

Fig. 2. Konformation des Bicyclus; Projektion entlang der zentralen C(1)–N(5)-Bindung.

Beide Fünfring-Heterocyclen besitzen nichtplanare Konformationen, wie dies aus Fig. 2 hervorgeht. Die Torsionswinkel um die einzelnen Ringbindungen sind in Tabelle 2 enthalten. Der Thiadiazolring C(1)–S(2)–C(3)–N(4)–N(5) weist nur eine minimale Torsion von  $0,8^\circ$  entlang der C(3)–N(4)-Doppelbindung auf, besitzt also eine Briefumschlag-Konformation, in der das Brückenkohlenstoffatom C(1) aus der Ebene der anderen Atome herausragt und der Methylsubstituent eine pseudoaxiale Stellung einnimmt (Fig. 2). Der Phenylsubstituent ist nahezu koplanar mit dem Thioamidfragment S(2)–C(3)–N(4) (Abweichung  $2,6^\circ$ ), was zu relativ kurzen intramolekularen S...H(Phenyl) und N...H(Phenyl) Abständen (2,6 bzw. 2,5 Å) führt.

Der Thiazolidinring C(1)–N(5)–C(6)–S(7)–C(8) ist deutlich stärker gefaltet als der Thiadiazolring. Seine Konformation entspricht annähernd der Briefumschlag-Form, jedoch mit einer deutlichen Ver-

zerrung zur Halbsesselkonformation ( $C_2$ ), so dass die Bezeichnung  $C_2/C_s$ -Konformation berechtigt erscheint. Eine ähnliche Konformation ist für das Homocystein-thiolacton (Freer & Kraut, 1965) beobachtet worden.

Herrn Professor Dr G. Ege sei für die Anregung zu dieser Untersuchung sowie für die Überlassung von Substanzproben der Verbindungen (II) und (III) gedankt.

#### Literatur

- AMIRTHALINGAM, V. & MURALIDHARAN, K. V. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2417–2421.  
 COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038.  
 EGE, G. (1967). *Angew. Chem.* **79**, 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6**, 629.  
 EGE, G. & PLANER, M. (1969). *Angew. Chem.* **81**, 749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 758.  
 FREER, S. T. & KRAUT, J. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 992–1002.  
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 IRNGARTINGER, H. (1973). *Chem. Ber.* **106**, 751–760.  
 KAUFMAN, H. W. & LEISEROWITZ, L. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 442–443.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 1371–1374

## N-Thioacetyllindolin

VON H. W. SCHMALLE UND O. JARCHOW

*Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg, D-2 Hamburg 13, Grindelallee 48, Bundesrepublik Deutschland*

UND J. VOSS

*Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, D-2 Hamburg 13, Martin-Luther-King Platz 6, Bundesrepublik Deutschland*

(Eingegangen am 7. November 1977; angenommen am 1. Dezember 1977)

**Abstract.**  $C_{10}H_{11}NS$ , triclinic, space group  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.504$  (3),  $b = 9.548$  (4),  $c = 7.383$  (3) Å,  $\alpha = 101.71$  (2),  $\beta = 102.23$  (2),  $\gamma = 113.23$  (2)°,  $Z = 2$ ,  $D_x = 1.291$  g cm $^{-3}$ ,  $M_r = 177.3$ ,  $V = 450.3$  Å $^3$ . The crystal structure was determined by using a multisolution method (*MULTAN*). A full-matrix least-squares refinement led to the final conventional  $R$  value of 0.051 including all H atoms from a  $\Delta F$ -synthesis. The

molecule exists in the planar  $Z$  configuration. No intermolecular hydrogen bonds are detected in the crystal.

**Einleitung.** Die bei Thioamiden wegen des partiellen Doppelbindungscharakters der CN-Bindung auftretende  $E/Z$ -Isomerie ist mit Hilfe der  $^1H$ -NMR-Spektroskopie (Stewart & Siddall, 1970) und IR-Spektroskopie

(Walter & Kubersky, 1972) ausgiebig untersucht worden. Über die sterischen Verhältnisse in der Reihe der *N*-Arylthioamide gibt es hingegen verhältnismässig wenige Informationen. Zur Ergänzung der Untersuchungen am 2-Methoxythioformanilid (MTFA) (Jarchow & Schmale, 1977) wurde die Röntgenstrukturanalyse von *N*-Thioacetyldolin, im folgenden abgekürzt mit TAI bezeichnet, durchgeführt.

Das von Sewekow (1970) synthetisierte und zur Verfügung gestellte feinkörnige Material wurde in Methanol gelöst und zu grösseren Einkristallen umkristallisiert. Für die Messung der Gitterkonstanten und Intensitäten auf einem Vierkreisdiffraktometer (Hilger & Watts) wurde ein gelblicher Kristall mit den Abmessungen  $0,9 \times 0,6 \times 0,2$  mm ausgewählt. Genauere Gitterkonstanten wurden durch Vermessung von 22 Reflexen im höheren  $\theta$ -Bereich nach dem  $\theta$ - $2\theta$ -Messverfahren unter Verwendung eines Graphitmonochromators und  $Mo-K\alpha$ -Strahlung bestimmt. Die Vermessung einer Hälfte des reziproken Gitters im Bereich  $3^\circ < \theta < 25^\circ$  bei  $22^\circ C$  ergab 1441 symmetrieunabhängige Intensitätsdaten, von denen  $1296 > 3\sigma(I)$  waren, mit  $\sigma(I)$  als Standardabweichung einer Einzelmessung. Diese Daten wurden mit dem Datenreduk-

tionsprogramm *LSAUSW* (Eck, 1970) auf Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert, jedoch erfolgte keine Absorptionskorrektur ( $\mu = 2,9 \text{ cm}^{-1}$ ). Zur Strukturbestimmung diente das Programm *MULTAN* (Declercq, Germain, Main & Woolfson, 1973).

Auf der Basis der erhaltenen Vorzeichen für die Strukturformfaktoren wurde eine Fourier-Synthese berechnet, aus der sich bis auf die H-Lagen alle Atompositionen entnehmen liessen. Die Strukturverfeinerung nach dem Gauss'schen Ausgleichsverfahren erfolgte mit dem Programm *ORXFLS3* [modifizierte Version von *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962)]. Die Atomformfaktoren wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1968) entnommen. Nach sechs Verfeinerungszyklen, davon vier mit isotropen und zwei mit anisotropen Temperaturfaktoren, sank der *R*-Wert ( $R = \sum w||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ) für  $w = 1$  auf 0,073. Eine anschließende Differenz-Fourier-synthese mit dem Programm *SHELX* (Sheldrick, 1972) zeigte alle 11 Wasserstofflagen. Die zugehörigen Positionsparameter wurden in vier weiteren Zyklen mit einer Reflexauswahl  $3^\circ < \theta < 10^\circ$  zusammen mit den Ortsparametern der übrigen Atome verfeinert. Nach weiteren drei Zyklen bei Freigabe aller 152 Parameter unter Verwendung der 1296 signifikanten Strukturamplituden konvergierte die Verfeinerung mit den Gewichten  $w = 1/\sigma^2$  bei einem *R*-Wert von 0,051. Tabelle 1 gibt die aus dem letzten Verfeinerungszyklus stammenden Ortsparameter wieder.\* Aus diesen wurden mit Hilfe des *ORFFE*-Programms (Busing, Martin & Levy, 1964) die in Tabelle 2 und 3 gezeigten Abstände und Winkel errechnet.

Tabelle 1. *N*-Thioacetyldolin:  $10^4$ -fache Werte der Ortsparameter der 'schweren' Atome

Die in Klammern gesetzten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle.

	x	y	z
S	1083 (1)	7887 (1)	7450 (1)
N	1931 (3)	9356 (3)	4790 (3)
C(1)	1666 (5)	9359 (4)	2725 (4)
C(2)	3191 (6)	1012 (5)	2843 (5)
C(3)	4155 (5)	1919 (4)	4997 (4)
C(4)	5590 (5)	3502 (4)	5931 (6)
C(5)	6255 (6)	4106 (4)	7943 (6)
C(6)	5487 (5)	3121 (4)	9002 (5)
C(7)	4051 (5)	1525 (4)	8100 (4)
C(8)	3387 (4)	930 (3)	6077 (4)
C(9)	888 (4)	8031 (3)	5223 (4)
C(10)	-560 (6)	6550 (5)	3489 (6)

Tabelle 2. Bindungslängen (Å) von TAI

Die in Klammern gesetzten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der entsprechenden Werte.

S-C(9)	1,658 (3)	C(9)-C(10)	1,511 (5)
N-C(1)	1,496 (4)	C(1)-H(11)	0,96 (4)
N-C(8)	1,428 (4)	C(1)-H(12)	0,86 (3)
N-C(9)	1,343 (4)	C(2)-H(21)	0,96 (4)
C(1)-C(2)	1,512 (5)	C(2)-H(22)	0,73 (4)
C(2)-C(3)	1,504 (5)	C(4)-H(4)	1,02 (4)
C(3)-C(4)	1,378 (5)	C(5)-H(5)	0,94 (4)
C(3)-C(8)	1,389 (4)	C(6)-H(6)	0,92 (3)
C(4)-C(5)	1,378 (5)	C(7)-H(7)	0,98 (3)
C(5)-C(6)	1,375 (5)	C(10)-H(101)	0,99 (6)
C(6)-C(7)	1,384 (5)	C(10)-H(102)	0,99 (6)
C(7)-C(8)	1,385 (4)	C(10)-H(103)	0,95 (6)

**Diskussion.** Im Gegensatz zu MTFA (*E*-Konfiguration) liegt bei TAI im kristallinen Zustand eindeutig die *Z*-Konfiguration vor (Fig. 1), während jedoch Untersuchungen von Nagarajan & Nair (1967) an Lösungen ergeben hatten, dass dort die *E*-Form

\* Die Listen der Strukturformfaktoren, die Ortsparameter der Wasserstoffatome sowie die Koeffizienten  $\beta_{ij}$  der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33236: 10 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 3. Bindungswinkel von TAI ( $^\circ$ )

Die H-Atome sind nicht berücksichtigt. Die Standardabweichungen liegen im Bereich von 0,2 bis  $0,4^\circ$ .

S-C(9)-C(10)	118,4	C(1)-C(2)-C(3)	104,5
S-C(9)-N	126,0	C(2)-C(3)-C(4)	129,2
N-C(9)-C(10)	115,6	C(2)-C(3)-C(8)	110,6
C(1)-N-C(8)	108,8	C(4)-C(3)-C(8)	120,2
C(1)-N-C(9)	122,0	C(3)-C(4)-C(5)	119,8
C(8)-N-C(9)	129,2	C(4)-C(5)-C(6)	119,7
C(2)-C(1)-N	106,1	C(5)-C(6)-C(7)	121,7
C(3)-C(8)-N	109,8	C(6)-C(7)-C(8)	118,2
C(7)-C(8)-N	129,8	C(7)-C(8)-C(3)	120,4

überwiegt. Das Grundgerüst des TAI-Moleküls ist wie MTFA eben gebaut; bezogen auf die Arylringebene weicht das Schwefelatom merklich von der Ebene ab, wie die Tabelle 4 zeigt. Die Planarität des Moleküls (Fig. 2) schliesst eine sterische Behinderung von Thioacetylgruppe und Benzolring praktisch aus. Grössere sterische Behinderungen, die zu einer Torsion um die Aryl-CS-Bindung führen, sind hingegen von Thioamiden aromatischer Carbonsäuren bekannt geworden, wo Torsionswinkel von  $30^\circ$  bei  $N,N$ -unsubstituierten, bis  $ca\ 60^\circ$  bei  $N,N$ -disubstituierten Vertretern gefunden wurden (Adiwidjaja & Voss, 1977). Diese Torsionen sind vermutlich auf die Abstossung zwischen den *ortho*-Protonen und der Aminogruppe zurückzuführen, und

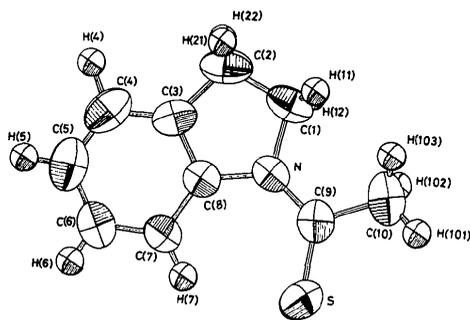


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung (Johnson, 1965) von TAI. Die der thermischen Bewegung entsprechenden Schwingungsellipsoide umhüllen etwa 65% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der schweren Atome. Die H-Atome sind als Kugelmodelle mit einem einheitlichen Temperaturfaktor  $\exp(-3,0 \sin^2 \theta / \lambda^2)$  dargestellt.

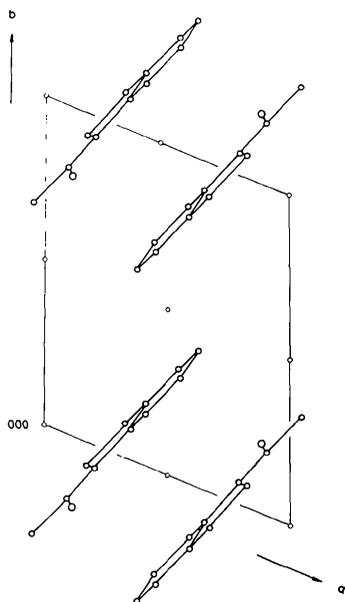


Fig. 2. Die Planarität der Moleküle und die Molekülpackung von TAI sind in Projektion auf die *ab*-Ebene der Struktur verdeutlicht.

Tabelle 4. Gleichung der Molekülebene von TAI sowie die Abweichungen der Atome von der Ebene (Å)

Die Ebenengleichung genügt der Form  $PX + QY + RZ = S$  in einem Å-normierten Bezugssystem, das wie folgt definiert ist:  $X \parallel a^*$ ,  $Y \parallel b$ ,  $Z \parallel c$ . Die Werte derjenigen Atome, die bei der Ausgleichsrechnung berücksichtigt wurden, sind in Klammern gefasst. Die Ebenengleichung ist:

$$-0,7353X + 0,6740Y + 0,0716Z = 4,627.$$

S	-0,150	C(3)	0,003	C(7)	(-0,001)
N	0,007	C(4)	(-0,001)	C(8)	(0,001)
C(1)	0,090	C(5)	(0,001)	C(9)	-0,039
C(2)	0,021	C(6)	(0,001)	C(10)	-0,005

sie stören auch nicht die Mesomeriestabilisierung der Thioamidgruppe. Wegen des Fehlens von Donatorprotonen in TAI sind auch intermolekulare Wasserstoffbrücken auszuschliessen, so dass allein van-der-Waals-Bindungen für den Zusammenhalt infrage kommen.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, erlaubt die Struktur von TAI eine Schichteinteilung parallel zur *ac*-Ebene in translativ äquivalente Schichten mit der Schichtsymmetrie  $p\bar{1}$ . Innerhalb einer Schicht ist jedes Molekül von vier Nachbarn umgeben. Zwei davon werden durch Symmetriezentren der Schicht und die beiden übrigen durch Anwendung der Translationen  $\pm c$  erzeugt. Hinzu kommen vier plus vier weitere Nachbarn aus den angrenzenden Schichten, die durch die Symmetriezentren zwischen den Schichten und Anwendung der Translationen  $\pm b$  gebildet werden, so dass insgesamt jedes Molekül von zwölf weiteren koordiniert wird und damit eine dichte Packung im Sinne Kitaigorodskys (1961) resultiert.

Wir danken den Mitarbeitern Frl. B. Cornelisen und Herrn W. Vogel für ihre Unterstützung sowie Herrn Dr G. Adiwidjaja für die Vermessung des Kristalls am Diffraktometer. Den Mitarbeitern am Rechenzentrum der Universität Hamburg und den Mitarbeitern des Rechenzentrums am Deutschen Elektronensynchrotron (DESY) in Hamburg danken wir für die ausgeführten Rechnungen.

#### Literatur

- ADIWIDJAJA, G. & VOSS, J. (1977). *Chem. Ber.* **110**, 1159–1166.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DECLERCQ, J.-P., GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 231–234.
- ECK, J. (1970). *LSAUSW*, ein Auswerte- und Datenreduktionsprogramm, unveröffentlicht. Univ. Hamburg.

- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Bd. III, S. 202–203. Birmingham: Kynoch Press.
- JARCHOW, O. & SCHMALLE, H. W. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1610–1613.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, revised. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KITAIGORODSKY, A. I. (1961). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.
- NAGARAJAN, K. & NAIR, M. D. (1967). *Tetrahedron*, **23**, 4493–4497.
- SEWEKOW, U. (1970). Diplomarbeit, Univ. Hamburg.
- SHELDRIK, G. (1972). *SHELX*. Programs for X-ray structure determination, 4th ed. Univ. of Cambridge, England.
- STEWART, W. E. & SIDDALL, T. H. III. (1970). *Chem. Rev.* **70**, 517–551.
- WALTER, W. & KUBERSKY, H.-P. (1972). *J. Mol. Struct.* **11**, 207–227.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 1374–1376

## Bis(1-carbazolyl)butadiyne

BY J. J. MAYERLE AND M. A. FLANDERA

*IBM Research Laboratory, San Jose, California 95193, USA*

(Received 14 October 1977; accepted 3 December 1977)

**Abstract.**  $C_{28}H_{16}N_2$ ,  $M_r = 380.43$ . Orthorhombic,  $P2_12_12$ ,  $a = 15.306$  (3),  $b = 13.742$  (3),  $c = 4.656$  (1) Å,  $Z = 2$ ,  $D_c = 1.29$ ,  $D_o = 1.28$  (1) g cm<sup>-3</sup>. The carbazolyl groups on opposite ends of the butadiyne rod are rotated with respect to each other by 85.2°. The resulting propeller-shaped molecules stack in columns along *c*. The arrangement of the molecules within the stacks is not amenable to the topochemical polymerization that such diacetylene monomers are often observed to undergo.

**Introduction.** The topochemical polymerization of organic molecules to yield large single-crystal polymers has received considerable attention in recent years (Wegner, 1977). A mechanism for one such class of polymerizations, that of the diacetylenes, has been proposed by Wegner (1969) and elaborated upon by Baughman (1974). The title compound seemed to be an interesting candidate for such a reaction since the strongly electron-donating carbazolyl groups would be conjugated into the polyene backbone of the resulting material. The photochemically stable compound, prepared by the oxidative coupling of *N*-ethynylcarbazole, slowly turns black and undergoes an exothermic reaction (Barrall, 1977) when heated to 240°C in an inert atmosphere, yielding a noncrystalline substance that retains the habit of the original monomer crystal. Since destructive polymerization was a possible explanation for this phenomenon, we undertook this study to determine those factors responsible for the rather extreme conditions.

A crystal of approximate dimensions 0.1 × 0.18 × 0.3 mm perpendicular to the faces (110), (1 $\bar{1}$ 0) and (001), respectively, and obtained by recrystallization

from ethyl acetate, was used for data collection. Data were collected on an Enraf–Nonius CAD-4 automatic diffractometer using  $\theta$ – $2\theta$  scans and graphite-monochromatized Cu  $K\alpha$  radiation to  $\theta = 76^\circ$ . The scan range was  $\Delta\theta = (0.8 + 0.2 \tan \theta)^\circ$  and was extended by 25% at each end for background. The variable scan rate was computed such that 5000 counts were to be

Table 1. *Final atomic positional parameters* ( $\times 10^4$ )

Standard deviations are in parentheses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
N	3663 (1)	8196 (1)	7875 (4)
C(1)	4708 (1)	9621 (2)	7690 (7)
C(2)	4199 (1)	8968 (2)	7715 (6)
C(3)	3798 (1)	7374 (1)	9606 (5)
C(4)	4481 (1)	7192 (2)	1493 (6)
C(5)	4467 (2)	6315 (2)	2934 (6)
C(6)	3794 (2)	5648 (2)	2528 (7)
C(7)	3114 (1)	5843 (2)	664 (6)
C(8)	3115 (1)	6720 (1)	9156 (5)
C(9)	2885 (1)	8056 (1)	6309 (5)
C(10)	2532 (1)	7152 (1)	7067 (5)
C(11)	1754 (1)	6859 (2)	5796 (6)
C(12)	1366 (1)	7456 (2)	3798 (6)
C(13)	1732 (2)	8345 (2)	3047 (6)
C(14)	2501 (1)	8664 (2)	4298 (6)
H(4)	4938*	7634	1761
H(5)	4935	6149	4273
H(6)	3791	5031	3576
H(7)	2651	5397	366
H(11)	1511	6248	6325
H(12)	820	7239	2890
H(13)	1437	8746	1618
H(14)	2745	9262	3781

\* Hydrogen atoms were placed in fixed, calculated positions.