

Fig. 1. ORTEP drawing (Johnson, 1976) of the lactone (I) with atomic numbering. [Program adapted for the Macintosh by André & Michalowich (1991).]

face of the molecule is very crowded – it implies that the electrophile after the formation of the anion can only enter on the opposite face. These results are in good agreement with the observed stereochemistry.

Acta Cryst. (1992). C48, 1808–1810

Structure du 2,3-Dihydro-3-(2-hydroxyéthylthio)benzo[*b*]thiophène 1-Oxyde, C₁₀H₁₂O₂S₂

PAR DARIA GINDEROW ET JEAN-PAUL MORNON

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, URA 09 CNRS, Université Pierre et Marie Curie, T16,
4 place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France

ET IRENE ERDELMEIER, PATRICK DANSETTE ET DANIEL MANSUY

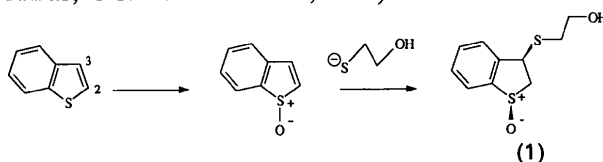
Laboratoire de Chimie et Biochimie Pharmacologiques et Toxicologiques, URA 400 CNRS,
Université René Descartes, 45 rue des Saints-Pères, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 12 novembre 1991, accepté le 11 février 1992)

Abstract. 2,3-Dihydro-3-(2-hydroxyethylthio)-1-benzo[*b*]thiophene 1-oxide, C₁₀H₁₂O₂S₂, *M_r* = 228.33, monoclinic, *P*2₁/*a*, *a* = 16.398 (7), *b* = 8.128 (3), *c* = 7.937 (3) Å, β = 92.13 (4)°, *V* = 1057.14 Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.434 Mg m⁻³, λ(Cu Kα) = 1.5418 Å, μ = 4.27 mm⁻¹, *F*(000) = 480, *T* = 295 K, *R*(*F*) = 6.2% for 1259 reflexions. The O atom of the sulfoxide and the SCH₂CH₂OH group are *syn* to each other. In the racemic diastereoisomer (*R**,*S**), the molecules of the same sign are linked together by hydrogen bonds forming two chains in the lattice.

Introduction. L'oxydation métabolique par des microsomes du foie de rat du benzothiophène en présence de mercaptoéthanol conduit au benzothiophène sulfoxyde et au 2,3-dihydro-3-(2-hydroxy-

éthylthio)benzo[*b*]thiophène 1-oxyde (1). Leur identification a été faite en comparant des échantillons préparés par oxydation du benzothiophène par H₂O₂ dans CF₃COOH et par le traitement du benzothiophène sulfoxyde ainsi obtenu avec du mercaptoéthanol dans le méthanol. Les thiophènes-*S*-oxydes sont une nouvelle classe de réactifs métaboliques. Le métabolisme et les effets toxiques possibles des dérivés du thiophène sont à l'étude (Mansuy, Valadon, Erdelmeier, Lopez-Garcia, Amar, Girault & Dansette, 1991).



References

- ANDRÉ, D. & MICHALOWICH, A. (1991). *MACORTEP*. Laboratoire de Physicochimie Structurale, UFR de Sciences et Technologie, Créteil, France.
- ATKINSON, D. J. & PERKINS, M. J. (1969). *Tetrahedron Lett.* pp. 2335–2336.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- EL ACHQAR, A., BOUMZEBRA, M., ROUMESTANT, M. L. & VIALLEFONT, PH. (1988). *Tetrahedron*, **17**, 5319–5332.
- HOPPE, D. (1982). *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **30**, 782–783.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- KNOWLES, W. S. (1983). *Acc. Chem. Res.* **16**, 106–112.
- 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.
- SCHMIDT, H. (1960). *Chem. Ber.* **93**, 2485–2490.
- SCHOLLKOPF, U. (1983). *Top. Curr. Chem.* **109**, 65–84.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

Partie expérimentale. Cristal incolore, $0,4 \times 0,5 \times 0,5$ mm, paramètres cristallins obtenus sur diffractomètre Philips PW 1100 (anticathode au Cu) avec 25 réflexions $15 < \theta < 25^\circ$. Mesure des intensités par 'flying stepscan' (Logiciel Philips), angle de balayage de $1,65^\circ$, vitesse de scanning de $0,025^\circ \text{ s}^{-1}$ par pas de $3/100^\circ$ en θ , domaine d'exploration de $2\theta \leq 136^\circ$ ($-19 \leq h \leq 19$, $0 \leq k \leq 9$, $0 \leq l \leq 9$). Réflexions de référence (822 , $82\bar{2}$, $8\bar{2}2$) mesurées toutes les heures avec des variations respectives d'intensité 1,4; 1,4; 0,9%. Corrections de Lorentz-polarisation. Les effets de l'absorption ont été négligés; un atome de soufre a été situé par la méthode de Patterson avec l'aide du programme *SHELXS86* (Sheldrick, 1986). Les autres atomes lourds ont été repérés sur des séries de Fourier successives. Sur 1927 réflexions indépendantes, 1259 réflexions ont été retenues avec $\sin\theta/\lambda < 0,542 \text{ \AA}^{-1}$ et $F_{\text{obs}} \geq 1,55$ (échelle absolue). Ont été également éliminées les réflexions 020 et $\bar{2}02$. Affinement des F_{obs} et des coefficients de température par moindres carrés et en matrice complète à l'aide d'une version modifiée de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962). Les facteurs de diffusion atomique sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV). Correction de la diffusion anormale pour S et O et correction de l'extinction secondaire. Les 12 atomes H ont été placés sur sections de Fourier-différence; en fin d'affinement avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes sauf H, $R = 0,062$ ($wR = 0,066$ avec $w = 1$) pour 1259 réflexions retenues, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$ pour les x , y , z des atomes lourds: 0,009; $\Delta\rho = -0,05$, $0,05 \text{ e \AA}^{-3}$. Programme utilisé pour les dessins, *ORTEPII* (Johnson, 1976). Ordinateurs: Matra 570/CX et IBM 3090 du CIRCE sous le système d'exploitation AIX/370.

Discussion. Le Tableau 1 fournit les positions atomiques et les facteurs de température équivalents des atomes numérotés selon la Fig. 1.*

Le noyau aromatique est plan dans les limites de $\pm 0,008$ (6) Å. Le cycle pentagonal présente des écarts au plan moyen de 0,074 (2) Å pour S(1) et de $-0,084$ (6) Å pour C(2). L'angle entre les deux plans moyens est de $3,5^\circ$, alors que pour le 2-méthyl-1-benzothiophène, $\text{C}_9\text{H}_8\text{S}$ (Sutherland & Rawas, 1985), il est de $0,6^\circ$. Le plan moyen passant par les deux cycles, donne des écarts maximums de 0,106 (2) Å pour S(1) et de $-0,116$ (6) Å pour C(2), il fait un

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des angles de torsion, des coordonnées et facteurs d'agitation thermique des atomes H ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 55181: 14 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre. [Référence de CIF: PA0269]

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique (\AA^2) avec leurs écarts-type

$$B_{\text{eq}} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B_{eq}
S(1)	1648 (1)	5000 (2)	3672 (2)	4,6 (1)
S(2)	1345 (1)	9973 (2)	3412 (2)	4,2 (1)
O(1)	2115 (3)	5180 (7)	2075 (6)	6,8 (3)
O(2)	1444 (3)	8793 (6)	-1503 (5)	5,8 (2)
C(2)	1786 (3)	6913 (8)	4827 (7)	4,1 (3)
C(3)	1060 (3)	8063 (7)	4436 (6)	3,3 (2)
C(3a)	407 (3)	7098 (6)	3520 (6)	2,7 (2)
C(4)	-360 (3)	7643 (7)	3063 (7)	3,8 (3)
C(5)	-897 (3)	6610 (9)	2235 (8)	4,7 (3)
C(6)	-684 (4)	5022 (9)	1884 (7)	5,1 (3)
C(7)	69 (4)	4452 (7)	2324 (7)	4,4 (3)
C(7a)	612 (3)	5511 (6)	3132 (6)	3,1 (2)
C(1')	1749 (3)	9277 (8)	1420 (7)	4,1 (3)
C(2')	1125 (4)	9268 (9)	41 (7)	4,9 (3)

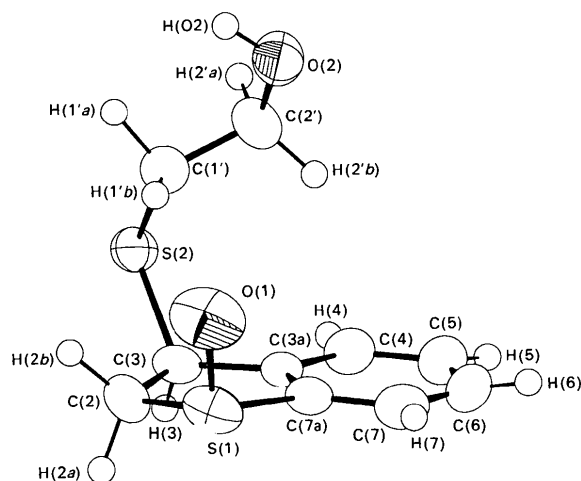


Fig. 1. Désignation des atomes. Les ellipsoïdes correspondent à 50% de probabilité sauf pour les atomes d'hydrogène où les diamètres sont arbitraires.

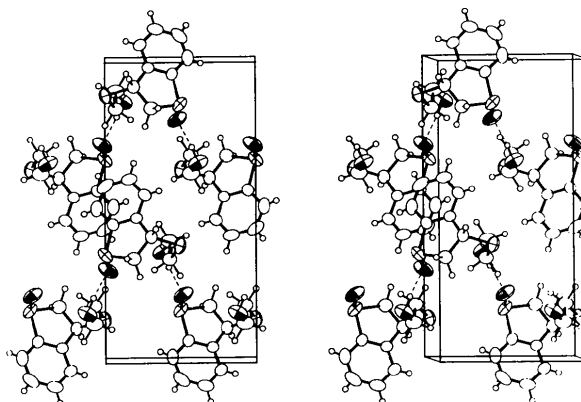


Fig. 2. Représentation stéréoscopique des chaînes de molécules $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$ suivant c . Les liaisons hydrogène sont représentées par des traits interrompus.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles (°) avec leurs écarts-type

S(1)—O(1)	1,512 (5)	C(3a)—C(4)	1,370 (7)
S(1)—C(7a)	1,786 (5)	C(3a)—C(7a)	1,371 (7)
S(1)—C(2)	1,815 (6)	C(4)—C(5)	1,367 (8)
S(2)—C(3)	1,821 (5)	C(5)—C(6)	1,369 (10)
S(2)—C(1')	1,827 (6)	C(6)—C(7)	1,352 (9)
O(2)—C(2')	1,404 (7)	C(7)—C(7a)	1,379 (8)
C(2)—C(3)	1,537 (8)	C(1')—C(2')	1,471 (8)
C(3)—C(3a)	1,494 (7)		
(C—H)	0,97 (6)		
O(1)—S(1)—C(7a)	106,4 (2)	C(7a)—C(3a)—C(3)	115,2 (4)
O(1)—S(1)—C(2)	106,4 (3)	C(5)—C(4)—C(3a)	119,8 (5)
C(7a)—S(1)—C(2)	91,2 (3)	C(4)—C(5)—C(6)	120,8 (5)
C(3)—S(2)—C(1')	103,3 (3)	C(7)—C(6)—C(5)	120,5 (6)
C(3)—C(2)—S(1)	109,7 (4)	C(3a)—C(7a)—C(7)	122,2 (5)
C(3a)—C(3)—S(2)	114,9 (3)	C(3a)—C(7a)—S(1)	113,8 (4)
C(2)—C(3)—S(2)	113,5 (4)	C(7)—C(7a)—S(1)	123,9 (4)
C(4)—C(3a)—C(7a)	118,4 (5)	C(2')—C(1')—S(2)	112,4 (4)
C(4)—C(3a)—C(3)	126,4 (5)	O(2)—C(2')—C(1')	112,3 (5)

C—S—C de 92,4 (6)°, dans notre cas le cycle pentagonal est asymétrique mais l'angle C(7a)—S(1)—C(2) ne change pas sensiblement, il est égal à 91,2 (3)°. Si l'on compare cet angle avec celui d'autres sulfoxydes organiques, il est inférieur aux valeurs déjà trouvées qui varient de 96,1 à 98,8° (Svinning, Mo & Bruun, 1976; Ji & van der Helm, 1989) mais les distances C—S et les angles C—S—O se trouvent dans les limites des valeurs déjà observées.

C'est l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle qui contribue probablement le plus à la cohésion cristalline par la liaison hydrogène qu'il forme. Nous trouvons les distances O(2)⋯O(1) de 2,672 (7), O(2)—H(O2)⋯O(1) de 1,75 (6) Å et l'angle O(2)—H(O2)⋯O(1) de 175° (6) pour une transformation de coordonnées $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, -z$.

angle de 29,4° avec le plan (001) (Fig. 2). Les liaisons S(1)—O(1) et C(3)—S(2) se trouvent du même côté par rapport aux cycles. Nous sommes en présence d'un diastéréoisomère racémique (*R**, *S**) pour les atomes S(1) et C(3) selon la 'règle des séquences' de Cahn, Ingold & Prelog (1956). Les molécules de même chiralité sont reliées entre-elles par des liaisons hydrogène en formant deux chaînes dans la maille. Les distances et les angles interatomiques avec leurs écarts-type sont donnés dans le Tableau 2. En ce qui concerne le groupement sulfoxyde, l'atome S(1) occupe le 'centre' d'un tétraèdre irrégulier dont la base est constituée par C(7a), O(1) et C(2) tandis que le quatrième sommet est occupé par le doublet libre. Alors que le cycle thiophène du 2-méthyl-1-benzothiophène est symétrique, avec un angle

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- CAHN, R. S., INGOLD, C. K. & PRELOG, V. (1956). *Experientia*, **12**, 81–94.
- Ji, X. & VAN DER HELM, D. (1989). *Acta Cryst.* **B45**, 93–99.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- MANSUY, D., VALADON, P., ERDELMEIER, I., LOPEZ-GARCIA, P., AMAR, C., GIRAULT, J.-P. & DANSETTE, P. (1991). *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7825–7826.
- SHELDRICK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Göttingen, Allemagne.
- SUTHERLAND, H. H. & RAWAS, A. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 929–931.
- SVINNING, T., MO, F. & BRUUN, T. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 759–764.

Acta Cryst. (1992). **C48**, 1810–1815

Structure and Conformation of Photosynthetic Pigments and Related Compounds. 4. Two Crystal Forms of a Chlorin – Rhodochlorin XV Dimethyl Ester

BY MATHIAS O. SENGE,* KARIN RUHLANDT-SENGE AND KEVIN M. SMITH
Department of Chemistry, University of California, Davis, CA 95616, USA

(Received 25 November 1991; accepted 11 February 1992)

Abstract. Two different crystal forms of the title compound, (2*S*)-*trans*-methyl 8-ethenyl-13-ethyl-2,3-dihydro-18-methoxycarbonyl-3,7,12,17-tetramethyl-21*H*,23*H*-porphine-2-propionate, were found and investigated by single-crystal X-ray crystallography. Triclinic form: C₃₄H₃₈N₄O₄·CH₂Cl₂, *M_r* = 647,6, *P*1,

a = 9.879 (4), *b* = 10.648 (6), *c* = 16.059 (8) Å, *α* = 97.29 (5), *β* = 94.24 (4), *γ* = 96.97 (4)°, *V* = 1656.3 (14) Å³, *Z* = 2, *D_x* = 1.300 Mg m⁻³, λ(Mo *Kα*) = 0.7107 Å, *μ* = 0.237 mm⁻¹, *F*(000) = 680, *T* = 130 K, *R* = 0.075 for 3496 reflections with *I* > 2σ(*I*). This form crystallizes with one methylene chloride of solvation in antiparallel oriented layers, stacked by π–π interaction. The solvent molecules

* Author to whom correspondence should be addressed.