

Work is in progress to investigate the structural properties of the related compounds 4,6-decadiynylene bis(*p*-toluenesulphonate) (TSDD) and 5,7-dodecadiynylene bis(*p*-toluenesulphonate) (TSDDD).

This work was supported by grants from the SRC and The Royal Society. One of us (RLW) thanks the SRC for a studentship.

References

BAUGHMAN, R. H. (1974). *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **12**, 1511–1535.

ENKELMANN, V., LEYER, R. J. & WEGNER, G. (1979). *Makromol. Chem.* **180**, 1787–1795.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, revised. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 WEGNER, G. (1969). *Z. Naturforsch. Teil B*, **24**, 824–832.
 WEGNER, G. (1971). *Makromol. Chem.* **145**, 85–94.
 WEGNER, G. (1972). *Makromol. Chem.* **154**, 35–48.
 WEGNER, G. (1977). *Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals*, edited by H. J. KELLER, pp. 297–314. New York: Plenum.
 WILLIAMS, R. L., ANDO, D. J., BLOOR, D. & HURSTHOUSE, M. B. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2072–2074.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 2157–2159

Tétrakis(propylthio)-2,2',6,6' Azoxy-3,3' Pyridine

PAR J. LAMOTTE, L. DUPONT ET O. DIDEBERG

Université de Liège au Sart Tilman, Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique B5, B-4000 Liège, Belgique

ET G. DIVE ET J. C. JAMOULLE

Université de Liège, Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, Institut de Pharmacie F1, Rue Fusch 5, B-4000 Liège, Belgique

(Reçu le 29 janvier 1980, accepté le 3 avril 1980)

Abstract. C₂₂H₃₂N₄OS₄, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 10.874$ (3), $b = 15.835$ (4), $c = 8.683$ (3) Å, $\alpha = 101.91$ (1), $\beta = 106.41$ (1), $\gamma = 107.46$ (1)°, $V = 1296.8$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.271$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 33.9$ mm⁻¹. The structure was solved by direct methods and refined to a final R value of 0.047 for 4177 observed reflections. The planarity of the pyridine–NO–N–pyridine group allows charge delocalization along the central part of the molecule.

Introduction. Lors de la condensation de la chloro-2 nitro-3 pyridine, en milieu basique avec du mercaptan propylique, en vue de la préparation du thioéther, un produit secondaire de la réaction a été isolé en quantité non négligeable au Laboratoire de Chimie Pharmaceutique du Professeur C. L. Lapière.

La formule élémentaire et la structure moléculaire de ce nouveau composé ont été déterminées par radio-cristallographie.

Parmi les 4581 réflexions mesurées sur un diffractomètre à quatre cercles Hilger & Watts, avec la radiation Cu $K\alpha$, 4177 ont été considérées comme observées [$I > 2\sigma(I)$].

L'application du programme *MULTAN 77* (Main,

Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977) a révélé les quatre atomes de soufre ainsi que les atomes d'azote et d'oxygène. Les positions des autres atomes non hydrogène ont été trouvées grâce à des synthèses de Fourier-différence successives. La structure a ensuite été affinée par moindres carrés, en gardant fixes les positions des atomes d'hydrogène. Les intensités ont été pondérées suivant le schéma de Cruickshank (1961), $w = (a + |F_o| + b|F_o|^2)$ avec $a = 2F_o(\text{min.})$ et $b = 2/F_o(\text{max.})$.

La valeur finale du facteur R conventionnel est de 4,73%. La Fig. 1 montre la numérotation des atomes et la Fig. 2, due au programme *PLUTO* (Motherwell, 1976), montre la conformation de la molécule. Les coordonnées des atomes non hydrogène figurent dans le Tableau 1,* tandis que les Tableaux 2 et 3 donnent respectivement les longueurs des liaisons inter-atomiques et des angles de valence.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs de température anisotropes et les positions calculées des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35198: 31 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.

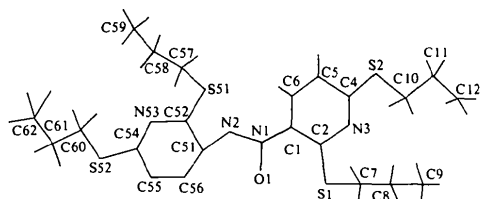


Fig. 1. La numérotation des atomes.

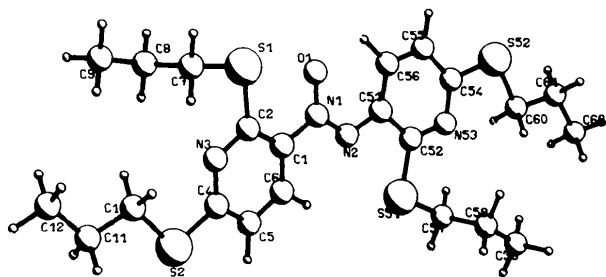


Fig. 2. La conformation de la molécule.

Tableau 1. Coordonnées atomiques finales ($\times 10^4$) avec les déviations standards

	x	y	z	B (Å ²)
S(1)	6623 (1)	6275 (0)	7601 (1)	4,1
S(2)	4639 (1)	6530 (1)	1478 (1)	4,9
S(51)	8776 (1)	3196 (1)	2799 (1)	5,0
S(52)	11335 (1)	2237 (1)	7960 (1)	5,0
N(1)	7922 (2)	5000 (1)	5919 (2)	4,1
N(2)	8354 (2)	4434 (2)	5173 (3)	4,5
N(3)	5759 (2)	6304 (1)	4443 (2)	4,0
N(53)	10013 (2)	2798 (1)	5529 (2)	4,3
O(1)	8085 (3)	5224 (2)	7460 (2)	6,1
C(1)	7154 (2)	5406 (2)	4856 (3)	3,8
C(2)	6513 (2)	5968 (2)	5476 (3)	3,6
C(4)	5653 (3)	6114 (2)	2832 (3)	4,0
C(5)	6321 (3)	5591 (2)	2151 (3)	4,1
C(6)	7067 (3)	5230 (2)	3187 (3)	4,1
C(7)	5588 (3)	6980 (2)	7587 (3)	4,8
C(8)	6355 (4)	7990 (2)	7806 (4)	5,8
C(9)	5444 (5)	8557 (3)	7953 (5)	8,2
C(10)	4142 (3)	7243 (2)	2898 (4)	5,4
C(11)	3418 (4)	7763 (3)	1972 (4)	7,4
C(12)	3105 (5)	8449 (3)	3108 (5)	8,2
C(51)	9088 (3)	3995 (2)	6051 (3)	4,2
C(52)	9357 (3)	3325 (2)	4980 (3)	4,1
C(54)	10496 (3)	2936 (2)	7197 (3)	4,2
C(55)	10349 (3)	3606 (2)	8371 (3)	5,0
C(56)	9636 (3)	4136 (2)	7796 (3)	5,0
C(57)	9477 (3)	2376 (2)	1988 (3)	5,1
C(58)	8581 (3)	1368 (2)	1576 (4)	5,8
C(59)	9232 (5)	741 (3)	804 (5)	7,6
C(60)	11489 (3)	1590 (2)	6097 (4)	5,2
C(61)	12101 (4)	900 (2)	6563 (5)	6,7
C(62)	12273 (4)	318 (3)	5067 (6)	8,0

Tableau 2. Liaisons interatomiques (Å) avec les déviations standards

S(1)—C(2)	1,768 (2)	C(1)—C(2)	1,398 (4)
S(1)—C(7)	1,807 (3)	C(1)—C(6)	1,388 (3)
S(2)—C(4)	1,749 (3)	C(4)—C(5)	1,401 (4)
S(2)—C(10)	1,804 (3)	C(5)—C(6)	1,370 (4)
S(51)—C(52)	1,765 (2)	C(7)—C(8)	1,507 (4)
S(51)—C(57)	1,813 (3)	C(8)—C(9)	1,537 (7)
S(51)—C(54)	1,750 (3)	C(10)—C(11)	1,501 (4)
S(52)—C(60)	1,808 (3)	C(11)—C(12)	1,496 (7)
N(1)—N(2)	1,275 (3)	C(51)—C(52)	1,418 (4)
N(1)—O(1)	1,257 (3)	C(51)—C(56)	1,404 (3)
N(1)—C(1)	1,448 (3)	C(54)—C(55)	1,392 (4)
N(2)—C(51)	1,382 (4)	C(55)—C(56)	1,379 (5)
N(3)—C(2)	1,343 (3)	C(57)—C(58)	1,501 (5)
N(3)—C(4)	1,332 (3)	C(58)—C(59)	1,534 (6)
N(53)—C(52)	1,328 (4)	C(60)—C(61)	1,506 (5)
N(53)—C(54)	1,338 (3)	C(61)—C(62)	1,522 (6)

Tableau 3. Angles interatomiques (°) avec les déviations standards

C(2)—S(1)—C(7)	102,2 (1)	C(4)—C(5)—C(6)	117,7 (2)
C(4)—S(2)—C(10)	102,5 (1)	C(1)—C(6)—C(5)	119,3 (2)
C(52)—S(51)—C(57)	101,9 (1)	S(1)—C(7)—C(8)	114,5 (2)
C(54)—S(52)—C(60)	102,9 (1)	C(7)—C(8)—C(9)	111,0 (3)
N(2)—N(1)—O(1)	126,5 (2)	S(2)—C(10)—C(11)	109,3 (2)
N(2)—N(1)—C(1)	115,7 (2)	C(10)—C(11)—C(12)	112,7 (4)
O(1)—N(1)—C(1)	117,8 (2)	N(2)—C(51)—C(52)	112,8 (2)
N(1)—N(2)—C(51)	121,1 (2)	S(51)—C(52)—N(53)	119,0 (2)
C(2)—N(3)—C(4)	119,4 (2)	S(51)—C(52)—C(51)	117,3 (2)
C(52)—N(53)—C(54)	118,0 (2)	N(53)—C(52)—C(51)	123,7 (2)
N(1)—C(1)—C(2)	121,5 (2)	S(52)—C(54)—N(53)	119,2 (2)
N(1)—C(1)—C(6)	118,4 (2)	S(52)—C(54)—C(55)	111,7 (2)
C(2)—C(1)—C(6)	120,0 (2)	N(53)—C(54)—C(55)	123,1 (2)
S(1)—C(2)—N(3)	116,2 (2)	C(54)—C(55)—C(56)	118,9 (3)
S(1)—C(2)—C(1)	123,5 (2)	C(51)—C(56)—C(55)	119,5 (3)
N(3)—C(2)—C(1)	120,2 (2)	S(51)—C(57)—C(58)	114,4 (2)
S(2)—C(4)—N(3)	119,3 (2)	C(57)—C(58)—C(59)	109,7 (3)
S(2)—C(4)—C(5)	117,5 (2)	S(52)—C(60)—C(61)	108,0 (2)
N(3)—C(4)—C(5)	123,2 (2)	C(60)—C(61)—C(62)	112,0 (3)

Discussion. Si l'on veut comparer la molécule de $C_{22}H_{32}N_4OS_4$ avec des molécules de structure analogue, on remarque que la longueur de la liaison N(1)—N(2) (1,275 Å) est proche des valeurs trouvées dans le *cis*-méthyl-4' *NNO*-azoxybenzène: 1,265 Å (Hoesch & Weber, 1977) et dans le β -*p*-diméthyl-aminoazoxybenzène: 1,26 Å (Browning, Harper & Penfold, 1974), mais nettement plus longue que celles calculées dans des composés analogues comme le *p*-azoxyanisole: 1,218 Å (Krigbaum, Chatani & Barber, 1970) ou le *p*-azoxybenzoate d'éthyle: 1,155 Å (Krigbaum & Barber, 1971). Cet affaiblissement du caractère double de la liaison N—N peut s'expliquer par une délocalisation des électrons du groupe pyridine N(3) vers le groupement NO—N—pyridine N(53), délocalisation favorisée par la planéité de la partie centrale de la molécule.

L'hypothèse de la délocalisation des charges est confirmée par l'élargissement de l'angle C(2)–N(3)–C(4) jusqu'à une valeur proche de 120°, observée dans les groupements pyridiniums (Dupont, Dideberg & Vermeire, 1974) ainsi que par le raccourcissement des distances C(1)–N(1) et N(2)–C(5) (1,448 et 1,382 Å respectivement) par rapport à la valeur généralement admise pour une liaison simple C–N: 1,47 Å (Pauling, 1960).

Les quatre distances S–C(cycle) sont voisines et en bon accord avec la longueur de 1,768 Å trouvée dans le monohydrate d'éthylthio-2 méthyl-8 inosine (Nagashima & Wakabayashi, 1974). Le même accord se retrouve lorsqu'on compare les distances S–C(chaine) avec celle trouvée dans ce même composé, 1,832 Å.

Il n'existe aucun contact de van der Waals inférieur à 3,5 Å.

Les auteurs remercient MM les Professeurs C. L. Lapière et J. Toussaint pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et M. M. Vermeire pour la sélection et la préparation de l'échantillon.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 2159–2162

The Structure of 4-[(*E*)-1,2-Diphenylvinyl]-2,6-diphenyl-1,3,4,5-thiatriazine 1,1-Dioxide

BY G. PATRICK STAHLY, HERMAN L. AMMON* AND BRUCE B. JARVIS

Department of Chemistry, University of Maryland, College Park, Maryland 20742, USA

(Received 2 January 1980; accepted 19 March 1980)

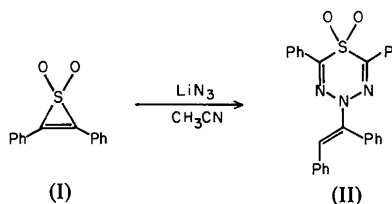
Abstract. C₂₈H₂₁N₃O₂S, *M_r* = 463.6, monoclinic, *P*2₁/*n*, *a* = 8.580 (2), *b* = 11.174 (3), *c* = 24.592 (7) Å, β = 95.04 (2)°, *Z* = 4, *D_c* = 1.311 Mg m⁻³; Mo *K*α diffractometer data; final *R* = 0.043. The structure contains the hitherto unknown 1,3,4,5-thiatriazine nucleus, and a *cis*-stilbene moiety. The bond lengths and angles are normal.

Introduction. The irreversible reactions of 2,3-diphenylthiurene 1,1-dioxide (I) with nucleophiles have provided a variety of new and interesting compounds (Potts, Elliot & Sorm, 1972; Hayasi, Nakamura & Nozaki, 1973; Rosen & Bonet, 1974; Matsukubo, Kojima & Kato, 1975; Jarvis, Tong & Ammon, 1975). In a continuing investigation of the interaction of nucleophiles with (I), we found that the compound reacted readily with lithium azide to give a bright yellow,

Références

- BROWNING, J., HARPER, D. A. J. & PENFOLD, B. R. (1974). *J. Cryst. Mol. Struct.* **4**, 187–191.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 45. Oxford: Pergamon Press.
 DUPONT, L., DIDEBERG, O. & VERMEIRE, M. (1974). *Acta Cryst.* **B35**, 1501–1504.
 HOESCH, L. & WEBER, H. P. (1977). *Helv. Chim. Acta*, **60**(8), 3015–3023.
 KRIGBAUM, W. R. & BARBER, P. G. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1884–1891.
 KRIGBAUM, W. R., CHATANI, Y. & BARBER, P. G. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 97–103.
 MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERQ, J. P. (1977). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
 MOTHERWELL, W. D. S. (1976). *PLUTO*. Programme pour le dessin des structures cristallines et moléculaires. Univ. de Cambridge, Angleterre.
 NAGASHIMA, N. & WAKABAYASHI, K. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1094–1097.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.

crystalline sulfone in about 10% yield (Jarvis, Stahly & Ammon, 1978). Aside from the presence of the sulfonyl group, other structural features were not readily apparent in the physical, chemical, or spectral properties of the compound. An X-ray crystallographic analysis was undertaken, which identified the sulfone as the title compound (II).



In a typical experiment, a mixture of 1.0 g (4.13 mmol) of (I) and 1.0 g (20.4 mmol) of finely ground lithium azide in 20 ml of acetonitrile was stirred vigorously at room temperature for 20 h. Removal of

* Author to whom correspondence should be addressed.