

## Cyano-2 Phényl-3 (Phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-4 Butène-2 Nitrile Orthorhombique

PAR NGUYEN-HUY-DUNG

Laboratoire de Chimie Minérale et Structurale, UER des Sciences Pharmaceutiques de Caen, 1 rue Vaubenard, 14 032 Caen CEDEX, France

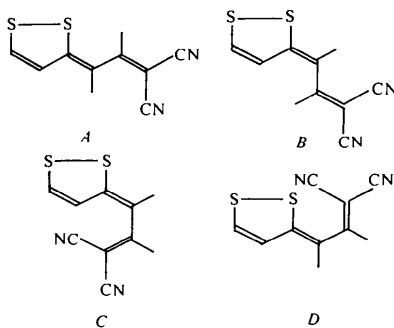
ET JEAN ETIENNE

Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris–Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75 270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 29 juin 1977, accepté le 14 septembre 1977)

**Abstract.**  $C_{20}H_{12}N_2S_2$ ,  $M_r = 344.12$ , orthorhombic, space group  $Pbca$ ,  $a = 39.314$  (8),  $b = 11.196$  (3),  $c = 7.668$  (8) Å,  $Z = 8$ ,  $D_m = 1.36$ ,  $D_x = 1.35$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 3.1$  cm $^{-1}$  [ $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$ ]. The structure was solved by the direct method and refined by least squares to a final  $R = 0.047$  for 2336 independent reflexions. The title compound can have four conformations, two *s-trans* and two *s-cis*; the solved structure corresponds to one of the *s-trans* conformations. A delocalization of the  $\pi$  electrons over the butenenitrile chain is observed.

**Introduction.** La synthèse de cyano-2 (dithiole-1,2 ylidène-3)-4 butène-2 nitriles a été décrite par Behringer & Falkenberg (1969) d'une part, Catel (1975) et Catel & Mollier (1976) d'autre part. Ces derniers ont mis en évidence la quasi-planéité du système cyano-2 (dithiole-1,2 ylidène-3)-4 butène-2 nitrile par l'étude des spectres ultraviolet et infrarouge, ce qui laisse prévoir quatre conformations possibles, *A*, *B*, *C* et *D*, parmi lesquelles les moments dipolaires et la RMN ont montré que les conformations *s-trans* *A* et *B* sont très prépondérantes.



En vue d'établir avec certitude la conformation de ce système, une étude structurale par diffraction de rayons X a été entreprise sur le cyano-2 phényl-3

(phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-4 butène-2 nitrile. Différents échantillons nous ont été fournis par J. M. Catel & Y. Mollier, de l'Université de Caen.

Des essais de cristallisation en présence de différents solvants ont permis de mettre en évidence trois formes cristallines: triclinique (benzène), monoclinique (acétonitrile-eau) et orthorhombique (acétonitrile ou mélange acétonitrile-eau).

L'étude structurale a été réalisée sur un monocristal de la variété orthorhombique (plaquette régulière  $260 \times 510 \times 800$   $\mu\text{m}$  de couleur rouge vif).

3309 réflexions indépendantes ont été enregistrées sur un diffractomètre CAD-4 Nonius à quatre cercles avec le rayonnement  $\text{Mo } K\alpha$  (monochromateur à lame de graphite) et un balayage en  $\omega-2\theta$  d'amplitude  $s(^{\circ}) = 0,75 + \text{tg } \theta$  ( $\theta \leq 26^{\circ}$ ). Ces intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation puis mises à l'échelle absolue.

La structure a été déterminée, d'une part, à l'aide des méthodes directes en utilisant les programmes *LSAM* (Germain & Woolfson, 1968) et *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970), et, d'autre part, par des synthèses de Fourier. Les coordonnées des deux atomes de soufre, des deux atomes d'azote et des 20 atomes de carbone ont été affinées par la méthode des moindres carrés, et à l'aide du programme de Busing, Martin & Levy (1962). La valeur de  $R$  obtenue est alors de 0,065. Différentes synthèses de Fourier des différences  $F_o - F_c$  ont permis de localiser les atomes d'hydrogène dont les positions ont été affinées avec un facteur d'agitation thermique isotrope fixé dans un premier temps à une valeur légèrement inférieure à celle de l'atome porteur. Ensuite, un affinement général portant sur les paramètres de position de tous les atomes (C, N, S et H) et sur les facteurs d'agitation thermique anisotrope (C, N et S) ou isotrope (de 10 atomes d'hydrogène sur 12) ont permis d'obtenir un facteur  $R = 0,047$ , à partir de 2336 réflexions répondant au critère  $I > 2\sigma(I)$ , où  $\sigma(I)$  représente

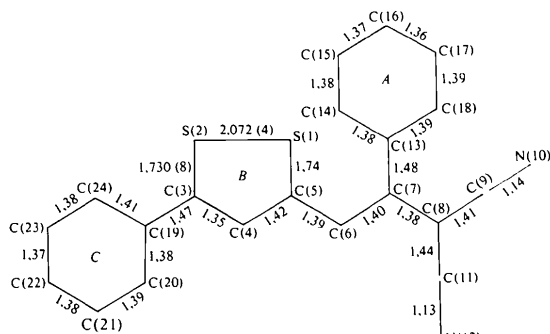


Fig. 1. Numérotation des atomes et longueurs des liaisons (Å).  $\bar{\sigma} = 0,01$  Å, sauf pour S(2)—S(1) et S(2)—C(3).

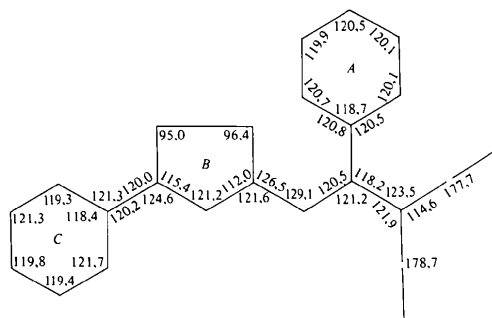


Fig. 2. Principaux angles valentiels (°).  $\bar{\sigma} = 0,9^\circ$ .

l'écart-type sur les intensités mesurées  $I$ . Le schéma de pondération  $w = 1/\sigma^2(F) = L_p \times I/[\sigma^2(I)]$  (où  $L_p$  désigne le facteur de Lorentz-polarisation) permet d'obtenir le facteur  $R$  pondéré  $R_w = 0,045$ \*. Les facteurs de diffusion utilisés correspondent à ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

**Discussion.** La Fig. 1 montre la numérotation des atomes et les principales distances interatomiques (les distances C—H variant de 0,84 à 1,10 Å), la Fig. 2 les principaux angles valentiels. Le Tableau 1 donne les paramètres atomiques et leurs écarts types. La Fig. 3 illustre la conformation moléculaire générale. La vue stéréoscopique parallèle à  $c$  (Fig. 4) décrit l'organisation cristalline.

La structure ainsi établie correspond à la conformation *A*.

Un fait important doit être souligné: les longueurs des liaisons C(5)—C(6) = 1,39 (1); C(6)—C(7) = 1,40 (1); C(7)—C(8) = 1,38 (1) Å ne diffèrent pas

\* 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 33042: 23 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.

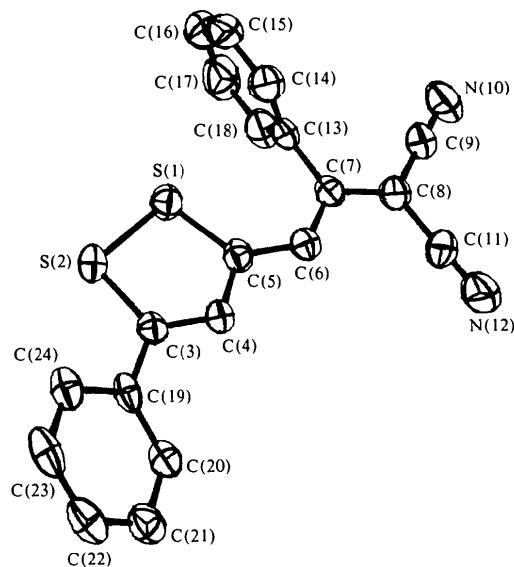


Fig. 3. Conformation de la molécule. Les dessins sont obtenus à l'aide du programme *ORTEP*, les ellipsoïdes d'agitation thermique étant à 50% de probabilité.

Tableau 1. Paramètres atomiques ( $\times 10^4$ ) avec déviations standard entre parenthèses

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
S(1)	1123,4 (3)	2659,0 (9)	296 (2)
S(2)	1448,8 (3)	1252,3 (9)	844 (1)
C(3)	1778 (1)	2148 (3)	1571 (4)
C(4)	1718 (1)	3335 (3)	1513 (5)
C(5)	1402 (1)	3794 (3)	902 (5)
C(6)	1339 (1)	5015 (3)	834 (5)
C(7)	1049 (1)	5618 (3)	217 (5)
C(8)	1044 (1)	6847 (3)	65 (6)
C(9)	754 (1)	7503 (4)	-456 (6)
N(10)	525 (1)	8066 (3)	-880 (6)
C(11)	1337 (1)	7566 (4)	467 (6)
N(12)	1565 (1)	8149 (3)	792 (6)
C(13)	740 (1)	4946 (3)	-286 (6)
C(14)	539 (1)	4399 (4)	963 (7)
C(15)	253 (1)	3760 (4)	488 (9)
C(16)	166 (1)	3660 (5)	-1236 (9)
C(17)	357 (1)	4203 (5)	-2489 (9)
C(18)	645 (1)	4854 (4)	-2028 (6)
C(19)	2095 (1)	1603 (3)	2195 (5)
C(20)	2398 (1)	2219 (3)	2074 (5)
C(21)	2698 (1)	1768 (4)	2769 (5)
C(22)	2694 (1)	678 (4)	3601 (5)
C(23)	2397 (1)	32 (4)	3687 (5)
C(24)	2097 (1)	467 (3)	2984 (4)
H(4)	1882 (10)	3919 (34)	1837 (49)
H(6)	1543 (10)	5427 (36)	1100 (54)
H(14)	601 (12)	4496 (40)	2157 (60)
H(15)	81 (13)	3432 (42)	1406 (64)
H(16)	-81 (11)	3157 (38)	-1499 (56)
H(17)	328 (15)	4156 (51)	-3630 (76)
H(18)	775 (12)	5316 (40)	-2900 (60)
H(20)	2382 (8)	2997 (32)	1465 (46)
H(21)	2947 (9)	2207 (33)	2754 (52)
H(22)	2909 (11)	389 (32)	4182 (53)
H(23)	2384 (9)	-701 (33)	4297 (49)
H(24)	1882 (9)	43 (32)	2981 (50)

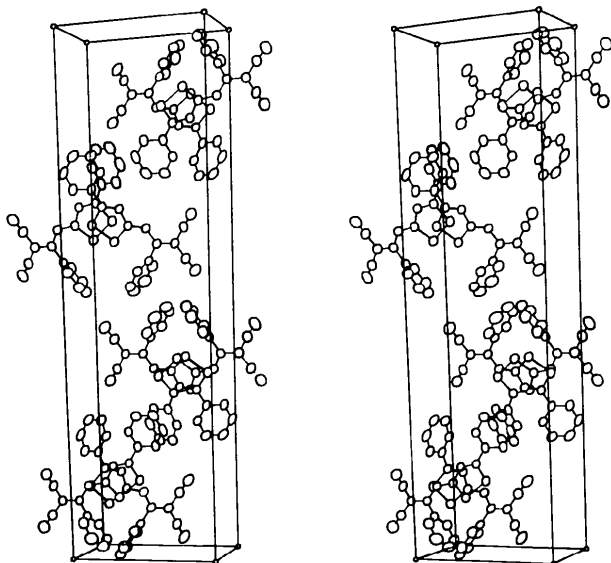


Fig. 4. Vue stéréoscopique de l'empilement moléculaire.

significativement compte-tenu de leurs écarts types. De plus, elles sont plus proches des distances de deux atomes de carbone  $sp^2$  que de celles de deux atomes de carbone  $sp^3$  admises habituellement. Ceci confère alors à la liaison C(6)–C(7) un caractère notable de double liaison et, en conséquence, la délocalisation des électrons  $\pi$  doit être générale dans tout le système cyano-2 butène-2 nitrile. Par ailleurs, les dimensions du groupement dicyanométhylène sont à rapprocher de celles observées plus particulièrement :

– d'une part avec le bis(dicyanométhylène)-1,4 cyclohexane (Iwasaki & Aihara, 1970) dans lequel les liaisons C=C, C–C et C≡N sont respectivement de 1,346; 1,436 et 1,134 Å;

– d'autre part, avec le complexe à transfert de charge entre le tétraméthyl-4,4',5,5'  $\Delta^{2,2'}$ -bis(dithiole-1,3) (TMTFF) et du tétracyano-7,7,8,8 *p*-quinodiméthane (TCNQ) où les distances homologues sont de 1,408; 1,423 et 1,139 Å (Phillips, Kistenmacher, Bloch, Ferraris & Cowan, 1977).

On peut également noter que dans le cycle dithiole-1,2, il n'y a pas de différence significative entre les longueurs de liaisons S(1)–C(5) et S(2)–C(3), en accord avec ce qui a été observé dans la (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 cyclohexanone (Pinel, Mollier, Llaguno & Paul, 1971), alors que dans le méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3 (Kehl & Jeffrey, 1958) ces distances sont de 1,72 et 1,67 Å. Par contre les distances C(3)–C(4) = 1,35 et C(4)–C(5) = 1,42 Å diffèrent significativement. On ne peut donc envisager la délocalisation d'électrons  $\pi$  sur l'ensemble des sites C(4) et C(5).

Le Tableau 2 donne les équations des plans moyens de l'enchaînement atomique (que nous désignerons par D):

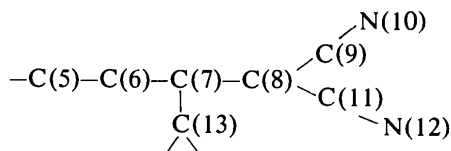


Tableau 2. Equations des différents plans moyens (pondérés à partir des écarts types sur les positions atomiques) et distances des atomes à ces plans

$$\text{Plans moyens: } lX + mY + nZ = p.$$

(a) Paramètres rapportés à un système de coordonnées cartésiennes en Å

	<i>l</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>p</i>	Plan
Cycle A	0,5544	-0,8282	-0,0827	-2,9582	$P_1$
Cycle B	0,3594	0,0420	-0,9323	1,5014	$P_2$
Cycle C	0,2084	-0,4395	-0,8737	-0,5245	$P_3$
Enchaînement D	0,3057	-0,0610	-0,9502	0,7314	

(b) Distances des atomes aux plans moyens

Cycle A		Cycle B		Cycle C	
C(13)	0,006	S(1)	-0,001	C(19)	-0,019
C(14)	-0,002	S(2)	0,002	C(20)	0,008
C(15)	-0,006	C(3)	-0,011	C(21)	0,010
C(16)	0,009	C(4)	0,000	C(22)	-0,015
C(17)	-0,001	C(5)	0,013	C(23)	0,002
C(18)	-0,006			C(24)	0,012
Enchaînement D					
C(5)	0,037	C(8)	0,009	C(11)	0,018
C(6)	-0,072	C(9)	-0,005	N(12)	0,015
C(7)	-0,012	N(10)	-0,010	C(13)	0,029

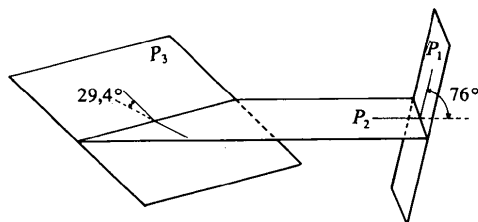


Fig. 5. Position relative des différents plans moyens  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ .

et des cycles  $A$ ,  $B$  et  $C$  ainsi que les distances des atomes à ces plans. Les trois cycles  $A$ ,  $B$  et  $C$  peuvent être considérés comme plans (respectivement  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ ), par contre l'enchaînement précédent s'écarte légèrement de la planéité, ce qui pourrait s'expliquer par les substitutions sur les atomes de carbone C(5) et C(7). Les différents plans moyens  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  (Fig. 5) calculés précédemment permettent d'évaluer les angles dièdres entre les cycles:  $29,4^\circ$  entre  $B$  et  $C$  [en accord avec la valeur déterminée par Horwik & Kjøgh (1965) dans l'ion phényl-3 dithiole-1,2 ylium];  $76^\circ$  entre  $A$  et  $B$ , valeur prévisible compte-tenu de l'encombrement stérique de l'atome S(1).

Les distances intermoléculaires les plus courtes sont  $S(1)-S(1') = 3,85 \text{ \AA}$  et  $S(1)-S(2') = 3,84 \text{ \AA}$ , l'indice prime étant affecté à la molécule homologue se déduisant par le plan de glissement  $c$ . Ces valeurs sont proches de la somme des rayons de van der Waals.

Notre étude a permis d'établir la conformation du cyano-2 phényl-3 (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-4 butène-2 nitrile, en désaccord avec le modèle proposé par Behringer & Falkenberg (1969), et en accord avec

l'un des deux modèles retenus par Catel (1975) et Catel & Mollier (1976).

Nos remerciements vont à J. M. Catel et Y. Mollier pour les discussions fructueuses et l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail, ainsi qu'à N. Rodier qui a effectué les mesures des intensités.

#### Références

- BEHRINGER, H. & FALKENBERG, J. (1969). *Chem. Ber.* **102**, 1580–1591.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 CATEL, J. M. (1975). Thèse de Doctorat de Spécialité, Univ. de Caen.  
 CATEL, J. M. & MOLLIER, Y. (1976). *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, **282**, 361–363.  
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.  
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.  
 HORWIK, A. & KJOGH, M. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 935–946.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 72–98. Birmingham: Kynoch Press.  
 IWASAKI, F. & AIHARA, A. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 91–97.  
 KEHL, W. L. & JEFFREY, G. A. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 813–819.  
 PHILLIPS, T. E., KISTENMACHER, T. J., BLOCH, A. N., FERRARIS, J. P. & COWAN, D. O. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 422–428.  
 PINEL, R., MOLLIER, Y., LLAGUNO, E. C. & PAUL, I. C. (1971). *Chem. Commun.* pp. 1352–1353.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 686–689

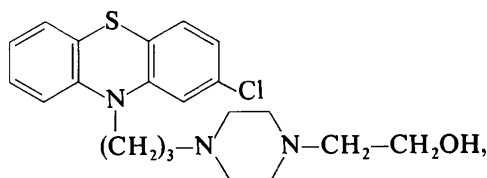
## Perphenazine, a Phenothiazine Derivative

BY J. J. H. MCDOWELL

*Department of Organic Chemistry, University of Cape Town, Rondebosch 7700, South Africa*

(Received 1 September 1977; accepted 26 September 1977)

**Abstract.** C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S, 2-chloro-10-[3-[4-(2-hydroxyethyl)piperazin-1-yl]propyl]phenothiazine,



monoclinic,  $Cc$ ,  $a = 20.930(2)$ ,  $b = 11.900(2)$ ,  $c = 8.140(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.26(8)^\circ$ ,  $D_m = 1.30$ ,  $D_c = 1.32 \text{ g cm}^{-3}$  for  $Z = 4$ . The structure of the potent tranquillizer drug perphenazine has been determined by direct methods and refined by full-matrix least squares to a final  $R_w = 0.043$ . In the tricyclic group,  $C-S-C$  is  $97.7(8)^\circ$ ,  $C-S(\text{mean}) = 1.73(2)$ ,  $C-N(\text{mean}) = 1.41(2)$ ,  $C-O = 1.39(2)$  and  $C-Cl = 1.75(2) \text{ \AA}$ . The dihedral angle between the planes of the benzene rings