

Table 6. Selected torsion angles ($^{\circ}$)

C(1')-C(2')-C(3')-C(4')	42.7 (10)
C(2')-C(3')-C(4')-O(1')	-29.3 (10)
C(3')-C(4')-O(1')-C(1')	3.6 (10)
C(4')-O(1')-C(1')-C(2')	24.1 (10)
O(1')-C(1')-C(2')-C(3')	-41.3 (9)
O(1')-C(1')-N(9)-C(8)	75.5 (13)
O(1')-C(1')-N(9)-C(4)	-108.8 (12)
C(1')-C(2')-C(3')-S	-80.6 (8)
O(2')-C(2')-C(3')-S	163.6 (7)
C(2')-C(3')-S-C(8)	42.5 (8)
C(4')-C(3')-S-C(8)	71.2 (9)
C(3')-S-C(8)-N(9)	-2.6 (9)
C(3')-S-C(8)-N(7)	-178.9 (9)
S-C(3')-C(4')-C(5')	-33.4 (12)
S-C(3')-C(4')-O(1')	88.4 (9)
C(3')-C(4')-C(5')-O(5')	74.3 (12)
O(1')-C(4')-C(5')-O(5')	-45.9 (11)

Table 7. Distances (\AA) and angles ($^{\circ}$) involved in hydrogen bonds

Standard deviations are in parentheses.

The superscripts refer to the equivalent positions:

(i)	x, y, z	(iv)	$x, y, -1 + z$
(ii)	$-1 + x, y, z$	(v)	$\frac{1}{2} - x, -y, -\frac{1}{2} + z$
(iii)	$1 + x, y, z$	(vi)	$\frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z$

$D^i-H\cdots A$	$D\cdots A$	$H\cdots A$	$\angle D-H\cdots A$	$\angle H-D\cdots A$
N(6)-H(6') \cdots N(3 ⁱⁱⁱ)	2.995 (12)	2.22 (14)	146 (12)	25 (9)
N(6)-H(6') \cdots O(W ^{vi})	3.166 (11)	2.18 (13)	161 (10)	13 (7)
O(2')-H(2') \cdots O(W ^{iv})	2.752 (10)	1.92 (12)	168 (11)	8 (8)
O(5')-H(5') \cdots N(1 ⁱⁱ)	2.838 (11)	2.04 (12)	154 (11)	18 (8)
O(W')-H(W') \cdots O(5 ⁱⁱⁱ)	2.770 (10)	2.04 (12)	169 (12)	8 (9)
O(W')-H(W') \cdots O(1 ⁱ)	2.767 (10)	1.99 (12)	145 (11)	24 (8)

References

- ALTONA, C. & SUNDARALINGAM, M. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8205-8212.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- NEIDLE, S., KÜHLBRANDT, W. & ACHARI, A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1850-1855.
- TANAKA, K., FUJII, S., FUJIWARA, T. & TOMITA, K. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 929-933.
- TOMITA, K., TANAKA, T., YONEDA, M., FUJIWARA, T. & IKEHARA, M. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, S45.
- UNICS (1973). *The Universal Crystallographic Computing System*. Library Programs from the Computation Center of Osaka Univ., Japan.

hydrogen bonds found in the crystal are summarized in Table 7. The contact between S(x, y, z) and O(2')(-1 + x, y, z) is 3.28 \AA which is equal to the sum of the van der Waals radii of the atoms involved. As a whole, the 8,3'-S-cyclo A molecules form a piled-layer structure parallel to (010) by base-stacking and a hydrogen-bond network involving water molecules, with the layers separated by van der Waals contacts in the b direction.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2358-2363

Structure Cristalline d'un Métabolite Fongique Original du Groupe des Epidithio-3,6 Dioxo-2,5 Pipérazines: l'Épicorazine B ($C_{18}H_{16}N_2O_6S_2 \cdot \frac{1}{2}C_2H_5OH$)

PAR GÉRARD DEFFIEUX, MICHEL GADRET, JEAN MICHEL LEGER ET ALAIN CARPY

Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie, ERA n° 626, CNRS, Université de Bordeaux II, 91 rue Leyteire, 33000 Bordeaux, France

(Reçu le 9 octobre 1978, accepté le 21 mai 1979)

Abstract

Crystals of the title compound, $C_{18}H_{16}N_2O_6S_2 \cdot \frac{1}{2}C_2H_5OH$, $M_r = 443.49$, m.p. = 465 K, are monoclinic, space group $P2_1$, with $Z = 4$ (2 independent molecules of epicorazine B) in a cell of dimensions $a = 15.716$ (2), $b = 8.074$ (1), $c = 16.221$ (3) \AA , $\beta = 109.41$ (1) $^{\circ}$, $d_m = 1.43$, $d_x = 1.50$ Mg m $^{-3}$. The structure was determined by heavy-atom Patterson techniques and refined by diagonal-matrix least squares to a conventional residual of 0.067 for 2561 structure amplitudes. The results are discussed by comparison with the structure of epicorazine A previously described by the same authors.

0567-7408/79/102358-06\$01.00

Introduction

L'épicorazine A, métabolite fongique original extrait d'*Epicoccum nigrum* (groupe des Adéomycètes) par Baute, Deffieux, Baute, Filleau & Neveu (1976) a fait l'objet d'un précédent article dans cette revue (Deffieux, Gadret, Leger & Carpy, 1977).

Ce travail est relatif à l'étude radiocristallographique d'un second métabolite original extrait du même champignon par Deffieux, Baute & Filleau (1978). Ces auteurs en ont proposé une formule développée à partir des résultats obtenus par spectroscopie de masse, IR et RMN (Fig. 1) ainsi que le nom d'épicorazine B. Les nomenclatures choisies pour ces

© 1979 International Union of Crystallography

deux métabolites rappellent qu'ils sont extraits d'*Epicoccum*, que ce sont des dicétopipérazines et qu'ils appartiennent à la même famille chimique; d'autre part leurs activités antibiotiques sont comparables.

Ce travail a été entrepris dans le double but de confirmer l'interprétation des résultats spectroscopiques et de préciser la conformation de la molécule; par ailleurs il est intéressant de comparer les structures des deux métabolites trouvés.

Tableau 1. Conditions de mesure et résultats expérimentaux

(a) Conditions d'enregistrement

Radiation: Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$
 Monochromateur: graphite orienté
 Distance cristal-détecteur: 173 mm
 Fenêtre du détecteur: hauteur = 4 mm, largeur = $(2 + 0,5 \text{ tg } \theta)$ mm
 Angle de 'take-off': 5°
 Mode de balayage: θ, ω avec un rapport de vitesse $\theta/\omega = 2/3$
 Angle de Bragg maximum = 78°
 Amplitude de balayage: $\Delta\theta = \Delta\theta_0 + B \text{ tg } \theta$; $\Delta\theta_0 = 1,40$; * $B = 0,14$ *
 Valeur déterminant la vitesse de balayage: $\sigma_{\text{pre}} = 0,35$,*
 $\sigma = 0,05$,* $V_{\text{pre}} = 1^\circ \text{ min}^{-1}$,* $T_{\text{max}} = 80 \text{ s}$ *
 Coefficient d'atténuation: 15,48*

	Contrôle d'intensité	Contrôle d'orientation
Réflexions choisies	200; 946	933; 1,2,12
Périodicité	3600 s	100 réflexions

(b) Conditions d'affinement

Nombre de réflexions pour affinement des paramètres réticulaires: 20
 Nombre de réflexions enregistrées: 4729
 Nombre de réflexions indépendantes: 4561
 Nombre de réflexions utilisées: 2561
 Nombre de variables affinées: 532

$$\text{Indice résiduel: } R = \frac{\sum (K|F_o| - |F_c|)}{\sum K|F_o|} = 0,067$$

* Valeurs déterminées expérimentalement.

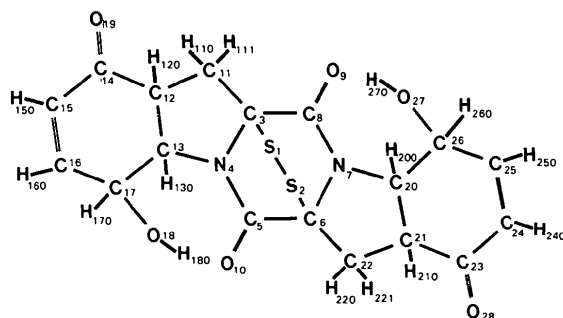


Fig. 1. Numérotation atomique de la molécule B₁. Les numéros des atomes de la molécule B₂ sont obtenus en ajoutant 50 aux numéros de leurs homologues dans B₁. Pour les atomes d'hydrogène, il convient de leur ajouter 500.

Analyse radiocristallographique et détermination de la structure

L'épicorazine B, soluble dans le chloroforme, le dioxane, le méthanol, insoluble dans l'eau, cristallise sous forme de petits prismes légèrement ambrés par évaporation lente d'une solution contenant un mélange chloroforme-hexane (3:1). Les diagrammes de Bragg et de Weissenberg ont permis de déterminer le groupe de symétrie et les valeurs approchées des paramètres cristallins; celles-ci ont été précisées lors de l'étude sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4.

Les conditions de mesure et les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le Tableau 1.

La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd et séries de Fourier. Les facteurs de diffusion des atomes S, O, N, C ont été extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) tandis que pour l'hydrogène, les valeurs de Stewart, Davidson & Simpson (1965) ont été retenues.

Les calculs nécessaires à la résolution de la structure ont été effectués sur ordinateur IRIS 80. L'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, a été conduit de la façon suivante:

– Affinement avec agitation thermique isotrope sur les atomes S, O, N, C, $R = 0,131$.

– Affinement avec agitation thermique anisotrope sur ces mêmes atomes, $R = 0,09$.

– Localisation des atomes d'hydrogène et d'une molécule d'éthanol provenant du solvant de cristallisation,* par fonction différence de Cochran.

– Affinement avec agitation thermique anisotrope sur les atomes S, O, N, C.†

Les agitations thermiques des atomes C(80), C(81) et O(82) appartenant à la molécule d'éthanol ayant des valeurs relativement élevées, cela entraîne une imprécision sur la position de ces atomes ainsi que l'impossibilité de localiser les atomes d'hydrogène qui leur sont liés.

Résultats et discussion

Le Tableau 2 rassemble les coordonnées réduites des atomes S, O, N et C, les positions des atomes d'hydrogène sont indiquées dans le Tableau 3.‡ Les

* Compte-tenu de la nature du solvant de cristallisation: chloroforme-hexane (3:1) il semble surprenant *a priori* de trouver de l'éthanol. Il faut rappeler cependant que le chloroforme utilisé (RP Normapur Prolabo) est stabilisé avec 0,5% d'éthanol en poids.

† Les positions des atomes d'hydrogène étant bloquées ainsi que leurs coefficients d'agitation thermique isotrope B_i choisis égaux à 4 \AA^2 ; $R = 0,067$.

‡ Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34492: 27 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 2. *Coordonnées réduites des atomes S, O, N et C ($\times 10^4$)*

Molécule B ₁				Molécule B ₂					
	x	y	z	B_{eq} (Å ²)		x	y	z	B_{eq} (Å ²)
S(1)	-6635 (2)	16148 (0)	2236 (2)	4,2	S(51)	-0020 (2)	9841 (5)	2499 (2)	3,8
S(2)	-7505 (2)	17641 (5)	2644 (2)	4,3	S(52)	0273 (2)	9734 (5)	1335 (2)	4,2
C(3)	-5862 (7)	15540 (15)	3345 (7)	2,8	C(53)	-1187 (8)	10687 (16)	2048 (7)	2,7
N(4)	-5562 (5)	16986 (12)	3872 (5)	2,7	N(54)	-1174 (6)	12242 (14)	1597 (6)	2,8
C(5)	-6136 (7)	17880 (17)	4150 (7)	3,2	C(55)	-0978 (7)	12221 (18)	0848 (7)	2,9
C(6)	-7075 (7)	17105 (14)	3835 (7)	2,6	C(56)	-0827 (8)	10458 (15)	0590 (7)	3,3
N(7)	-7032 (6)	15299 (12)	3954 (6)	3,0	N(57)	-1540 (5)	9369 (12)	0659 (5)	3,4
C(8)	-6423 (7)	14456 (18)	3728 (6)	3,3	C(58)	-1751 (7)	9391 (15)	2048 (7)	3,7
O(9)	-6312 (5)	12908 (11)	3805 (5)	3,8	O(59)	-2317 (6)	8530 (12)	1551 (5)	4,2
O(10)	-5982 (5)	19200 (10)	4549 (5)	3,1	O(60)	-0945 (6)	13443 (11)	0415 (5)	4,3
C(11)	-5008 (7)	14742 (18)	3265 (8)	3,8	C(61)	-1543 (9)	11101 (17)	2788 (8)	3,4
C(12)	-4336 (7)	16154 (19)	3432 (7)	3,6	C(62)	-2077 (8)	12735 (17)	2446 (7)	3,3
C(13)	-4649 (7)	17550 (17)	3910 (7)	3,0	C(63)	-1506 (8)	13627 (17)	1979 (7)	3,0
C(14)	-4103 (9)	16707 (21)	2635 (9)	5,1	C(64)	-2259 (8)	13702 (19)	3167 (8)	3,8
C(15)	-3765 (10)	18349 (23)	2648 (10)	6,1	C(65)	-1782 (9)	15291 (18)	3434 (8)	4,3
C(16)	-4017 (9)	19554 (22)	3073 (9)	5,0	C(66)	-1109 (8)	15699 (16)	3162 (8)	4,7
C(17)	-4683 (8)	19310 (17)	3528 (8)	3,6	C(67)	-0735 (8)	14628 (19)	2609 (8)	4,1
O(18)	-4501 (5)	20547 (12)	4207 (6)	4,3	O(68)	-0293 (7)	15615 (13)	2158 (7)	5,7
O(19)	-4146 (9)	15706 (16)	2055 (7)	7,6	O(69)	-2788 (6)	13168 (13)	3509 (6)	4,9
C(20)	-7635 (6)	14748 (15)	4429 (6)	2,5	C(70)	-2011 (7)	8522 (17)	-0173 (7)	3,3
C(21)	-8325 (7)	16165 (16)	4206 (7)	3,1	C(71)	-1266 (8)	8573 (16)	-0591 (7)	3,4
C(22)	-7746 (8)	17697 (20)	4271 (9)	4,0	C(72)	-0845 (8)	10292 (17)	-0353 (7)	3,8
C(23)	-8912 (7)	16032 (19)	4767 (7)	3,5	C(73)	-1640 (8)	8130 (17)	-1543 (7)	4,0
C(24)	-9185 (7)	14358 (17)	4880 (8)	3,7	C(74)	-2333 (9)	6821 (19)	-1738 (8)	4,1
C(25)	-8841 (7)	13049 (15)	4606 (7)	3,2	C(75)	-2599 (9)	6179 (19)	-1107 (8)	4,2
C(26)	-8096 (7)	13127 (18)	4208 (7)	3,4	C(76)	-2312 (8)	6730 (18)	-0175 (8)	3,9
O(27)	-7547 (5)	11705 (10)	4548 (6)	4,1	O(77)	-3063 (6)	6552 (14)	0125 (6)	5,6
O(28)	-9180 (5)	17269 (13)	5059 (6)	5,1	O(78)	-1348 (6)	8699 (14)	-2093 (5)	5,7

Molécule d'éthanol				
	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
O(80)	-3232 (13)	12033 (35)	197 (13)	9,5
C(81)	-4259 (24)	12195 (111)	-40 (33)	12,3
C(82)	-4792 (37)	12512 (101)	689 (31)	11,4

Tableau 3. *Coordonnées réduites des atomes d'hydrogène ($\times 10^3$)*

Les atomes d'hydrogène n'ont pas été affinés.

Molécule B ₁			Molécule B ₂				
	x	y	z		x	y	z
H(110)	-479 (8)	1381 (18)	370 (8)	H(610)	-192 (8)	1021 (19)	292 (8)
H(111)	-513 (8)	1425 (18)	266 (8)	H(611)	-102 (8)	1134 (21)	336 (8)
H(120)	-376 (9)	1578 (21)	390 (8)	H(620)	-269 (8)	1242 (18)	199 (8)
H(130)	-423 (8)	1756 (18)	453 (8)	H(630)	-185 (8)	1442 (22)	150 (8)
H(150)	-332 (8)	1863 (19)	234 (8)	H(650)	-199 (9)	1609 (19)	381 (8)
H(160)	-374 (8)	2067 (19)	310 (8)	H(660)	-079 (8)	1677 (21)	338 (8)
H(170)	-531 (8)	1952 (18)	309 (8)	H(670)	-028 (8)	1382 (17)	299 (8)
H(180)	-510 (8)	2037 (17)	435 (8)	H(680)	-010 (8)	1490 (17)	185 (8)
H(200)	-726 (7)	1465 (18)	506 (7)	H(700)	-257 (8)	921 (19)	-045 (8)
H(210)	-874 (9)	1612 (19)	357 (8)	H(710)	-076 (7)	772 (20)	-030 (7)
H(220)	-742 (7)	1803 (18)	490 (7)	H(720)	-123 (7)	1113 (20)	-075 (7)
H(221)	-810 (8)	1870 (19)	396 (8)	H(721)	-022 (8)	1033 (18)	-039 (7)
H(240)	-965 (8)	1416 (20)	518 (9)	H(740)	-262 (8)	642 (18)	-235 (8)
H(250)	-907 (8)	1193 (19)	470 (8)	H(750)	-308 (8)	528 (19)	-127 (8)
H(260)	-838 (8)	1299 (18)	354 (8)	H(760)	-176 (9)	602 (18)	018 (8)
H(270)	-710 (8)	1173 (18)	424 (8)	H(770)	-285 (9)	686 (18)	085 (8)

Tableau 4. Angles interatomiques ($^{\circ}$)

Molécule B ₁		Molécule B ₂	
S(2)–S(1)–C(3)	97,5 (4)	S(52)–S(51)–C(53)	98,3 (5)
S(1)–S(2)–C(6)	98,3 (4)	S(51)–S(52)–C(56)	98,0 (4)
S(1)–C(3)–N(4)	109,8 (8)	S(51)–C(53)–N(54)	109,7 (9)
S(1)–C(3)–C(8)	105,4 (9)	S(51)–C(53)–C(58)	106,7 (9)
S(1)–C(3)–C(11)	109,6 (9)	S(51)–C(53)–C(61)	110,9 (9)
N(4)–C(3)–C(8)	110 (1)	N(54)–C(53)–C(58)	110,0 (9)
N(4)–C(3)–C(11)	106 (1)	N(54)–C(53)–C(61)	106 (1)
C(8)–C(3)–C(11)	116 (1)	C(58)–C(53)–C(61)	115 (1)
C(3)–N(4)–C(5)	121 (1)	C(53)–N(54)–C(55)	119 (1)
C(3)–N(4)–C(13)	113 (1)	C(53)–N(54)–C(63)	112 (1)
C(5)–N(4)–C(13)	125 (1)	C(55)–N(54)–C(63)	128 (1)
N(4)–C(5)–C(6)	110 (1)	N(54)–C(55)–C(56)	111 (1)
N(4)–C(5)–O(10)	127 (1)	N(54)–C(55)–O(60)	125 (1)
C(6)–C(5)–O(10)	122 (1)	C(56)–C(55)–O(60)	124 (1)
S(2)–C(6)–C(5)	103,1 (8)	S(52)–C(56)–C(55)	108,2 (9)
S(2)–C(6)–N(7)	110,5 (8)	S(52)–C(56)–N(57)	109,6 (8)
S(2)–C(6)–C(22)	109,8 (9)	S(52)–C(56)–C(72)	109,2 (9)
C(5)–C(6)–N(7)	111 (1)	C(55)–C(56)–N(57)	110 (1)
C(5)–C(6)–C(22)	117 (1)	C(55)–C(56)–C(72)	114 (1)
N(7)–C(6)–C(22)	105 (1)	N(57)–C(56)–C(72)	105 (1)
C(6)–N(7)–C(8)	119 (1)	C(56)–N(57)–C(58)	119 (1)
C(6)–N(7)–C(20)	111,0 (9)	C(56)–N(57)–C(70)	112 (1)
C(8)–N(7)–C(20)	130 (1)	C(58)–N(57)–C(70)	129 (1)
C(3)–C(8)–N(7)	113 (1)	C(53)–C(58)–N(57)	111 (1)
C(3)–C(8)–O(9)	122 (1)	C(53)–C(58)–O(59)	122 (1)
N(7)–C(8)–O(9)	125 (1)	N(57)–C(58)–O(59)	126 (1)
C(3)–C(11)–C(12)	104 (1)	C(53)–C(61)–C(62)	102 (1)
C(11)–C(12)–C(13)	109 (1)	C(61)–C(62)–C(63)	104 (1)
C(11)–C(12)–C(14)	115 (1)	C(61)–C(62)–C(64)	112 (1)
C(13)–C(12)–C(14)	115 (1)	C(63)–C(62)–C(64)	116 (1)
N(4)–C(13)–C(12)	103 (1)	N(54)–C(63)–C(62)	102 (1)
N(4)–C(13)–C(17)	111 (1)	N(54)–C(63)–C(67)	112 (1)
C(12)–C(13)–C(17)	116 (1)	C(62)–C(63)–C(67)	112 (1)
C(12)–C(14)–C(15)	117 (1)	C(62)–C(64)–C(65)	118 (1)
C(12)–C(14)–O(19)	119 (1)	C(62)–C(64)–O(69)	120 (1)
C(15)–C(14)–O(19)	123 (2)	C(65)–C(64)–O(69)	122 (1)
C(14)–C(15)–C(16)	121 (2)	C(64)–C(65)–C(66)	120 (1)
C(15)–C(16)–C(17)	123 (2)	C(65)–C(66)–C(67)	125 (1)
C(13)–C(17)–C(16)	113 (1)	C(63)–C(67)–C(66)	109 (1)
C(13)–C(17)–O(18)	111 (1)	C(63)–C(67)–O(68)	112 (1)
C(16)–C(17)–O(18)	107 (1)	C(66)–C(67)–O(68)	110 (1)
N(7)–C(20)–C(21)	100,2 (9)	N(57)–C(70)–C(71)	100 (1)
N(7)–C(20)–C(26)	119 (1)	N(57)–C(70)–C(76)	120 (1)
C(21)–C(20)–C(26)	111 (1)	C(71)–C(70)–C(76)	108 (1)
C(20)–C(21)–C(22)	103 (1)	C(70)–C(71)–C(73)	111 (1)
C(20)–C(21)–C(23)	109 (1)	C(72)–C(71)–C(73)	118 (1)
C(22)–C(21)–C(23)	119 (1)	C(56)–C(72)–C(71)	101 (1)
C(6)–C(22)–C(21)	102 (1)	C(71)–C(73)–C(74)	114 (1)
C(21)–C(23)–C(24)	114 (1)	C(71)–C(73)–O(78)	123 (1)
C(21)–C(23)–O(28)	122 (1)	C(74)–C(73)–O(78)	123 (1)
C(23)–C(24)–C(25)	122 (1)	C(73)–C(74)–C(75)	121 (1)
C(24)–C(25)–C(26)	125 (1)	C(74)–C(75)–C(76)	127 (1)
C(20)–C(26)–C(25)	109 (1)	C(70)–C(76)–C(75)	106 (1)
C(20)–C(26)–O(27)	116 (1)	C(70)–C(76)–O(77)	113 (1)
C(25)–C(26)–O(27)	105 (1)	C(75)–C(76)–O(77)	108 (1)

distances interatomiques sont mentionnées sur la Fig. 2(a) et (b); elles sont comparées avec les résultats trouvés pour l'épicorazine A (Fig. 2c). Les angles interatomiques sont rassemblés dans le Tableau 4. Ces résultats appellent les remarques suivantes:

– Il existe deux molécules indépendantes B₁ et B₂ par maille.

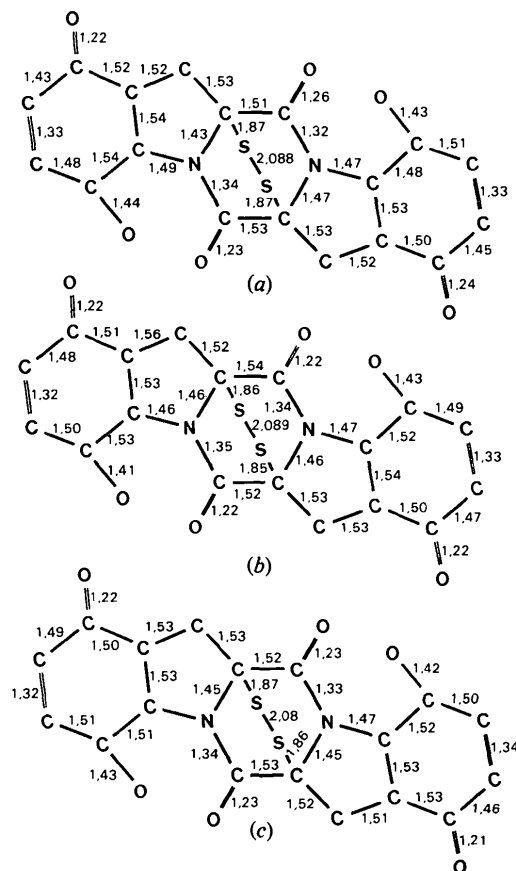


Fig. 2. Distances interatomiques (Å). Les écarts types moyens sur les longueurs de liaisons sont de 0,02 Å sauf pour les distances faisant intervenir le soufre où $\sigma = 0,01$ Å. Pour (c), les écarts types moyens sont de 0,01 Å. (a) Molécule d'épicorazine B₁, (b) molécule d'épicorazine B₂, (c) molécule d'épicorazine A.

– Les deux molécules B₁ et B₂ sont isomères de la molécule d'épicorazine A (ceci avait été prévu lors de l'interprétation des spectres IR, masse et RMN). La différence porte sur la jonction des cycles. Alors que la molécule d'épicorazine A possédait une symétrie d'ordre 2 presque parfaite (l'axe binaire étant perpendiculaire à la liaison S–S), la symétrie d'ordre 2 disparaît dans les molécules d'épicorazine B (Fig. 3).

– La longueur des ponts disulfures S(1)–S(2) = 2,088 (5) Å et S(51)–S(52) = 2,089 (5) Å est comparable à celle trouvée dans l'épicorazine A: S(1)–S(2) = 2,083 (1) Å et à la valeur moyenne trouvée par Leigh & Taylor (1976) dans d'autres épipolythiodioxopiperazines.

– La valeur de l'angle dièdre impliquant la liaison S–S avec les deux atomes de carbone contigus est légèrement différente d'une molécule à l'autre:

$$\begin{aligned} C(3)–S(1)–S(2)–C(6) &= -9,5 (1,2)^{\circ} \text{ dans } B_1 \\ C(53)–S(51)–S(52)–C(56) &= +2,0 (1,2)^{\circ} \text{ dans } B_2 \\ C(3)–S(1)–S(2)–C(6) &= -13,5 (1,0)^{\circ} \text{ dans } A. \end{aligned}$$

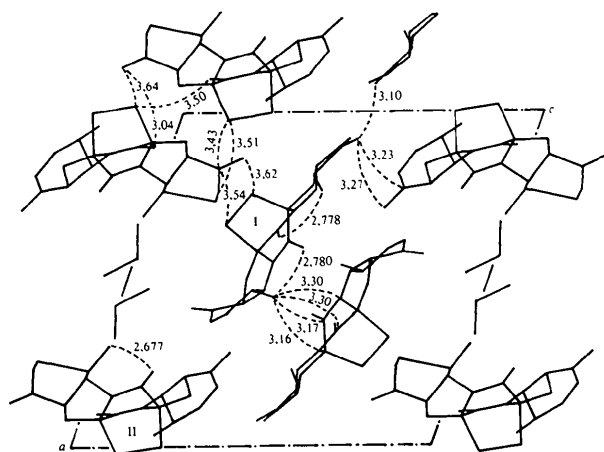


Fig. 3. Visualisation des différents contacts sur une projection (010); les atomes d'hydrogène ont été omis.

Ceci montre que dans cette série de composés, les atomes de soufre ne subissent pas toujours les mêmes contraintes d'une molécule à l'autre: dans A et B₁ les atomes de soufre ont une configuration en hélice gauche tandis que dans B₂ le pas de l'hélice est presque nul.

— Comme dans l'épicorazine A, et ce pour les deux molécules B₁ et B₂, le carbonyle n'est pas conjugué avec la double liaison située en α (voir les longueurs des liaisons impliquées Fig. 2).

— Afin de préciser la configuration moléculaire *cis* ou *trans* au niveau des liaisons des cycles, les angles dièdres suivants ont été calculés:

$$\begin{aligned} \text{H}(120)\text{—C}(12)\text{—C}(13)\text{—H}(130) &= +5 (2)^\circ \\ \text{H}(200)\text{—C}(20)\text{—C}(21)\text{—H}(210) &= -173 (2)^\circ \text{ pour } B_1 \\ \text{H}(620)\text{—C}(62)\text{—C}(63)\text{—H}(630) &= -39 (2)^\circ \\ \text{H}(700)\text{—C}(70)\text{—C}(71)\text{—H}(710) &= -173 (2)^\circ \text{ pour } B_2 \\ \text{H}(120)\text{—C}(12)\text{—C}(13)\text{—H}(130) &= +158 (2)^\circ \\ \text{H}(200)\text{—C}(20)\text{—C}(21)\text{—H}(210) &= -167 (2)^\circ \text{ pour } A. \end{aligned}$$

Ces valeurs montrent que, aussi bien dans B₁ que dans B₂, la jonction C(20)—C(21) [ou C(70)—C(71)] est *trans* comme dans A.

Par contre, la jonction C(12)—C(13) [ou C(62)—C(63)] est *cis* dans B₁ et B₂, alors qu'elle était *trans* dans A. Ceci montre bien que la symétrie d'ordre 2 qui existait dans A a disparu dans B₁ et B₂.

— La rigidité des molécules est confortée par l'existence de chélates: deux d'entre eux affectent la molécule B₁:

$$\begin{aligned} \text{O}(9)\cdots\text{O}(27) &= 2,778 \text{ \AA} & \text{O}(9)\cdots\text{H}(270) &= 1,87 (5) \text{ \AA} \\ \text{O}(9)\cdots\text{H}(270)\text{—O}(27) &= 150 (2)^\circ & \text{O}(9)\cdots\text{H}(270)\text{—O}(27) &= 150 (2)^\circ \\ \text{O}(10)\cdots\text{O}(18) &= 2,780 \text{ \AA} & \text{O}(10)\cdots\text{H}(180) &= 1,79 (3) \text{ \AA} \\ \text{O}(10)\cdots\text{H}(180)\text{—O}(18) &= 156 (2)^\circ & \text{O}(10)\cdots\text{H}(180)\text{—O}(18) &= 156 (2)^\circ, \end{aligned}$$

Tableau 5. Principaux contacts de van der Waals (Å)

Code de symétrie			
(i)	x, y, z	(iv)	$\bar{x} - 2, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + 1$
(ii)	$x, y + 1, z$	(v)	$\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$
(iii)	$\bar{x} - 1, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + 1$	(vi)	$\bar{x} - 1, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$
O(10 ^I)—O(9 ^{II})	3,20 (1)	O(28 ^I)—C(64 ^{III})	3,23 (2)
O(10 ^I)—O(27 ^{II})	3,18 (1)	O(28 ^I)—O(69 ^{III})	3,27 (2)
C(22 ^I)—O(27 ^{II})	3,27 (2)	O(28 ^I)—C(24 ^{IV})	3,10 (2)
O(18 ^I)—N(4 ^{III})	3,30 (1)	O(60 ^I)—C(72 ^V)	3,22 (2)
O(18 ^I)—C(5 ^{III})	3,14 (2)	O(68 ^I)—O(78 ^V)	3,04 (2)
O(18 ^I)—N(7 ^{III})	3,16 (1)	C(26 ^I)—O(78 ^{VI})	3,28 (2)
O(18 ^I)—C(8 ^{III})	3,30 (2)		
O(68 ^I)—S(51 ^{II})	3,46 (1)	O(60 ^I)—S(52 ^V)	3,50 (1)
S(52 ^I)—C(73 ^V)	3,43 (1)	S(1 ^I)—C(73 ^{VI})	3,54 (1)
S(52 ^I)—C(74 ^V)	3,51 (2)	S(2 ^I)—O(78 ^{VI})	3,62 (1)
S(52 ^I)—O(78 ^V)	3,64 (1)		

alors qu'un seul affecte la molécule B₂:

$$\begin{aligned} \text{O}(59)\cdots\text{O}(77) &= 2,677 \text{ \AA} & \text{O}(59)\cdots\text{O}(770) &= 1,78 (3) \text{ \AA} \\ \text{O}(59)\cdots\text{H}(770)\text{—O}(77) &= 137 (2)^\circ & \text{O}(59)\cdots\text{H}(770)\text{—O}(77) &= 137 (2)^\circ. \end{aligned}$$

La distance O(60)—O(68) = 3,197 Å est en effet nettement plus longue et O(68) n'est donc pas impliqué dans une liaison intramoléculaire O(60)···H(680) = 2,64 (3) Å, par contre, comme il sera vu plus loin, O(68) intervient dans une liaison hydrogène intermoléculaire.

Cohésion cristalline

La projection de la structure sur le plan (010) est donnée sur la Fig. 3.

La cohésion cristalline est assurée par une seule liaison hydrogène intermoléculaire O(68^I)···O(78^V) = 3,04 (2) Å dans laquelle est impliqué l'hydrogène H(680^I): O(78^V)···H(680^I) = 2,10 (3) Å, O(68^I)—H(680^I)···O(78^V) = 143,0 (7)° et par de très nombreux contacts de van der Waals (Tableau 5). Il est à noter que la liaison hydrogène O(68^I)···O(78^V) affecte deux molécules B₂($x, y, z; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$) et elle ne fait pas intervenir la molécule d'éthanol incluse. Par contre dans l'épicorazine A, apparaissaient deux liaisons hydrogène intermoléculaires, mais celles-ci reliaient deux molécules d'épicorazine à deux molécules d'eau. Dans le cas présent les contacts de van der Waals sont très étroits puisque six d'entre eux sont inférieurs ou égaux à 3,20 Å. Cependant alors que dans l'épicorazine A il y avait des contacts S···O égaux à 3,08 (1) et 3,20 (1) Å ici le plus court a pour valeur 3,46 (1) Å (Tableau 5).

Conclusion

La détermination de cette structure vient confirmer l'hypothèse avancée par Deffieux *et al.* (1978). Elle est

très proche de celle de l'épicorazine A: la différence ne porte que sur une isomérisation *cis-trans* et encore sur une moitié de molécule seulement. Ceci explique que ces métabolites ne puissent être séparés que par chromatographie sur couche mince.

Références

BAUTE, R., DEFFIEUX, G., BAUTE, M.-A., FILLEAU, M.-J. & NEVEU, A. (1976). *Tetrahedron Lett.* **44**, 3943–3944.

DEFFIEUX, G., BAUTE, R. & FILLEAU, M.-J. (1978). *J. Antibiot.* **31**, 1102–1105.

DEFFIEUX, G., GADRET, M., LEGER, J. M. & CARPY, A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1474–1478.

International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.

LEIGH, C. & TAYLOR, A. (1976). *Adv. Chem. Ser.* **149**, 228–275.

STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2363–2366

Conformational Studies of the Triphenylphosphazeny Side Chain in Cyclophosphazenes. II.* Crystal and Molecular Structure of 2,4,4,6,6,8,8-Heptachloro-2-triphenylphosphazenylicyclotetra(phosphazene), $N_4P_4Cl_7(NPPh_3)$

BY Y. SUDHAKARA BABU AND H. MANOHAR†

Department of Inorganic and Physical Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore-560012, India

(Received 29 March 1979; accepted 29 June 1979)

Abstract

$C_{18}H_{15}Cl_7N_5P_5$ crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $a = 8.987$ (2), $b = 9.795$ (3), $c = 16.459$ (5) Å, $\alpha = 100.77$ (2), $\beta = 91.13$ (2), $\gamma = 101.04$ (2)°, $Z = 2$. The structure was refined to $R = 0.043$ for 3301 counter reflections. The cyclophosphazene ring exhibits a hybrid crown–saddle conformation. The exocyclic $NPPh_3$ group exhibits a type III conformation. This is the first example of a type III conformation for an $NPPh_3$ group in cyclophosphazenes.

Introduction

Basicity studies of cyclophosphazenes with a triphenylphosphazeny substituent have shown two types of behaviour, which have been related to endocyclic and exocyclic protonation (Biddlestone, Nabi & Shaw, 1975). The significance of these conformations, designated as type I and type II respectively, has been discussed (Shaw, 1975, 1976). Subsequently, a type III conformation, intermediate between types I and II, has been proposed for geminal groupings (Shaw, 1976). We have taken up the crystallographic studies of triphenylphosphazenylicyclophosphazenes to study the conformational aspects of the exocyclic $NPPh_3$ group. In

part I the structure of $N_3P_3Cl_5(NPPh_3)$ was presented and it was shown that the $NPPh_3$ group exhibits type I conformation. We now report the structure of $N_4P_4Cl_7(NPPh_3)$ which is the first cyclotetra(phosphazene) with a triphenylphosphazeny group to be investigated by X-ray crystallography. A preliminary communication has been published (Sudhakara Babu, Manohar, Cameron & Shaw, 1978).

Experimental

Crystal data

$N_4P_4Cl_7(NPPh_3)$, triclinic, $a = 8.987$ (2), $b = 9.795$ (3), $c = 16.459$ (5) Å, $\alpha = 100.77$ (2), $\beta = 91.13$ (2), $\gamma = 101.04$ (2)°, $V = 1395$ Å³, $Z = 2$, $D_c = 1.67$ Mg m⁻³, $M_r = 704.35$, m.p. 359.5 K, space group $P\bar{1}$, $\mu(Mo K\alpha) = 1.010$ mm⁻¹.

The title compound is obtained from the reaction of $N_4P_4Cl_8$ with two mole equivalents of triphenylphosphazene. Crystals were grown from light petroleum (Biddlestone & Shaw, 1973). A crystal 0.5 × 0.3 × 0.3 mm was used for data collection on a CAD-4 diffractometer by the ω - 2θ scan technique (scan width ~1°) with monochromated Mo $K\alpha$ radiation. Three control reflections were measured every 50 reflections. The fluctuation in their intensities was below 3%. Of the 4119 reflections measured up to $2\theta = 45^\circ$, 3301 were found to be above the threshold [$I > 3\sigma(I)$].

Intensities were corrected for Lorentz and polarization effects, but not for absorption. The struc-

* Part I: Sudhakara Babu, Manohar & Cameron (1979).

† To whom correspondence should be addressed.