

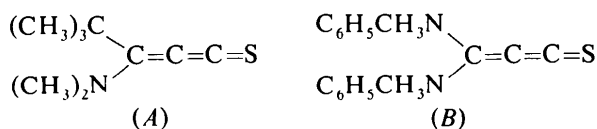
Tableau 3. Distances interatomiques (Å)

S(1)–C(2)	1,635 (2)	C(7)–C(8)	1,385 (2)
S(1)–S(1')	0,668 (1)	C(7)–C(12)	1,374 (2)
C(2)–C(3)	1,219 (3)	C(8)–C(9)	1,391 (2)
C(3)–C(4)	1,380 (3)	C(9)–C(10)	1,384 (2)
C(4)–N(5)	1,353 (1)	C(10)–C(11)	1,373 (2)
N(5)–C(6)	1,465 (2)	C(11)–C(12)	1,394 (2)
N(5)–C(7)	1,442 (2)		

Tableau 4. Angles de valence (°)

S(1)–C(2)–C(3)	168,2 (1)	N(5)–C(7)–C(12)	120,1 (1)
S(1)–C(2)–S(1')	23,6 (0)	C(8)–C(7)–C(12)	121,1 (1)
C(3)–C(4)–N(5)	120,6 (1)	C(7)–C(8)–C(9)	119,3 (1)
N(5)–C(4)–N(5')	118,9 (1)	C(8)–C(9)–C(10)	119,8 (2)
C(4)–N(5)–C(6)	120,2 (1)	C(9)–C(10)–C(11)	120,4 (2)
C(4)–N(5)–C(7)	122,1 (1)	C(10)–C(11)–C(12)	120,3 (2)
C(6)–N(5)–C(7)	115,9 (1)	C(7)–C(12)–C(11)	119,2 (1)
N(5)–C(7)–C(8)	118,7 (1)		

Il est remarquable que la chaîne cumulée n'est pas linéaire. L'angle C=C=S, qui est de 173° dans le composé *A*, présente, par rapport à 180°, un écart qui pouvait être imputé à la dissymétrie de substitution sur le cumulène. Mais, dans le cas présent (*B*) un tel argument tombe puisque la substitution est symétrique et qu'on observe néanmoins un angle de 168°. Il semble bien que la déviation par rapport à la linéarité soit à attribuer à l'influence des groupements aminés.



Acta Cryst. (1977). B33, 3873–3875

Bis(*N*-méthyl *N*-phényl-amino)-4,4 Phényl-1 Butatrièncarbonitrile-1

PAR M. VAN MEERSSCHE, G. GERMAIN ET J. P. DECLERCQ

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, 1 place Louis Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

ET H. G. VIEHE ET M. PARMENTIER

Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Louvain, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 23 juin 1977, accepté le 5 juillet 1977)

Abstract. C₂₅H₂₁N₃, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 11.965$ (4), $b = 9.533$ (3), $c = 9.744$ (3) Å, $\alpha = 106.73$ (2), $\beta = 108.58$ (2), $\gamma = 83.53$ (2)°, $Z = 2$. The structure was solved by direct methods and refined by least squares.

Par contre, l'angle C=C=C vaut 164° dans (*A*) et serait proche de 180° dans (*B*). Cette dernière valeur n'est sans doute pas réalisée strictement car un certain désordre, semblable à celui observé pour l'atome de soufre, n'est pas à exclure au niveau de C(2) et C(3). Ces derniers ne se situent pas sur des positions dédoublées mais présentent, suivant les directions perpendiculaires à l'axe binaire, des constantes d'agitation thermique importantes.

Le groupement phényle est plan et les angles de torsion qui décrivent la conformation moléculaire sont les suivants: C(3)–C(4)–N(5)–C(6) = +13°; C(3)–C(4)–N(5)–C(7) = –151°; C(4)–N(5)–C(7)–C(8) = +55°; C(4)–N(5)–C(6)–H(6A) = +143°.

La Fig. 2 indique la disposition des molécules dans la maille.

L'un de nous (JPD) remercie le Fonds National de la Recherche Scientifique pour le mandat dont il a bénéficié.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. National Research Council, Ottawa, Canada.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN 74, a System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- PARMENTIER, M., GALLOY, J., VAN MEERSSCHE, M. & VIEHE, H. G. (1975). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 53.

The final $R = 0.066$ for 2507 observed reflexions. The bond lengths in the linear cumulene chain are 1.22 Å for the central bond and 1.36 Å (mean) for the two other bonds.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$)

	x	y	z
C(1)	3064 (1)	6764 (2)	2418 (1)
C(2)	4106 (1)	6841 (2)	3527 (2)
C(3)	5027 (1)	6910 (2)	4550 (2)
C(4)	6066 (1)	7002 (2)	5689 (1)
N(5)	7090 (1)	6475 (1)	5374 (1)
N(6)	6082 (1)	7581 (1)	7138 (1)
N(7)	3083 (1)	5882 (2)	-314 (2)
C(8)	1920 (1)	7073 (2)	2733 (2)
C(9)	1879 (1)	7770 (2)	4180 (2)
C(10)	814 (2)	8059 (2)	4492 (2)
C(11)	-229 (2)	7649 (2)	3357 (2)
C(12)	-199 (1)	6961 (2)	1921 (2)
C(13)	866 (1)	6678 (2)	1603 (2)
C(14)	3085 (1)	6286 (2)	913 (2)
C(15)	8195 (1)	7133 (2)	6285 (2)
C(16)	9185 (1)	6228 (2)	6636 (2)
C(17)	10238 (1)	6865 (2)	7572 (2)
C(18)	10306 (1)	8362 (2)	8156 (2)
C(19)	9336 (2)	9253 (2)	7769 (2)
C(20)	8279 (1)	8636 (2)	6811 (2)
C(21)	5132 (1)	8524 (2)	7467 (1)
C(22)	4457 (1)	8149 (2)	8212 (2)
C(23)	3537 (2)	9070 (2)	8515 (2)
C(24)	3292 (2)	10318 (2)	8058 (2)
C(25)	3969 (2)	10719 (2)	7316 (2)
C(26)	4906 (1)	9815 (2)	7031 (2)
C(27)	6963 (1)	7133 (2)	8390 (2)
C(28)	7035 (2)	5416 (2)	3920 (2)
H(9)	2595 (17)	8129 (21)	4987 (21)
H(10)	816 (17)	8580 (21)	5580 (21)
H(11)	-1033 (17)	7793 (21)	3662 (21)
H(12)	-883 (17)	6519 (21)	1032 (22)
H(13)	856 (17)	6183 (21)	622 (21)
H(16)	9070 (17)	5021 (21)	6186 (21)
H(17)	10891 (17)	6139 (21)	7780 (22)
H(18)	10995 (17)	8788 (21)	8827 (22)
H(19)	9408 (17)	10313 (21)	8152 (22)
H(20)	7529 (17)	9286 (21)	6531 (21)
H(22)	4651 (17)	7194 (21)	8528 (22)
H(23)	3039 (17)	8464 (21)	8961 (22)
H(24)	2697 (16)	11034 (21)	8387 (21)
H(25)	3858 (16)	11737 (21)	7033 (21)
H(26)	5430 (17)	10142 (21)	6516 (22)
H(27)	7354 (17)	6184 (21)	7989 (21)
H(272)	6561 (17)	6970 (21)	9004 (21)
H(273)	7609 (17)	8034 (21)	9048 (21)
H(281)	7011 (17)	4397 (21)	3978 (21)
H(282)	6502 (17)	5565 (21)	3069 (21)

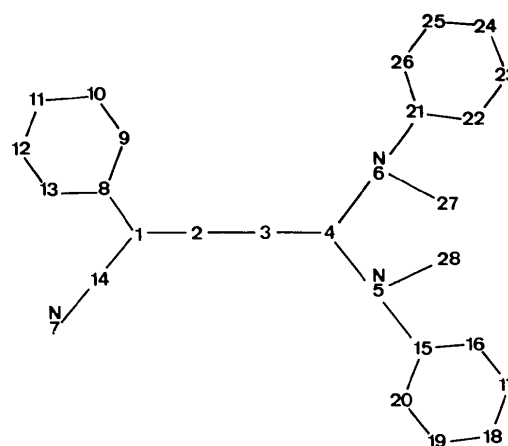


Fig. 1. Numérotation des atomes.

une valeur de $2\theta_{\max}$ égale à 120° . 2972 réflexions indépendantes ont ainsi été mesurées; 2507 d'entre elles ont été considérées comme observées, leur intensité étant égale ou supérieure à 2,5 fois l'écart-type de la mesure d'intensité.

La structure a été résolue par méthodes directes, en appliquant la chaîne de programmes *MULTAN* 74 (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974). Un affinement anisotropique a ensuite été mené dans l'approximation des blocs diagonaux. Enfin, une série de Fourier-différence a permis de localiser 20 des 21 atomes d'hydrogène de la molécule. Seuls les paramètres de position de ces hydrogènes ont été affinés. La valeur finale de l'indice *R* conventionnel est de 0,066 pour l'ensemble des réflexions observées.* Le Tableau 1 donne les coordonnées atomiques finales. La numérotation des atomes est celle indiquée à la Fig. 1. Les atomes d'hydrogène portent un numéro qui rappelle celui du carbone auquel ils sont liés.

Discussion. Les Tableaux 2 et 3 donnent les longueurs de liaison et les angles de valence. Les deux longueurs mesurées dans la chaîne cumulée, 1,22 Å pour la liaison centrale et 1,36 Å en moyenne pour les deux autres, sont très comparables à ce que nous avons observé dans deux dérivés du thia-1 butatriène, à savoir 1,23 et 1,22 Å pour la liaison centrale et 1,38 Å (deux fois) pour l'autre liaison C=C de la chaîne. Ces valeurs sont, par contre, assez différentes de ce que Stoicheff (1957) propose pour le butatriène (1,28 et 1,31 Å).

Contrairement aux chaînes thiabutatriène étudiées, la chaîne de notre butatriène est linéaire.

Introduction. Peu de renseignements existent sur la géométrie des cumulènes en général et du butatriène en particulier. C'est ce qui nous a incité à déterminer la structure rapportée ici et à la comparer à des analyses semblables que nous avons faites récemment sur des dérivés du thia-1 butatriène (Parmentier, Galloy, Van Meerssche & Viehe, 1975; Van Meerssche, Germain, Declercq, Viehe & Parmentier, 1977).

Le spectre de diffraction a été mesuré sur un diffractomètre à quatre cercles Picker, commandé par cartes perforées. La source de rayonnement était Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,5418$ Å, filtrée au Ni. Les intensités des réflexions ont été mesurées en balayage $\omega-2\theta$, jusqu'à

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32896: 19 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

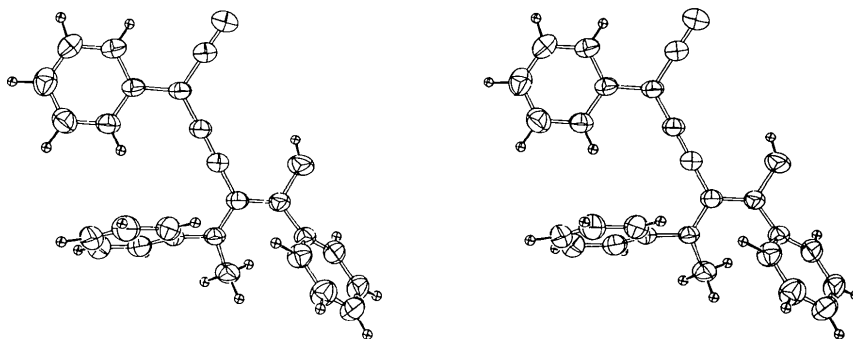


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la molécule.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

C(1)–C(2)	1,358 (2)	C(21)–C(26)	1,387 (2)
C(1)–C(8)	1,476 (2)	C(22)–C(23)	1,383 (3)
C(1)–C(14)	1,413 (2)	C(23)–C(24)	1,357 (3)
C(2)–C(3)	1,221 (2)	C(24)–C(25)	1,388 (3)
C(3)–C(4)	1,370 (2)	C(25)–C(26)	1,386 (3)
C(4)–N(5)	1,364 (2)	C(9)–H(9)	0,98 (2)
C(4)–N(6)	1,354 (2)	C(10)–H(10)	1,03 (2)
N(5)–C(15)	1,432 (2)	C(11)–H(11)	1,08 (2)
N(5)–C(28)	1,470 (2)	C(12)–H(12)	1,01 (2)
N(6)–C(21)	1,428 (2)	C(13)–H(13)	0,93 (2)
N(6)–C(27)	1,470 (2)	C(16)–H(16)	1,11 (2)
N(7)–C(14)	1,145 (2)	C(17)–H(17)	0,99 (2)
C(8)–C(9)	1,388 (2)	C(18)–H(18)	0,92 (2)
C(8)–C(13)	1,389 (2)	C(19)–H(19)	0,97 (2)
C(9)–C(10)	1,383 (3)	C(20)–H(20)	1,04 (2)
C(10)–C(11)	1,383 (3)	C(22)–H(22)	1,02 (2)
C(11)–C(12)	1,374 (3)	C(23)–H(23)	1,12 (2)
C(12)–C(13)	1,386 (2)	C(24)–H(24)	0,99 (2)
C(15)–C(16)	1,394 (2)	C(25)–H(25)	1,07 (2)
C(15)–C(20)	1,379 (2)	C(26)–H(26)	1,04 (2)
C(16)–C(17)	1,382 (2)	C(27)–H(271)	1,00 (2)
C(17)–C(18)	1,377 (3)	C(27)–H(272)	0,93 (2)
C(18)–C(19)	1,377 (3)	C(27)–H(273)	1,12 (2)
C(19)–C(20)	1,384 (2)	C(28)–H(281)	0,99 (2)
C(21)–C(22)	1,376 (2)	C(28)–H(282)	0,91 (2)

Les distances C(4)–N(5) et C(4)–N(6) (1,36 et 1,35 Å) marquent qu'une certaine délocalisation des électrons du cumulène doit se faire vers ces liaisons; ces valeurs sont identiques à celles mesurées dans les deux dérivés thia en question. Toutes les autres distances interatomiques sont classiques.

En bonne approximation, la chaîne C(1)–C(2)–C(3)–C(4) est dans un plan contenant les quatre atomes N(5), N(6), C(8) et C(14) qui lui sont liés. La conformation moléculaire, au niveau des substituants peut se voir sur la Fig. 2 et est précisée par les angles de torsion suivants: C(2)–C(1)–C(8)–C(9) = +15°; C(3)–C(4)–N(5)–C(15) = +148°; C(3)–C(4)–N(5)–C(28) = –19°; C(3)–C(4)–N(6)–C(21) = –21°; C(3)–C(4)–N(6)–C(27) = +151°; C(4)–N(5)–C(15)–C(16) = +139°; C(4)–N(6)–C(21)–C(22) = +119°. Les sommes des angles de valence

Tableau 3. Angles de valence (°)

C(2)–C(1)–C(8)	122,3 (1)	C(11)–C(12)–C(13)	120,5 (2)
C(2)–C(1)–C(14)	118,1 (1)	C(8)–C(13)–C(12)	120,5 (1)
C(8)–C(1)–C(14)	119,5 (1)	C(1)–C(14)–N(7)	178,6 (2)
C(1)–C(2)–C(3)	178,3 (2)	N(5)–C(15)–C(16)	118,8 (1)
C(2)–C(3)–C(4)	179,2 (2)	N(5)–C(15)–C(20)	120,6 (1)
C(3)–C(4)–N(5)	120,1 (1)	C(16)–C(15)–C(20)	120,6 (1)
C(3)–C(4)–N(6)	120,4 (1)	C(15)–C(16)–C(17)	118,7 (1)
N(5)–C(4)–N(6)	119,5 (1)	C(16)–C(17)–C(18)	120,6 (2)
C(4)–N(5)–C(15)	121,2 (1)	C(17)–C(18)–C(19)	120,5 (2)
C(4)–N(5)–C(28)	119,2 (1)	C(18)–C(19)–C(20)	119,6 (2)
C(15)–N(5)–C(28)	118,5 (1)	C(15)–C(20)–C(19)	119,9 (1)
C(4)–N(6)–C(21)	119,5 (1)	N(6)–C(21)–C(22)	120,0 (1)
C(4)–N(6)–C(27)	122,5 (1)	N(6)–C(21)–C(26)	119,1 (1)
C(21)–N(6)–C(27)	117,6 (1)	C(22)–C(21)–C(26)	120,9 (1)
C(1)–C(8)–C(9)	120,3 (1)	C(21)–C(22)–C(23)	119,3 (2)
C(1)–C(8)–C(13)	121,2 (1)	C(22)–C(23)–C(24)	120,1 (2)
C(9)–C(8)–C(13)	118,5 (1)	C(23)–C(24)–C(25)	121,3 (2)
C(8)–C(9)–C(10)	120,8 (2)	C(24)–C(25)–C(26)	119,0 (2)
C(9)–C(10)–C(11)	120,0 (2)	C(21)–C(26)–C(25)	119,4 (2)
C(10)–C(11)–C(12)	119,6 (2)		

autour de N(5) et N(6) valent respectivement 359 et 360°, indiquant des azotes largement sp^2 en accord avec la délocalisation évoquée plus haut.

L'un de nous (JPD) remercie le Fonds National de la Recherche Scientifique pour le mandat dont il a bénéficié.

Références

- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN 74, a System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- PARMENTIER, M., GALLOY, J., VAN MEERSSCHE, M. & VIEHE, H. G. (1975). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 53.
- STOICHEFF, B. P. (1957). *Can. J. Phys.* **35**, 837.
- VAN MEERSSCHE, M., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P., VIEHE, H. G. & PARMENTIER, M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3871–3873.