

C1—C2—C2'	113.9 (1)	C1—C6—C5	110.0 (1)
C1—C2—C3	107.4 (1)	C3—C7—C9	109.7 (1)
C2'—C2—C3	113.7 (1)	C5—C8—C9	109.4 (1)
C2—C3—C4	109.6 (1)	C7—C9—C8	109.3 (1)
C2—C3—C7	110.9 (1)	C7—C9—C10	109.8 (1)
C4—C3—C7	108.6 (1)	C8—C9—C10	109.2 (1)
C3—C4—C5	110.2 (1)	C1—C10—C9	109.7 (1)

Backgrounds were obtained from analysis of the scan profile (Blessing, Coppens & Becker, 1974). As a result of high local symmetry in 2,2'-biadamantane, solution of the structure with direct methods (*MULTAN80*; Main *et al.*, 1980) caused difficulties. The set with the fourth highest ranking combined figure of merit (2.105) gave a recognizable partial solution which was completed by Fourier methods. *PCModel* and *AM1* calculations were carried out on 486PC and Stardent Titan 3040 computers, respectively. Data collection: *CAD-4* (Enraf-Nonius, 1977). Cell refinement: *CAD-4*. Data reduction: *MolEN PROCESS* (Fair, 1990). Program(s) used to solve structure: direct methods in *MULTAN80* (Main *et al.*, 1980). Program(s) used to refine structure: *MolEN LSFM*. Molecular graphics: *ORTEPII* (Johnson, 1976). Software used to prepare material for publication: *MolEN CIFIN*.

We thank Dr Daniel T. Stoelting for performing the *AM1* calculations and the College of Arts and Sciences of the University of Toledo for generous financial support of the X-ray diffraction facility.

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters, H-atom coordinates and complete geometry have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 71538 (10 pp.). Copies may be obtained through The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF reference: ST1078]

References

- Alden, R. A., Kraut, J. & Traylor, T. G. (1968). *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 74–82.
- Blessing, R. H., Coppens, P. & Becker, P. (1974). *J. Appl. Cryst.* **7**, 488–492.
- Dewar, M. J. S., Zoebisch, E. G., Healy, E. F. & Stewart, J. J. P. (1985). *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902–3909.
- Enraf-Nonius (1977). *CAD-4 Operations Manual*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- Fair, C. K. (1990). *MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- Hess, J. & Vos, A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3527–3550.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- 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.
- Mielke, K. (1993). MS thesis, Univ. of Toledo, Ohio, USA.
- Serena Software (1990). *PCModel*. Version 4.0. Box 3076, Bloomington, Indiana 47402, USA.
- Slebocka-Tilk, H., Ball, R. G. & Brown, R. S. (1985). *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4504–4508.
- Stoicheff, B. P. (1962). *Tetrahedron*, **17**, 135–145.
- Watson, W. H. & Nagl, A. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1627–1629.
- Zachariasen, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139–1144.
- Zorge, J. A. van, Strating, J. & Wynberg, H. (1970). *Recl Trav. Chim. Pays-Bas*, **89**, 781–790.

Acta Cryst. (1994). **C50**, 269–271

Structure du 5-Méthyl-2-thioxo-1,2,3,4-tétrahydro-7H-pyrano[2,3-d]pyrimidine-4,7-dione Méthanol Solvaté, C₈H₆N₂O₃S.CH₄O

BERNARD VIOSSAT

Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris V, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

NGUYEN-HUY DUNG

Laboratoire de Chimie Minérale II, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris XI, Rue J. B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France

ALAIN TOMAS

Laboratoire de Physique (URA 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris V, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

ANDRÉ ESANU ET ALAIN ROLLAND

Institut Henri Beaufour, 17 avenue Henri Descartes, 92350 Le Plessis Robinson, France

(Reçu le 1 février 1992, accepté le 8 avril 1993)

Abstract

The title compound, containing the bicyclic ring system TPPM, is solvated by a methanol molecule. The bicycle is planar; the dihedral angle between the pyrimidine and the pyran rings is 3.6 (2)°. The C—S bond length is shorter than that found in the thioglycoside that contains a TPPM moiety [Tomas, Nguyen-Huy, Viossat, Esanu & Rolland (1993). *Acta Cryst.* **C49**, 626–628]. In the crystal, several hydrogen bonds link the TPPM and the CH₃OH molecules giving rise to zigzag chains.

Commentaire

La synthèse du 5-méthyl-2-thioxo-1,2,3,4-tétrahydro-7H-pyrano[2,3-d]pyrimidine-4,7-dione (appelé plus loin TPPM) a été décrite par Ridi (1950). Par ailleurs, nous avons récemment synthétisé et décrit la structure cristalline du 5-méthyl-2-[(2,3,4-tri-O-acétyl-β-D-arabinopyranosyl)thio]-3,4-dihydro-7H-pyrano[2,3-d]pyrimidine-4,7-dione caractérisée par la présence d'une liaison thioarabinosique via l'atome de soufre (Tomas, Nguyen-Huy, Viossat, Esanu & Rolland, 1993). Il nous a paru alors opportun

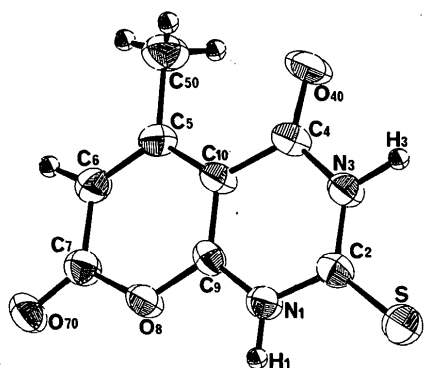


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule et numérotation des atomes.

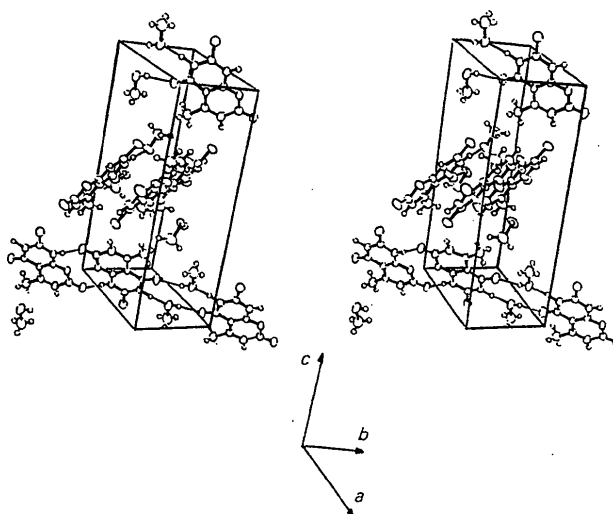


Fig. 2. Vue stéréoscopique du contenu de la maille.

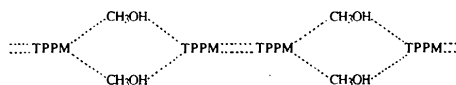
d'étudier la structure du TPPM, l'un des deux constituants de ce thioglycoside, pour mettre en évidence les éventuelles modifications stériques entraînées par l'absence de la liaison thioarabinosique. La cristallisation du TPPM a été obtenue en présence de méthanol. L'analyse élémentaire a révélé l'existence d'une molécule de solvate par molécule de TPPM. Le cristal a dû être monté dans un tube de Lindemann pour éviter la décomposition du solvate.

Les angles dièdres entre les plans moyens des deux hétérocycles *P*(1) [(N(1), C(2), N(3), C(4), C(10), C(9)] et *P*(2) [C(5), C(6), C(7), O(8), C(9), C(10)] ont des valeurs comparables, 3,6 (2)° dans le TPPM et 2,8 (4)° dans le thioglycoside. L'examen des distances et angles de liaisons révèle peu de différences significatives. Seule la liaison S—C(2) est fortement raccourcie [1,639 (5) Å] dans le TPPM solvaté; sa valeur est de 1,75 (1) Å dans le thioglycoside. Cette différence est conforme à la présence d'une double liaison soufre carbone dans le premier composé et à l'existence du soufre en pont reliant le TPPM au dérivé arabinosique dans le second.

On note de plus une diminution de la longueur de la liaison N(1)—C(2) dans le thioglycoside de 0,07 Å environ, en accord avec l'existence de la double liaison entre ces deux atomes dans cette molécule. Les seules différences significatives entre les valeurs des angles de liaisons se situent autour des atomes N(1) et C(2). L'angle C(2)—N(1)—C(9) vaut 122,4 (4)° dans le TPPM et 114,7 (9)° dans le thioglycoside. De même, les angles S—C(2)—N(3) et N(1)—C(2)—N(3) valent respectivement 122,8 (4) et 114,9 (4)° dans le TPPM et 113,3 (8) et 124,5 (9)° dans le thioglycoside. L'examen des valeurs des angles de liaisons autour des atomes N(1) et N(3) dans la molécule de TPPM est en accord avec la délocalisation des doublets libres de chaque azote sur l'ensemble du cycle *P*(1) (hybridation *sp*²). Plusieurs liaisons hydrogène interviennent dans la cohésion de la structure (Fig. 2). Ainsi la molécule de méthanol

solvate est liée à l'atome N(3) d'une molécule de TPPM par N(3ⁱⁱ)—H(N3ⁱⁱⁱ)...O(110) [2,770 (5) Å, 175 (5)°] et à l'atome O(40) d'une seconde molécule par O(110)—H(O110)...O(40) [2,741 (4) Å, 154 (5)°], réalisant ainsi un pont entre ces deux molécules [code de symétrie: (ii) $-x, 1-y, 1-z$]. Par ailleurs, il faut noter l'existence d'une troisième liaison hydrogène reliant directement deux molécules de TPPM: N(1)—H(N1)...O(70ⁱ) [2,798 (5) Å, 174 (5)°; code de symétrie: (i) $1-x, 1-y, 1-z$].

L'ensemble de ces liaisons permet de constituer des chaînes en zigzag du type



dans lesquelles les molécules de TPPM sont reliées entre elles soit directement soit par l'intermédiaire de deux molécules de méthanol.

Partie expérimentale

Données cristallines

C₈H₆N₂O₃S·CH₄O

M_r = 242,25

Monoclinique

*P*2₁/*n*

a = 9,111 (4) Å

b = 6,547 (4) Å

c = 17,93 (1) Å

β = 98,80 (5)°

V = 1057 (1) Å³

Z = 4

D_x = 1,52 Mg m⁻³

Mo *K*α radiation

λ = 0,7107 Å

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

θ = 2–12°

μ = 0,292 mm⁻¹

T = 293 (1) K

Parallélépipédique

0,35 × 0,27 × 0,18 mm

Jaune

Collection des données

Diffractomètre 4 cercles	$\theta_{\max} = 21^\circ$
Syntex Nicolet P2 ₁	$h = -12 \rightarrow 12$
Balayage $\theta-2\theta$	$k = 0 \rightarrow 9$
Correction d'absorption: néant	$l = 0 \rightarrow 24$
2488 réflexions mesurées	3 réflexions de référence
2488 réflexions indépendantes	mesurées toutes les 50 réflexions
1155 réflexions observées	variation d'intensité: $< 0,1\%$
$[I > 2\sigma(I)]$	

Affinement

Affinement basé sur les F	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,48$
$R = 0,056$	$\Delta\rho_{\max} = 0,26 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
$wR = 0,042$	$\Delta\rho_{\min} = -0,25 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
$S = 2,02$	Correction d'extinction: néant
1155 réflexions	Facteurs de diffusion de
175 paramètres	<i>International Tables for</i>
Les paramètres x, y, z des atomes d'hydrogène affinés	<i>X-ray Crystallography</i> (1974, Tome IV)
$w = 1/\sigma^2(F)$	

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents (Å^2)

	$B_{\text{eq}} = (4/3)\sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$			
	x	y	z	B_{eq}
S	0,4375 (1)	0,1101 (2)	0,65617 (7)	4,02
N(1)	0,3873 (4)	-0,1499 (6)	0,5430 (2)	2,94
C(2)	0,3521 (5)	0,0305 (7)	0,5742 (2)	2,83
N(3)	0,2392 (4)	0,1369 (6)	0,5327 (2)	3,04
C(4)	0,1582 (5)	0,0769 (8)	0,4634 (2)	3,04
C(5)	0,1466 (5)	-0,1958 (8)	0,3603 (2)	3,01
C(6)	0,2029 (5)	-0,3751 (8)	0,3395 (3)	3,28
C(7)	0,3149 (5)	-0,4873 (8)	0,3866 (3)	3,22
O(8)	0,3663 (3)	-0,3974 (5)	0,4568 (2)	3,17
C(9)	0,3159 (5)	-0,2171 (7)	0,4758 (3)	2,67
C(10)	0,2046 (4)	-0,1136 (8)	0,4326 (2)	2,75
O(40)	0,0575 (4)	0,1860 (5)	0,4346 (2)	4,66
C(50)	0,0294 (6)	-0,086 (1)	0,3073 (3)	4,45
O(70)	0,3706 (4)	-0,6472 (5)	0,3743 (2)	4,12
C(100)	-0,1946 (7)	0,432 (1)	0,3389 (4)	5,25
O(110)	-0,1494 (4)	0,4929 (6)	0,4146 (2)	4,47

Tableau 2. Paramètres géométriques ($\text{Å}, ^\circ$)

S—C(2)	1,639 (5)	C(5)—C(10)	1,429 (6)
N(1)—C(2)	1,367 (5)	C(5)—C(50)	1,498 (7)
N(1)—C(9)	1,352 (5)	C(6)—C(7)	1,425 (6)
N(3)—C(2)	1,364 (5)	C(7)—O(8)	1,404 (5)
N(3)—C(4)	1,401 (5)	C(7)—O(70)	1,198 (5)
C(4)—O(40)	1,214 (5)	O(8)—C(9)	1,330 (5)
C(4)—C(10)	1,452 (6)	C(9)—C(10)	1,359 (5)
C(5)—C(6)	1,355 (6)	C(100)—O(110)	1,414 (7)
C(2)—N(1)—C(9)	122,4 (4)	C(5)—C(6)—C(7)	123,4 (5)
N(1)—C(2)—S	122,2 (3)	O(70)—C(7)—C(6)	128,7 (5)
N(3)—C(2)—S	122,8 (4)	O(70)—C(7)—O(8)	116,0 (4)
N(1)—C(2)—N(3)	114,9 (4)	C(6)—C(7)—O(8)	115,2 (4)
C(2)—N(3)—C(4)	126,3 (4)	C(9)—O(8)—C(7)	121,4 (4)
O(40)—C(4)—N(3)	118,2 (5)	O(8)—C(9)—N(1)	112,3 (4)
O(40)—C(4)—C(10)	126,1 (4)	O(8)—C(9)—C(10)	123,6 (4)
N(3)—C(4)—C(10)	115,7 (4)	N(1)—C(9)—C(10)	124,1 (5)
C(6)—C(5)—C(10)	118,2 (4)	C(9)—C(10)—C(5)	118,0 (5)
C(6)—C(5)—C(50)	120,2 (5)	C(9)—C(10)—C(4)	116,5 (4)
C(10)—C(5)—C(50)	121,6 (5)	C(5)—C(10)—C(4)	125,5 (4)

Enregistrement des intensités: toutes les intensités ont été corrigées des effets de Lorentz et de polarisation. La structure a

été résolue à l'aide des méthodes directes (*MULTAN88*; Debaerdemaeker *et al.*, 1988). L'affinement des paramètres x, y, z, B pour les atomes non-hydrogènes et x, y, z pour les atomes d'hydrogène, a été effectué à l'aide du programme *ORXFLS* (Busing, 1971). Les dessins de la structure ont été obtenus à l'aide du programme *ORTEPII* (Johnson, 1976). Les angles dièdres ont été calculés à l'aide du programme *BEST PLANES* (Ito & Sugawara, 1983).

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des distances et angles des atomes d'hydrogène, des plans moyens et des angles de torsion ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 71241: 12 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: PA1040]

Références

Busing, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 Debaerdemaeker, T., Germain, G., Main, P., Refaat, L. S., Tate, C. & Woolfson, M. M. (1988). *MULTAN88. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
 Ito, T. & Sugawara, Y. (1983). *Best Plane Program*, 3ème Révision. The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-Shi, Saitama 351, Japon.
 Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
 Ridi, M. (1950). *Gazz. Chim. Ital.* **80**, 121–128.
 Tomas, A., Nguyen-Huy, D., Viossat, B., Esanu, A. & Rolland, A. (1993). *Acta Cryst.* **C49** 626–628.

Acta Cryst. (1994). **C50**, 271–274

Synthesis and Structure of *trans*-1,2,3-Tris(3-thenoyl)cyclopropane

ANTONIO SABA

Dipartimento di Chimica, Università di Sassari, Via Vienna 2, I-7100 Sassari, Italy

(Received 12 May 1993; accepted 18 August 1993)

Abstract

The title cyclopropane derivative, $C_{18}H_{12}O_3S_3$, was synthesized and its structure investigated by single-crystal X-ray diffraction and spectroscopic methods. This structure analysis addresses the problem of spontaneously resolved helical stereoisomerism. The temperature-dependent 1H NMR spectrum shows a relevant barrier to rotation about the CO–thiophene bonds, with $\Delta G_{423} \approx 89$ (21) kJ mol^{-1} .