	-161
C(38)—O(39)—C(40)—C(41)	-	-173
O(39)—C(40)—C(41)—O(42)	-	66
C(40)—C(41)—O(42)—C(43)	-	86
C(41)—O(42)—C(43)—C(44)	-	180
O(42)—C(43)—C(44)—O(45)	-	173
C(43)—C(44)—O(45)—C(22)	-	131
C(37)—C(38)—O(39)—C(22)	-159	-

tionnelle: à ce jour aucun complexe stable cristallisé n'a pu être obtenu (ion ou molécule non chargée) avec cette nouvelle série de composés.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 1977–1979

Structure of 5-(β -D-Erythrofuranosyl)-3-methyl-2(3*H*)-thiazolethione

BY M. D. ESTRADA AND A. LÓPEZ-CASTRO

Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC y Departamento de Óptica de la Facultad de Física de la Universidad de Sevilla, Apartado 1065, 41080-Sevilla, Spain

(Received 24 October 1988; accepted 13 April 1989)

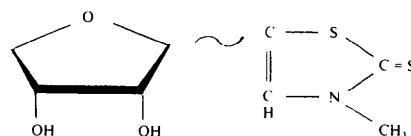
Abstract. $C_8H_{11}NO_3S_2$, $M_r = 233.3$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 9.887$ (1), $b = 21.412$ (3), $c = 9.717$ (2) Å, $V = 2057.1$ Å³, $Z = 8$, $D_x = 1.51$, D_m (by flotation) = 1.50 Mg m⁻³, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 0.048$ mm⁻¹, $F(000) = 976$, $T = 293$ K, $R = 0.06$ for 2393 independent reflections. The conformations of the two sugar rings are described as 4T . The crystal structure is stabilized by van der Waals contacts with specific interactions between the O(12) and C(13) atoms of one molecule and the O(23) atom of another molecule.

Introduction. In recent years, the synthesis of *C*-nucleosides (James, 1979) has attracted considerable attention due to their antitumour and antiviral activities (Suhadolnik, 1979). However, little effort has been devoted to the synthesis of *C*-nucleosides analogous to 2(3*H*)-thiazolethiones. The synthesis of 5-(α - and β -D-erythrofuranosyl)-3-methyl-2(3*H*)-thiazolethiones was achieved by acid-catalyzed dehydration, with trifluoroacetic acid at room temperature, of 3-methyl-5-(D-*arabino*-tetritol-1-yl)-2(3*H*)-thiazolethiones (Blasco-López, 1988; Dalton, 1966). The two anomers were isolated by fractional

Références

- BOUAS-LAURENT, H., CASTELLAN, A., DANAY, M., DESVERGNE, J.-P., GUINAND, G., MARSAU, P. & RIFFAUD, M. H. (1986). *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 315–317.
- CHACKO, K. K., RUBAN, G. A., SOKI, K. & WEBER, E. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 352–355.
- GILMORE, C. J. (1984). *J. Appl. Cryst.* **17**, 42–46.
- GUINAND, G., MARSAU, P., BOUAS-LAURENT, H., CASTELLAN, A., DESVERGNE, J.-P. & LAMOTTE M. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 857–860.
- GUINAND, G., MARSAU, P., BOUAS-LAURENT, H., CASTELLAN, A., DESVERGNE, J.-P. & RIFFAUD M. H. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 835–838.
- HANSON, I. R. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1026–1028.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- MARSAU, P. (1972). Thèse, Univ. de Bordeaux I, France.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- WEBER, G. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 592–597.

crystallization. The X-ray analysis of the title compound, as well as of the α -compound (Bellver, Moreno, López-Castro & Márquez, 1988), was undertaken in order to elucidate structural details.



Experimental. Crystals appear as colourless orthorhombic prisms. Crystal size $0.20 \times 0.09 \times 0.19$ mm. Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer, graphite monochromator. Space group $P2_12_12_1$. 25 reflections ($4 < \theta < 14^{\circ}$) for refining unit-cell dimensions, ω - 2θ scan. 3359 reflections measured ($2 < \theta < 30^{\circ}$), $\pm h, k, l$, $h_{\max} = 13$, $k_{\max} = 30$, $l_{\max} = 13$. Two standard reflections (311, $3\bar{1}\bar{1}$) monitored every 100 reflections showed only random variations within 3% intensity. 2393 reflections with $I \geq 2\sigma(I)$ observed. Lorentz and polarization corrections. No correction for absorption. Structure solved by direct methods with *MULTAN* (Main *et al.*, 1980). Anisotropic full-