

C(9)—C(10)	1.503 (6)	1.502 (8)	1.429 (13)
C(10)—C(11)		1.534 (9)	1.546 (13)
C(11)—C(12)			1.495 (14)
C(8)—N(1)—C(1)	127.8 (10)	129.9 (3)	129.4 (5)
C(2)—C(1)—N(1)	117.3 (10)	115.8 (3)	116.2 (5)
C(6)—C(1)—N(1)	122.9 (11)	124.9 (3)	123.7 (5)
C(6)—C(1)—C(2)	119.8 (11)	119.2 (3)	120.0 (5)
C(3)—C(2)—C(1)	121.4 (11)	120.4 (3)	120.5 (5)
C(2)—C(3)—C(4)	118.5 (11)	120.3 (3)	120.0 (5)
C(5)—C(4)—C(7)	116.3 (9)	118.4 (3)	118.4 (5)
C(3)—C(4)—C(7)	123.6 (9)	122.4 (3)	122.3 (5)
C(3)—C(4)—C(5)	120.1 (10)	119.2 (3)	119.3 (5)
C(6)—C(5)—C(4)	121.3 (11)	120.7 (3)	120.8 (5)
C(5)—C(6)—C(1)	118.9 (11)	120.2 (3)	119.3 (5)
C(72)—C(7)—C(4)	111.0 (10)	110.6 (3)	109.3 (5)
C(71)—C(7)—C(4)	125.3 (11)	125.6 (3)	126.5 (5)
C(71)—C(7)—O(72)	124 (1)	123.9 (3)	124.2 (5)
O(73)—O(72)—C(7)	109 (1)	110.5 (2)	110.4 (4)
O(73)—O(73)—O(72)	104 (7)	104 (4)	100 (5)
H(73)—O(73)—O(72)	104 (7)	104 (4)	99.7 (5)
C(8)—C(8)—N(1)	123.2 (3)	123.2 (3)	123.4 (5)
C(9)—C(8)—N(1)	113.9 (11)	112.3 (3)	111.8 (5)
C(9)—C(8)—O(8)	122.3 (11)	124.5 (3)	124.8 (5)
C(10)—C(9)—C(8)	113.9 (5)		114.8 (5)
C(9)—C(10)—C(11)			110.9 (5)
C(12)—C(11)—C(10)			109.6 (10)

Table 3. Ring-plane geometry (\AA , $^\circ$) for (I), (II) and (IV)

	Maximum deviations			Dihedral angles		
	A*	B	C	AB	AC	BC
(I)	0.009	0.013	0.008	4.0	4.8	8.5
(II)	0.003	0.007	0.071	5.6	2.8	8.4
(IV)	0.007	0.037	0.102	6.0	7.3	1.9

* Moiety A comprises C(1)—C(6), moiety B C(1), N(1), C(8), O(8), C(9) and moiety C O(71), C(7), O(72), O(73), H(73).

In all four compounds, the ring, alkyl and amine H atoms were fixed geometrically, while the coordinates of H(73) were located from the difference Fourier map. All H atoms were refined with isotropic displacement parameters.

For all compounds, data collection: CAD-4 (Enraf-Nonius, 1989); cell refinement: CAD-4; data reduction: CAD-4; program used to solve structure: SHELXS86 (Sheldrick, 1990). For compounds (I), (III) and (IV), program used to refine structure: SHELX76 (Sheldrick, 1976). For compound (II), program used to refine structure: SHELXL93 (Sheldrick, 1993). Software used to prepare material for publication: SHELXL93.

We acknowledge support from the SERC (studentship for NF). We are grateful to Interlox plc (and in particular Dr A. James) for the provision of samples and numerous discussions.

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters, H-atom coordinates and complete geometry have been deposited with the IUCr (Reference: HU1075). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

References

- Belitskus, D. & Jeffrey, G. A. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 458–463.
 Enraf-Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
 Feeder, N. & Jones, W. (1992). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **211**, 111–124.
 Feeder, N. & Jones, W. (1993). *Acta Cryst.* **B49**, 541–546.
 Kariuki, B. M. & Jones, W. (1990). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **186**, 45–52.

- Kim, H. S., Chu S.-C. & Jeffrey, G. A. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 896–900.
 Sax, M., Beurskens, P. & Chu, S. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 252–258.
 Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. University of Cambridge, England.
 Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
 Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.
 Taylor, R., Kennard, O. & Versichel, W. (1984). *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 244–248.

Acta Cryst. (1996). **C52**, 923–925

2-(2-Aminophénylthio)-2-(2-thiényl)éthyl 2-Thiényl Cétone

GEORGES MORGANT,^a XAVIER LABOUBE,^a BERNARD VIOSSAT,^b JEAN-CHARLES LANCELOT^c ET NGUYEN HUY DUNG^a

^aLaboratoire de Chimie Physique, Minérale et Bioinorganique, Faculté de Pharmacie, Université de Paris-Sud, Rue Jean-Baptiste Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France, ^bLaboratoire de Chimie Générale, UFR de Médecine et de Pharmacie, Université de Poitiers, BP 199, 86005 Poitiers CEDEX, France, and ^cLaboratoire de Chimie Thérapeutique, UFR des Sciences Pharmaceutiques, Université de Caen, 1 Rue Vaubénard, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 5 juin 1995, accepté le 21 août 1995)

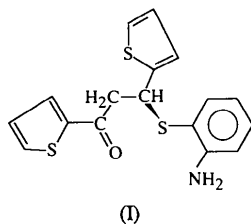
Abstract

The X-ray structure of the title compound, C₁₇H₁₅NOS₃, unambiguously establishes the nature of the unexpected and non-cyclized compound obtained by reacting 2-aminobenzenethiol with 1-(2-thienyl)-3-(2-thienyl)-2-propen-1-one. The molecule as a whole is not planar, the two thienyl rings, P1 and P2, and the phenyl ring, P3, are planar and make (P1, P2), (P1, P3) and (P2, P3) dihedral angles of 75.9 (2), 31.9 (2) and 70.7 (1)°, respectively. Atoms S1 and O exhibit a Z conformation around the C10—C14 bond.

Commentaire

Les benzodiazépines appartiennent à une série chimique très importante en thérapeutique utilisés pour ses propriétés anxiolytiques. La recherche de nouveaux analogues a conduit l'un d'entre nous (JCL) à envisager la synthèse du composé 2,4-bis(2-thiényl)-2,3-dihydro-1,5-benzothiazépine dans lequel un atome de soufre a remplacé un groupement —NH— de la 1,5-diazépine.

L'étude radiocristallographique montre que le composé obtenu n'est pas une 1,5-benzothiazépine mais un dérivé non cyclisé, la 2-(2-aminophénylthio)-2-(2-thiényl)éthyl 2-thiényl cétone (I). Dans ce cas, les



atomes S1, O, C2, C14, C20, C1 et S2 (Fig. 1) sont situés dans la conformation ZZEZ par rapport au contour C10—C14—C1—C2—C20 par suite de la libre rotation autour de ces liaisons. Les atomes C14 et S (exocycliques) sont situés dans une conformation Z autour de la liaison C1—C2. La conformation Z des atomes S1 et O observée autour de la liaison C10—C14 est différente de la conformation E décrite dans l'acide α -méthyl-4-(2-thiénylcarbonyl)benzène acétique ou suprofène (Peeters, Bleton & De Ranter, 1983). Les principaux angles de torsion correspondant à cette conformation ZZEZ sont indiqués dans le Tableau 2. Dans le composé étudié ainsi que dans le suprofène (qui présente deux conformations en désordre statistique), les écarts maximums observés au niveau du groupement commun thiényl carbonyl portent seulement sur la distance C1—C14 (0,051 Å) et l'angle C1—C14—C10 (6,7°). Quant au groupement 2-aminophénylthio, les distances et angles sont aussi très comparables à ceux observés dans l'oxalate de {3-[3-chloro-6-(phénylthio)phénylamino]propyl}diéthylammonium qui contient ce même groupement (Marsau, Cotrait, Bonte & Debaert, 1981); dans ce dernier composé, la distance homologue C202—N [1,44 (4) Å] est plus longue que dans le composé cité en titre. Par ailleurs, les atomes de soufre S et d'azote N exocycliques du groupement 2-aminophénylthio dans ces deux composés ne s'écartent pas significativement du plan moyen P3 (C201, C202, C203, C204, C205, C206).

Les angles dièdres entre les plans moyens des deux noyaux thiényl P1 (S1, C10, C11, C12, C13) et P2 (S2, C20, C21, C22, C23) et celui du noyau phényl défini par P3 valent respectivement (P1, P2) 75,9 (2), (P1, P3) 31,9 (2) et (P2, P3) 70,7 (1)°.

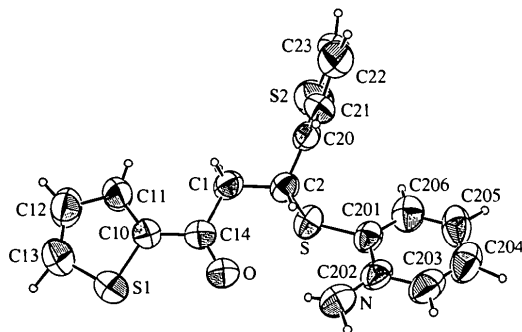


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule et numérotation des atomes. Les ellipsoïdes de vibration des atomes ont une probabilité de 50%.

La cohésion cristalline est assurée par des contacts de van der Waals dont les plus courts correspondent à C13—C205ⁱ [3,496 (7) Å] et N—C14ⁱⁱ [3,451 (6) Å] [codes de symétrie: (i) 1 + x, y, z; (ii) 1 - x, 1 - y, 1 - z].

La détermination par diffraction de rayons X de ce composé a conduit les chimistes à chercher une autre méthode d'accès aux dérivés de la 1,5-benzothiazépine dont le modèle reste le Clobazam.

Partie expérimentale

Le composé cité en titre a été obtenu par réaction à température ambiante du 2-aminobenzéthiol (6,00 g; 0,048 mol) et de la 1-(2-thiényl)-3-(2-thiényl)-2-propène-1-one (10,56 g; 0,048 mol). Après 8 h d'agitation puis filtration, le solide obtenu a été recristallisé dans l'acétonitrile (9,00 g; rendement 57%).

Données cristallines

C₁₇H₁₅NOS₃

$M_r = 345,51$

Monoclinique

$P2_1/n$

$a = 11,513 (2) \text{ \AA}$

$b = 9,806 (3) \text{ \AA}$

$c = 14,780 (4) \text{ \AA}$

$\beta = 91,90 (2)^\circ$

$V = 1667,6 (8) \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

$D_x = 1,376 \text{ Mg m}^{-3}$

$D_m = 1,39 \text{ Mg m}^{-3}$

D_m mesurée par flottaison
dans CH₂Cl₂/CHCl₃

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius
CAD-4

Balayage $\omega/2\theta$ scans

Correction d'absorption:
affinement basé sur les ΔF

$T_{\min} = 0,88$, $T_{\max} = 1,00$

3045 réflexions mesurées

3045 réflexions

indépendantes

1952 réflexions observées

[$I > 3\sigma(I)$]

Affinement

Affinement à partir des F

$R = 0,047$

$wR = 0,044$

$S = 0,99$

1952 réflexions

235 paramètres

Affinement des atomes
d'hydrogène sur x, y, z
seulement

Poids unitaire

Mo $K\alpha$ radiation

$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$

Paramètres de la maille à
l'aide de 25 réflexions

$\theta = 5,64\text{--}16,41^\circ$

$\mu = 0,426 \text{ mm}^{-1}$

$T = 294 \text{ K}$

Parallélépipède

$0,200 \times 0,150 \times 0,100 \text{ mm}$

Blanc

$\theta_{\max} = 24,80^\circ$

$h = -13 \rightarrow 13$

$k = 0 \rightarrow 11$

$l = 0 \rightarrow 17$

3 réflexions de référence

fréquence: 120 min

variation d'intensité:

-0,06%

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,44$

$\Delta\rho_{\max} = 0,219 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\min} = -0,259 \text{ e \AA}^{-3}$

Pas de correction

d'extinction

Facteurs de diffusion des
*International Tables for
X-ray Crystallography*
(1974, Tome IV)

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents* (\AA^2)
$$B_{\text{eq}} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq}
S	0,3868 (1)	0,1679 (1)	0,40615 (8)	5,36 (2)
S1	0,8542 (1)	0,3721 (2)	0,4710 (1)	8,34 (4)
S2	0,2887 (1)	0,0550 (2)	0,6045 (1)	8,53 (4)
N	0,3638 (3)	0,4536 (4)	0,3292 (3)	7,2 (1)
O	0,5987 (2)	0,3909 (3)	0,4328 (2)	6,04 (7)
C1	0,5347 (3)	0,2342 (4)	0,5455 (3)	5,13 (9)
C2	0,4094 (3)	0,2578 (4)	0,5127 (3)	4,60 (9)
C10	0,7455 (3)	0,2930 (4)	0,5251 (3)	4,89 (9)
C11	0,7885 (4)	0,2159 (5)	0,5945 (3)	6,4 (1)
C12	0,9109 (4)	0,2204 (6)	0,6033 (4)	7,7 (1)
C13	0,9560 (4)	0,3002 (6)	0,5391 (4)	7,6 (1)
C14	0,6257 (3)	0,3141 (4)	0,4954 (3)	4,88 (9)
C20	0,3251 (3)	0,2188 (4)	0,5833 (3)	4,86 (9)
C21	0,2746 (3)	0,3047 (4)	0,6471 (3)	4,94 (9)
C22	0,2082 (4)	0,2344 (6)	0,7059 (4)	7,9 (1)
C23	0,2071 (4)	0,1013 (6)	0,6935 (4)	8,3 (1)
C201	0,2597 (4)	0,2471 (4)	0,3631 (3)	5,15 (9)
C202	0,2634 (4)	0,3801 (5)	0,3289 (3)	5,5 (1)
C203	0,1600 (4)	0,4388 (6)	0,2946 (3)	7,0 (1)
C204	0,0585 (4)	0,3657 (6)	0,2901 (3)	7,9 (1)
C205	0,0543 (4)	0,2342 (6)	0,3221 (3)	7,7 (1)
C206	0,1551 (4)	0,1755 (5)	0,3590 (3)	6,5 (1)

Tableau 2. *Paramètres géométriques* (\AA , °)

S—C2	1,817 (4)	C10—C14	1,448 (5)
S—C201	1,757 (4)	C11—C12	1,412 (6)
S1—C10	1,695 (4)	C12—C13	1,347 (8)
S1—C13	1,675 (5)	C20—C21	1,404 (6)
S2—C20	1,692 (4)	C21—C22	1,364 (7)
S2—C23	1,703 (5)	C22—C23	1,318 (8)
N—C202	1,362 (6)	C201—C202	1,400 (6)
O—C14	1,226 (5)	C201—C206	1,394 (6)
C1—C2	1,524 (5)	C202—C203	1,402 (6)
C1—C14	1,521 (6)	C203—C204	1,370 (7)
C2—C20	1,498 (6)	C204—C205	1,375 (8)
C10—C11	1,355 (6)	C205—C206	1,390 (7)
C2—S—C201	101,1 (2)	S2—C20—C2	122,8 (3)
C10—S1—C13	92,1 (2)	S2—C20—C21	109,6 (3)
C20—S2—C23	92,1 (2)	C2—C20—C21	127,3 (4)
C2—C1—C14	115,3 (3)	C20—C21—C22	112,2 (4)
S—C2—C1	107,9 (3)	C21—C22—C23	114,5 (5)
S—C2—C20	113,7 (3)	S2—C23—C22	111,6 (4)
C1—C2—C20	111,6 (3)	S—C201—C202	120,5 (3)
S1—C10—C11	110,9 (3)	S—C201—C206	120,1 (3)
S1—C10—C14	120,2 (3)	C202—C201—C206	119,3 (4)
C11—C10—C14	129,0 (4)	N—C202—C201	121,8 (4)
C10—C11—C12	112,9 (4)	N—C202—C203	119,6 (4)
C11—C12—C13	111,2 (5)	C201—C202—C203	118,6 (4)
S1—C13—C12	112,9 (4)	C202—C203—C204	121,0 (5)
O—C14—C1	121,5 (3)	C203—C204—C205	120,9 (5)
O—C14—C10	122,1 (4)	C204—C205—C206	118,9 (4)
C1—C14—C10	116,4 (3)	C201—C206—C205	121,2 (5)
S1—C10—C14—O	-1,9 (6)	C14—C1—C2—C20	-159,4 (3)
S1—C10—C14—C1	177,5 (3)	C1—C2—C20—S2	-77,8 (4)
C10—C14—C1—C2	-179,8 (4)	C1—C2—C20—C21	94,9 (5)
C2—C1—C14—O	-0,5 (6)	C1—C2—S—C201	-162,6 (3)
C14—C1—C2—S	75,0 (4)		

Correction des facteurs de Lorentz-polarisation. Localisation des atomes non-H par les méthodes directes grâce au logiciel *SIR88* (Burla *et al.*, 1988). Localisation des atomes H par série de Fourier des différences. Affinement des coordonnées *x*, *y*, *z* des atomes H à l'exception de H131, H205, H211, H221 (*B* des atomes H = 1,3 fois celui des atomes porteurs). Tous les programmes utilisés appartiennent au système *MolEN* (Fair, 1990).

Collecte des données: *CAD-4 Software* (Enraf-Nonius, 1989). Affinement des paramètres de la maille: *CAD-4 Soft-*

ware. Réduction des données: *MolEN* (Fair, 1990). Graphisme moléculaire: *ORTEPII* (Johnson, 1976). Logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *MolEN*.

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 équations des différents plans moyens et des contacts de van der Waals ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: PA1196). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Références

- Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Polidori, G., Spagna, R. & Viterbo, D. (1989). *J. Appl. Cryst.* **22**, 389–393.
- Enraf-Nonius. (1989). *CAD-4 Software*. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, Pays-Bas.
- Fair, C. K. (1990). *MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf-Nonius, Delft, Pays-Bas.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Marsau, P., Cotrait, M., Bonte, J. P. & Debaert, M. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1640–1642.
- Peeters, O. M., Blaton, N. M. & De Ranter, C. J. (1983). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **92**, 191–192.

Acta Cryst. (1996). **C52**, 925–929

2',6'-Dihydroxyflavone and a New Polymorph of 2'-Hydroxyflavonol

E. MOLINS,^a C. MIRAVITLLES,^a J.-C. WALLET^{b*}
AND E. M. GAYDOU^b

^aInstitut de Ciència de Materials de Barcelona, Campus Universitat de Bellaterra, CSIC, 08193 Cerdanyola, Spain, and ^bLaboratoire de Phytchimie, ENSSPICAM, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, 13397 Marseille CEDEX 20, France

(Received 15 June 1995; accepted 5 October 1995)

Abstract

The structure of 2'-hydroxyflavonol [3-hydroxy-2-(2-hydroxyphenyl)-4*H*-1-benzopyran-4-one, C₁₅H₁₀O₄] has been described in the triclinic system [Inuma, Tanaka, Ito & Mizuno (1987). *Chem. Pharm. Bull.* **35**, 660–667]. We describe here a new polymorph which crystallizes in the monoclinic system. The conformation, characterized by the torsion angle between the γ -benzopyrone moiety and the phenyl ring, is very similar to that described for the triclinic system. The conformation of 2',6'-dihydroxyflavone [2-(2,6-dihydroxyphenyl)-4*H*-1-benzopyran-4-one, C₁₅H₁₀O₄] is determined by intermolecular hydrogen bonds. Hydroxyl groups form two sets of