

## References

- BELLETTI, D., UGOZZOLI, F., CANTONI, A. & PASQUINELLI, G. (1979). *Gestione on Line di Diffratometro a Cristallo Singolo Siemens AED con Sistema General Automation Jumbo 220*. Centro di Studio per la Strutturistica Diffraattometrica del CNR, Parma. Internal Report I-79.
- BRISSE, F. & SYGUSCH, J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 480–486.
- FLIPPEN, J. L. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3262–3265.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- HAŠEK, J., JEČNÝ, J., LANGER, V., HUML, K. & SEDLACEK, P. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2698–2703.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- PALMER, A. & BRISSE, F. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, C243.
- PÉREZ, S. & BRISSE, F. (1975). *Can. J. Chem.* **53**, 3551–3556.
- PÉREZ, S. & BRISSE, F. (1976a). *Acta Cryst.* **B32**, 470–474.
- PÉREZ, S. & BRISSE, F. (1976b). *Acta Cryst.* **B32**, 1518–1521.
- PÉREZ, S. & BRISSE, F. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1673–1677.
- SHELDRIK, G. M. (1975). *SHELX*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- SUNDARARAJAN, P. R., LABRIE, P. & MARCHESSAULT, R. H. (1975). *Can. J. Chem.* **53**, 3557–3562.
- SUNDARARAJAN, P. R. & MARCHESSAULT, R. H. (1975). *Can. J. Chem.* **53**, 3563–3566.
- SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Supplement 1956–59. London: The Chemical Society.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 2075–2077

## Structure de la Di(thyminy-1)-1,8 Dioxa-3,6 Octane

PAR JEAN-PIERRE BIDEAU, CHRISTIAN COURSEILLE ET GEORGES BRAVIC

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline associé au CNRS, Université de Bordeaux I,  
33405 – Talence, France

(Reçu le 27 octobre 1981, accepté le 15 février 1982)

**Abstract.**  $C_{16}H_{22}N_4O_6$ , triclinic, space group  $P\bar{1}$ ,  $a = 12.356$  (1),  $b = 9.341$  (2),  $c = 8.524$  (2) Å,  $\alpha = 116.08$  (2),  $\beta = 96.10$  (1),  $\gamma = 92.58$  (1)°,  $V = 874$  Å<sup>3</sup>,  $D_c = 1.39$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 2$ . Final  $R = 0.041$  for 2704 observed reflections. The triethylenedioxy chain does not appreciably disturb the stacking capacity of the thymine groups.

**Introduction.** La préparation de la di(thyminy-1)-1,8 dioxa-3,6 octane a été réalisée dans le cadre d'une série de trois composés du type  $A-E_3-B$  où  $A$  et  $B$  représentent l'un des groupes thymine ou psoralène (furo[3,2-g]coumarine) et  $E_3$  une chaîne triéthylène-oxy. Cette série a été synthétisée en vue de l'étude dans le cristal des interactions s'établissant entre psoralène et thymine et de l'influence de la présence de la chaîne  $E_3$  sur ces interactions. C'est précisément afin de tester les contraintes induites par cette chaîne sur l'organisation des groupes thymine dans le cristal que l'étude radiocristallographique du présent composé a été entreprise.

Le cristal étudié a été obtenu par lente évaporation d'une solution dans l'acétate d'éthyle. Les intensités de diffraction de Bragg ont été mesurées sur un diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius à la température ambiante avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre mono-

chromatisée. Le cristal étudié, de forme prismatique, a des dimensions de  $0,2 \times 0,2 \times 0,2$  mm. Sur 3444 réflexions indépendantes, 2704 ont une intensité supérieure à  $3\sigma$  pour  $1^\circ < 2\theta < 110^\circ$ . Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation mais non de l'absorption ni de l'extinction.

La structure de départ a été déterminée par méthode directe à l'aide du programme *MULTAN* (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978). Les cartes de densité électronique ont permis de localiser les atomes non hydrogène. Les atomes d'hydrogène ont été situés géométriquement à l'exception de ceux des groupes méthyles qui ont été localisés par synthèses différence. L'affinement par moindres carrés des paramètres atomiques par la méthode des blocs diagonaux a conduit à la valeur final  $R = 0,041$  du facteur d'accord. Les valeurs des paramètres atomiques sont reportées dans le Tableau 1, le dessin de la molécule est donné dans la Fig. 1.\*

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des coordonnées atomiques des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36757: 24 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 facteurs de température équivalents*

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

|        | x           | y           | z           | $B_{eq}$<br>(Å <sup>2</sup> ) |
|--------|-------------|-------------|-------------|-------------------------------|
| N(11)  | 0,0649 (1)  | 0,1986 (2)  | 0,5513 (2)  | 2,6 (1)                       |
| C(21)  | -0,0069 (2) | 0,1947 (2)  | 0,4137 (3)  | 2,8 (1)                       |
| N(31)  | 0,0108 (1)  | 0,0826 (2)  | 0,2498 (2)  | 3,0 (1)                       |
| C(41)  | 0,0911 (2)  | -0,0210 (2) | 0,2112 (3)  | 2,9 (1)                       |
| C(51)  | 0,1590 (2)  | -0,0165 (2) | 0,3632 (3)  | 2,7 (1)                       |
| C(61)  | 0,1427 (2)  | 0,0926 (2)  | 0,5235 (3)  | 2,7 (1)                       |
| O(211) | -0,0791 (1) | 0,2826 (2)  | 0,4350 (2)  | 3,8 (1)                       |
| O(411) | 0,1011 (1)  | -0,1084 (2) | 0,0566 (2)  | 3,9 (1)                       |
| C(511) | 0,2447 (2)  | -0,1303 (3) | 0,3374 (3)  | 3,7 (1)                       |
| C(111) | 0,0574 (2)  | 0,3220 (3)  | 0,7308 (3)  | 2,9 (1)                       |
| C(121) | 0,1137 (2)  | 0,4820 (3)  | 0,7681 (3)  | 3,2 (1)                       |
| O(131) | 0,2276 (1)  | 0,4653 (2)  | 0,7634 (2)  | 3,4 (1)                       |
| C(141) | 0,2932 (2)  | 0,6139 (3)  | 0,8302 (3)  | 4,1 (1)                       |
| N(12)  | 0,3863 (1)  | 0,2158 (2)  | 0,3755 (2)  | 2,8 (1)                       |
| C(22)  | 0,4325 (2)  | 0,1243 (3)  | 0,2289 (3)  | 3,2 (1)                       |
| N(32)  | 0,3806 (2)  | 0,1140 (2)  | 0,0737 (2)  | 3,3 (1)                       |
| C(42)  | 0,2926 (2)  | 0,1934 (3)  | 0,0529 (3)  | 3,4 (1)                       |
| C(52)  | 0,2511 (2)  | 0,2938 (2)  | 0,2135 (3)  | 2,8 (1)                       |
| C(62)  | 0,2985 (2)  | 0,2986 (2)  | 0,3645 (3)  | 2,8 (1)                       |
| O(212) | 0,5127 (1)  | 0,0532 (2)  | 0,2343 (2)  | 4,7 (1)                       |
| O(412) | 0,2568 (2)  | 0,1766 (3)  | -0,0941 (2) | 5,9 (1)                       |
| C(512) | 0,1575 (2)  | 0,3875 (3)  | 0,2033 (3)  | 3,9 (1)                       |
| C(112) | 0,4373 (2)  | 0,2363 (3)  | 0,5497 (3)  | 3,5 (1)                       |
| C(122) | 0,5121 (2)  | 0,3895 (3)  | 0,6467 (3)  | 3,8 (1)                       |
| O(132) | 0,4553 (1)  | 0,5278 (2)  | 0,6918 (2)  | 3,8 (1)                       |
| C(142) | 0,4102 (2)  | 0,5824 (3)  | 0,8541 (3)  | 4,4 (1)                       |

**Discussion.** Les distances et angles de valence (Tableaux 2 et 3) montrent que les deux cycles thymine Thy (1) et Thy (2) sont très comparables entr'eux et aussi à ceux rencontrés dans des structures de molécules voisines en particulier la di(thyminyl-1)-1,3 propane,  $T-C_3-T$  (Frank & Paul, 1973) et la méthyl-1 thymine (Hoogsteen, 1963). Comme dans ces deux cas les enchaînements cycliques ne sont pas tout à fait plans mais alors que Thy (1) adopte une conformation bateau comme dans les cas précédents, Thy (2) par contre prend une conformation chaise (Tableau 4).

Tableau 2. *Distances interatomiques (Å)*

|               |           |               |           |
|---------------|-----------|---------------|-----------|
| N(11)-C(21)   | 1,379 (3) | N(12)-C(22)   | 1,369 (3) |
| N(11)-C(61)   | 1,374 (3) | N(12)-C(62)   | 1,379 (3) |
| N(11)-C(111)  | 1,472 (3) | N(12)-C(112)  | 1,476 (4) |
| C(21)-N(31)   | 1,377 (3) | C(22)-N(32)   | 1,369 (3) |
| C(21)-O(211)  | 1,213 (3) | C(22)-O(212)  | 1,225 (3) |
| N(31)-C(41)   | 1,380 (3) | N(32)-C(42)   | 1,382 (4) |
| C(41)-C(51)   | 1,450 (4) | C(42)-C(52)   | 1,442 (4) |
| C(41)-O(411)  | 1,231 (3) | C(42)-O(412)  | 1,222 (4) |
| C(51)-C(61)   | 1,341 (4) | C(52)-C(62)   | 1,337 (4) |
| C(51)-C(511)  | 1,498 (4) | C(52)-C(512)  | 1,499 (4) |
| C(111)-C(121) | 1,503 (4) | C(112)-C(122) | 1,505 (4) |
| C(121)-O(131) | 1,426 (3) | C(122)-O(132) | 1,418 (4) |
| O(131)-C(141) | 1,419 (4) | O(132)-C(142) | 1,433 (4) |
| C(141)-C(142) | 1,499 (4) |               |           |

Tableau 3. *Angles interatomiques (°)*

|                      |           |                      |           |
|----------------------|-----------|----------------------|-----------|
| C(21)-N(11)-C(61)    | 121,6 (2) | C(22)-N(12)-C(62)    | 121,0 (2) |
| C(21)-N(11)-C(111)   | 118,1 (2) | C(22)-N(12)-C(112)   | 119,1 (2) |
| C(61)-N(11)-C(111)   | 120,3 (2) | C(62)-N(12)-C(112)   | 119,6 (2) |
| N(11)-C(21)-N(31)    | 114,1 (2) | N(12)-C(22)-N(32)    | 115,0 (2) |
| N(11)-C(21)-O(211)   | 123,0 (2) | N(12)-C(22)-O(212)   | 122,9 (2) |
| N(31)-C(21)-O(211)   | 122,9 (2) | N(32)-C(22)-O(212)   | 122,0 (2) |
| C(21)-N(31)-C(41)    | 127,4 (2) | C(22)-N(32)-C(42)    | 126,9 (2) |
| N(31)-C(41)-C(51)    | 115,1 (2) | N(32)-C(42)-C(52)    | 115,2 (2) |
| N(31)-C(41)-O(411)   | 120,1 (2) | N(32)-C(42)-O(412)   | 119,7 (3) |
| C(51)-C(41)-O(411)   | 124,8 (2) | C(52)-C(42)-O(412)   | 125,1 (3) |
| C(41)-C(51)-C(61)    | 117,8 (2) | C(42)-C(52)-C(62)    | 118,1 (2) |
| C(41)-C(51)-C(511)   | 119,8 (2) | C(42)-C(52)-C(512)   | 118,6 (2) |
| C(61)-C(51)-C(511)   | 122,4 (2) | C(62)-C(52)-C(512)   | 123,3 (2) |
| N(11)-C(61)-C(51)    | 123,7 (2) | N(12)-C(62)-C(52)    | 123,6 (2) |
| N(11)-C(111)-C(121)  | 112,3 (2) | N(12)-C(112)-C(122)  | 112,0 (2) |
| C(111)-C(121)-O(131) | 107,6 (2) | C(112)-C(122)-O(132) | 112,7 (2) |
| C(121)-C(131)-C(141) | 113,3 (2) | C(122)-O(132)-C(142) | 115,8 (2) |
| O(131)-C(141)-C(142) | 107,6 (2) | C(141)-C(142)-O(132) | 111,3 (2) |

Tableau 4. *Ecarts (Å × 10<sup>3</sup>) aux plans moléculaires moyens des groupes thymine: (a) Thy(1); (b) Thy(2); (c) méthyl-1 thymine; (d) T-C<sub>3</sub>-T*

Ecart-type moyen: 0,003 Å.

|       | a    | b   | c   | d    |
|-------|------|-----|-----|------|
| N(1)  | -22  | -13 | -14 | -24  |
| C(2)  | 13   | 28  | 5   | 11   |
| N(3)  | 14   | -14 | 5   | 20   |
| C(4)  | -31  | -5  | -9  | -38  |
| C(5)  | 17   | 15  | 2   | 14   |
| C(6)  | 12   | -5  | 9   | 22   |
| O(2)  | 37   | 65  | -17 | 28   |
| O(4)  | -108 | -1  | -35 | -107 |
| C(51) | 52   | 60  | 28  | 24   |
| C(11) | -120 | 46  | 19  | -144 |

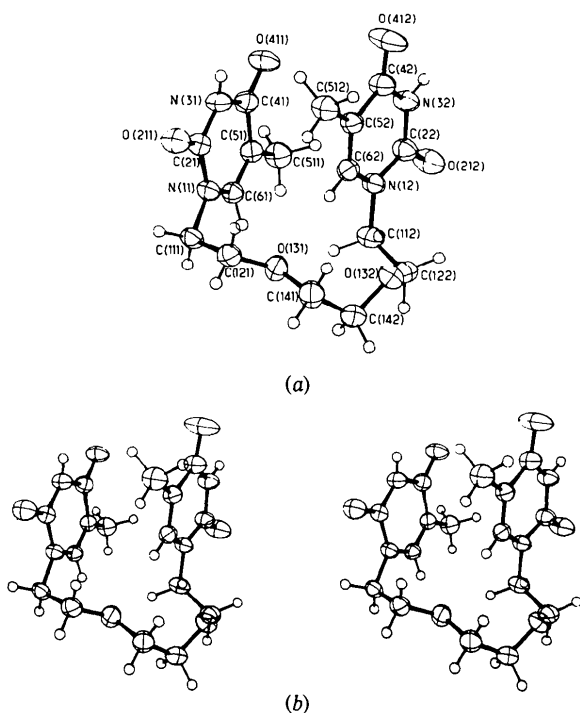


Fig. 1. La molécule. (a) Numérotation des atomes et (b) vue stéréo (programme ORTEP, Johnson, 1965).

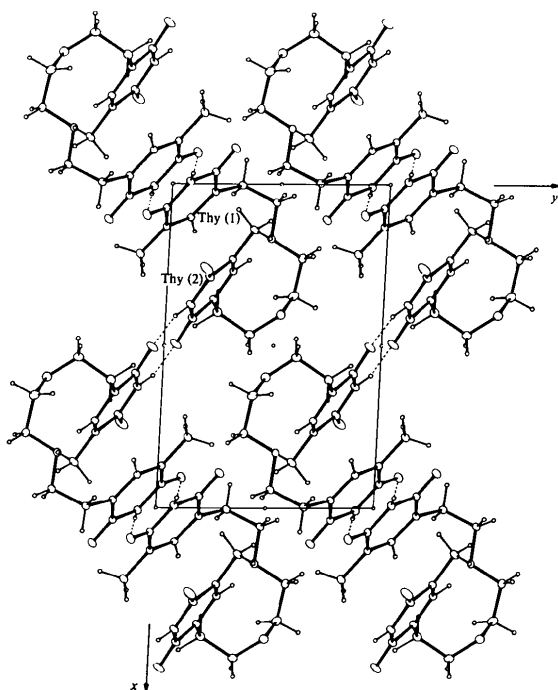


Fig. 2. Projection de la structure selon [001].

La chaîne oxyéthylénique  $E_3$  est repliée (Fig. 2) ce qui amène les groupes Thy (1) et Thy (2) fixés à ses extrémités en vis à vis. Ce comportement est à opposer à celui des chaînes alcanes de longueurs analogues ou même inférieures (Courseille, Bravic & Bideau, 1982);  $T-C_3-T$  est un cas particulier où le recouvrement est imposé par la chaîne en  $C_3$ .

Le rôle de la chaîne  $E_3$  dans l'organisation cristalline, en particulier celle des groupes Thy, peut être évalué à partir des caractéristiques structurales des composés similaires: (i) doubles ponts  $NH\cdots O$  centrosymétriques entre deux Thy; (ii) organisation des enchaînements ainsi formés en plans sensiblement parallèles distants de  $3,4 \pm 0,3 \text{ \AA}$  avec des degrés de superposition variables mais non nuls; (iii) contribution fréquente de l'oxygène carbonyle non engagé dans une liaison  $N-H\cdots O$  à des contacts  $C-H\cdots O$  intermoléculaires. Tous ces caractères essentiels se retrouvent dans la structure cristalline de  $T-E_3-T$ :

—Les doubles ponts  $NH\cdots O$  centrosymétriques s'établissent entre deux Thy (1) par le centre situé en 000 [ $d(NO) = 2,934 (3) \text{ \AA}$ ] et entre deux Thy (2) par celui situé en  $\frac{1}{2}00$  [ $d(NO) = 2,893 (3) \text{ \AA}$ ].

—Les groupes ainsi appariés forment des enchaînements plans sensiblement parallèles qui se superposent à des distances de 3,19 et 3,41  $\text{ \AA}$  (Fig. 3). On notera le

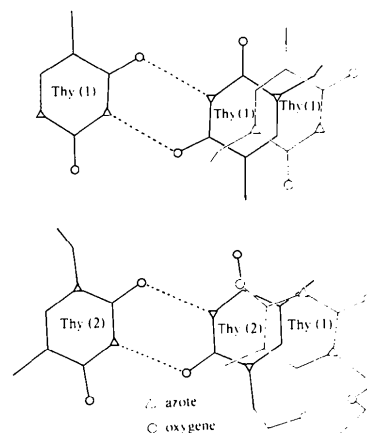


Fig. 3. Recouvrement des enchaînements pyrimidine.

recouvrement des Thy superposés. Cependant les doubles liaisons  $C=C$  des cycles pyrimidine ne les prédisposent pas spécialement à contracter sous irradiation UV des liaisons de cycloaddition comme c'est le cas dans  $T-C_3-T$ .

—Des contacts  $CH\cdots O$  particulièrement courts,  $d(HO) = 2,20 (3) \text{ \AA}$  s'établissent entre les atomes O(412) et H(610) de deux molécules voisines. Des contacts intramoléculeux du même type s'établissent au sein de la chaîne  $E_3$  favorisant son repliement.

En conséquence on peut estimer que la présence de la chaîne polyéthylèneoxy  $E_3$  ne perturbe pas l'organisation habituelle des groupes pyrimidine ce qui est précisément le but recherché. On peut donc espérer qu'il en est de même pour les structures du dipsoralène  $P-E_3-P$  et du composé mixte psoralène-thymine  $P-E_3-T$ .

Nous remercions les Drs A. Castellan et J. P. Desvergne pour la synthèse et leurs fructueuses discussions.

#### Références

- COURSEILLE, C., BRAVIC, G. & BIDEAU, J. P. (1982). *Acta Cryst.* A paraître.  
 FRANK, J. K. & PAUL, I. C. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* **95**(7), 2324–2332.  
 HOOGSTEEN, K. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 28–31.  
 JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERQ, J. P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN 78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.