

There are no *intermolecular* contacts shorter than the sum of the van der Waals radii in the crystal structure, in good accordance with the low melting point and the volatility of the compound.

The authors are grateful to Mr Flemming Hansen for collecting the data for the structure determination.

References

BERNTH, N., LARSEN, E. & LARSEN, S. (1981). *Tetrahedron*, **37**, 2477–2484.

FOLTING, K., LIPSCOMB, W. N. & JERSLEV, B. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1263–1275.
 GILMAN, N. W., BLOUNT, J. F. & STERNBACH, L. H. (1972). *J. Org. Chem.* **37**, 3201–3206.
 HJEDS, H., HANSEN, K. P. & JERSLEV, B. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 2166–2174.
 JENSEN, K. G. & JERSLEV, B. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 916–925.
 JERSLEV, B. (1983). *Acta Cryst.* **C39**. In the press.
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C., AMMON, H. L., HECK, H. & FLACK, H. (1976). The XRAY76 system. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 UDSEN, J. (1970). Thesis, Royal Danish School of Pharmacy.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 1136–1138

Structure du Dithiosalicylide,* C₁₄H₈O₂S₂

PAR J.-M. MEDARD ET N. RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France

ET P. REYNAUD, J. D. BRION ET NGUYEN TRI XUONG

Laboratoire de Pharmacie Chimique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France

(Reçu le 15 septembre 1982, accepté le 23 mai 1983)

Abstract. $M_r = 272.3$, monoclinic, $P2_1/b$ (first setting), $a = 16.224$ (9), $b = 24.02$ (1), $c = 7.933$ (3) Å, $\gamma = 127.73$ (5)°, $V = 2446$ (5) Å³, $D_x = 1.48$ Mg m⁻³, $Z = 8$, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å (monochromator), $\mu = 0.41$ mm⁻¹, $F(000) = 1120$, $T = 294$ (1) K, final $R = 0.034$ for 2493 independent reflections. The molecules form layers parallel with the (100) plane and they are linked together by van der Waals interactions. The dihedral angle between the planes of the benzene rings A and C measures 69° in the first molecule and 63° in the second. In both cases, the intermediate B ring resembles a boat. Each molecule has an approximate twofold axis and a geometry compatible with a dipole moment.

Introduction. Les valeurs citées dans la littérature pour la température de fusion du dithiosalicylide sont fort peu concordantes. En effet, ce composé fond à 442–443 K (Anschütz & Rhodius, 1914), à 449–450 K (Baker, El-Nawawy & Ollis, 1952), entre 452 et 455 K (Fanning, Bickford & Roberts, 1972) ou vers 497 K (Gaitonde & Hosangadi, 1977). L'étude structurale du dithiosalicylide a été entreprise dans le but de déterminer la géométrie de sa molécule laquelle présente, selon Baker, El-Nawawy & Ollis, un moment dipolaire

de 6,39 debye (1 debye = $3,34 \times 10^{-30}$ C m). Elle a eu aussi pour objectif de contribuer à la mise en évidence d'un polymorphisme cristallin ou moléculaire susceptible d'expliquer la dispersion des températures de fusion.

Partie expérimentale. Préparation: acide thiosalicylique + mélange d'acide et d'anhydride propionique ou butyrique au reflux. Recristallisation dans l'acétate d'éthyle. $T(\text{fusion}) = 455\text{--}456$ K. Pas de mesure de la masse volumique. Cristal utilisé: tronc de pyramide, $0,20 \times 0,35 \times 0,45$ mm. Dimensions de la maille déterminées sur monocristal avec 15 réflexions pour lesquelles $7,23 \leq \theta \leq 15,14^\circ$. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4; $\sin \theta/\lambda \leq 0,527$ Å⁻¹; $-17 \leq h \leq 17$, $0 \leq k \leq 25$, $0 \leq l \leq 8$. Réflexions de contrôle des intensités: $\bar{9}, 12, 2, 064$ et $32\bar{2}$, $\sigma(I)/I$ moyen = 0,035. 2935 réflexions indépendantes mesurées, 462 réflexions inobservées [$I \leq 2\sigma(I)$]. Pas de correction d'absorption. Méthodes directes: programme *MULTAN* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Localisation des atomes d'hydrogène: synthèse ($F_o - F_c$). Paramètres affinés: x, y, z de tous les atomes, β_{ij} de S, O et C. $R_w = 0,036$, $S = 0,032$, $w = 1/\sigma^2(F)$. Valeur maximale du rapport variation/écart-type: 0,97. Densité électronique maximale et minimale de la différence Fourier finale: 0,091 et $-0,108$ e Å⁻³. Pas de

* Dibenzo[*b,f*]dithiocin-1,5)dione-5,11.

correction de l'extinction secondaire. Affinement basé sur les F , programme de Busing (1971), facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) corrigés de f' et f'' . Calcul des distances, des angles valenciels et des angles de torsion: programme *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964). Dessin des molécules (Fig. 1): programme *ORTEP* (Johnson, 1965).

Discussion. Le Tableau 1 rassemble les coordonnées relatives et les facteurs de température équivalents.* Dans les deux molécules de l'unité asymétrique, les longueurs des liaisons homologues sont identiques ou très voisines (Tableau 2). Entre les longueurs des liaisons S—C et leur longueur moyenne (1,773 Å), les différences restent de l'ordre des incertitudes. Il en est de même pour les distances C—O (moyenne: 1,204 Å) et pour les longueurs des liaisons 'simples' C(sp^2)—C(sp^2) (moyenne: 1,486 Å). Dans les noyaux benzéniques A1, C1, A2 et C2, les distances entre deux atomes de carbone voisins sont comprises entre 1,375 et 1,396 Å (moyenne: 1,383 Å).

Les angles valenciels homologues ne présentent pas de différences significatives à l'exception des angles formés par les atomes de numéros 8, 9 et 10 d'une part, 9, 10 et 11 d'autre part. La différence est de 1,2° dans le premier cas et de 2,2° dans le second.

Les valeurs absolues des angles de torsion homologues sont toutes du même ordre de grandeur. Les écarts les plus importants s'observent pour les angles dans lesquels interviennent les atomes de numéros 1, 11, 13 et 18. C'est donc dans cette région que les deux molécules présentent de légères différences de conformation. Les angles de torsion homologues

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes, des paramètres des atomes d'hydrogène, des angles de torsion, des distances C—H, des distances interatomiques intermoléculaires et des distances de quelques atomes aux plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38622: 21 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.

dont la valeur absolue est supérieure à l'incertitude sont tous de signes contraires à l'exception de C(2)—C(4)—C(5)—C(6) et de C(2')—C(4')—C(5')—C(6'). Cette exception n'a pas de signification physique particulière. En effet, les deux angles étant voisins de -180° , si l'on changeait le signe de l'un d'eux, cela ne modifierait pas sensiblement la géométrie de la molécule à laquelle il appartient. Il en résulte que les deux molécules choisies pour constituer l'unité asymétrique sont approximativement, comme le montre la Fig. 1, l'image l'une de l'autre dans un miroir plan.

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température équivalents et écarts-type

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

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
S(1)	0,37898 (6)	0,12744 (4)	0,9512 (1)	4,03 (7)
C(2)	0,4012 (2)	0,2064 (2)	1,0141 (5)	4,0 (3)
O(3)	0,4725 (2)	0,2441 (1)	1,1090 (4)	7,2 (3)
C(4)	0,3344 (2)	0,2242 (1)	0,9468 (4)	3,1 (2)
C(5)	0,3811 (3)	0,2868 (2)	0,8599 (4)	4,0 (3)
C(6)	0,3218 (3)	0,3064 (2)	0,8028 (4)	4,7 (4)
C(7)	0,2163 (3)	0,2635 (2)	0,8318 (4)	4,7 (4)
C(8)	0,1682 (3)	0,2009 (2)	0,9197 (4)	3,7 (3)
C(9)	0,2272 (2)	0,1812 (1)	0,9772 (4)	2,9 (2)
S(10)	0,16695 (6)	0,10835 (4)	1,1154 (1)	3,58 (6)
C(11)	0,1375 (2)	0,0364 (1)	0,9950 (4)	2,9 (2)
O(12)	0,0805 (2)	-0,0211 (1)	1,0589 (3)	4,4 (2)
C(13)	0,1784 (2)	0,0482 (1)	0,8202 (4)	2,9 (2)
C(14)	0,1086 (3)	0,0126 (2)	0,6899 (4)	3,9 (3)
C(15)	0,1433 (3)	0,0202 (2)	0,5256 (5)	4,6 (3)
C(16)	0,2486 (3)	0,0626 (2)	0,4931 (5)	4,6 (4)
C(17)	0,3193 (3)	0,0979 (2)	0,6221 (5)	4,0 (3)
C(18)	0,2851 (2)	0,0913 (1)	0,7863 (4)	3,0 (2)
S(1')	0,35782 (6)	0,41028 (4)	0,1419 (1)	3,98 (6)
C(2')	0,3674 (2)	0,4757 (2)	0,2660 (4)	3,6 (3)
O(3')	0,4199 (2)	0,5345 (1)	0,2102 (3)	6,0 (2)
C(4')	0,3173 (2)	0,4567 (1)	0,4344 (4)	3,0 (2)
C(5')	0,3807 (3)	0,4868 (2)	0,5758 (4)	3,6 (3)
C(6')	0,3381 (3)	0,4701 (2)	0,7349 (4)	4,1 (3)
C(7')	0,2315 (3)	0,4238 (2)	0,7538 (5)	4,4 (3)
C(8')	0,1671 (3)	0,3948 (2)	0,6147 (4)	3,7 (3)
C(9')	0,2093 (2)	0,4105 (1)	0,4548 (4)	3,1 (2)
S(10')	0,12457 (6)	0,37908 (4)	0,2782 (1)	3,83 (7)
C(11')	0,1165 (2)	0,3065 (2)	0,2050 (4)	3,7 (3)
O(12')	0,0550 (2)	0,2712 (1)	0,0938 (4)	6,1 (2)
C(13')	0,1815 (2)	0,2892 (1)	0,2845 (4)	3,3 (3)
C(14')	0,1320 (3)	0,2262 (2)	0,3718 (4)	4,4 (3)
C(15')	0,1896 (4)	0,2064 (2)	0,4361 (5)	5,2 (4)
C(16')	0,2958 (4)	0,2485 (2)	0,4134 (5)	5,4 (5)
C(17')	0,3459 (3)	0,3112 (2)	0,3286 (4)	4,3 (3)
C(18')	0,2895 (2)	0,3326 (2)	0,2661 (4)	3,3 (3)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å), angles valenciels (°) et écarts-type

	Molécule 1	Molécule 2	Molécule 1	Molécule 2	Molécule 1	Molécule 2		
S(1)—C(2)	1,772 (4)	1,780 (4)	C(6)—C(7)	1,375 (6)	1,377 (5)	C(13)—C(14)	1,378 (4)	1,389 (5)
S(1)—C(13)	1,780 (3)	1,775 (3)	C(7)—C(8)	1,386 (5)	1,380 (5)	C(13)—C(18)	1,395 (4)	1,394 (4)
C(2)—O(3)	1,202 (4)	1,201 (4)	C(8)—C(9)	1,380 (7)	1,380 (5)	C(14)—C(15)	1,387 (5)	1,380 (9)
C(2)—C(4)	1,485 (6)	1,483 (4)	C(9)—S(10)	1,769 (3)	1,775 (3)	C(15)—C(16)	1,376 (6)	1,375 (7)
C(4)—C(5)	1,385 (5)	1,389 (4)	S(10)—C(11)	1,765 (4)	1,765 (4)	C(16)—C(17)	1,375 (5)	1,373 (6)
C(4)—C(9)	1,397 (4)	1,396 (4)	C(11)—O(12)	1,208 (3)	1,207 (4)	C(17)—C(18)	1,386 (5)	1,387 (7)
C(5)—C(6)	1,381 (8)	1,376 (5)	C(11)—C(13)	1,487 (4)	1,489 (6)			
C(2)—S(1)—C(18)	106,3 (2)	106,5 (2)	C(7)—C(8)—C(9)	119,4 (4)	120,1 (3)	C(11)—C(13)—C(18)	121,8 (2)	121,8 (3)
S(1)—C(2)—O(3)	117,0 (4)	116,7 (3)	C(4)—C(9)—C(8)	120,1 (3)	119,7 (3)	C(14)—C(13)—C(18)	119,4 (3)	119,4 (4)
S(1)—C(2)—C(4)	120,0 (2)	119,3 (2)	C(4)—C(9)—S(10)	121,5 (3)	121,0 (2)	C(13)—C(14)—C(15)	120,7 (3)	119,9 (4)
O(3)—C(2)—C(4)	122,9 (4)	123,8 (4)	C(8)—C(9)—S(10)	117,7 (2)	118,9 (2)	C(14)—C(15)—C(16)	119,6 (3)	120,5 (4)
C(2)—C(4)—C(5)	118,7 (3)	118,4 (3)	C(9)—S(10)—C(11)	106,7 (2)	104,5 (2)	C(15)—C(16)—C(17)	120,4 (4)	120,3 (6)
C(2)—C(4)—C(9)	121,6 (3)	122,2 (3)	S(10)—C(11)—O(12)	116,9 (3)	117,6 (4)	C(16)—C(17)—C(18)	120,3 (3)	120,0 (4)
C(5)—C(4)—C(9)	119,4 (4)	119,4 (3)	S(10)—C(11)—C(13)	119,7 (2)	119,9 (2)	C(13)—C(18)—C(17)	119,6 (3)	119,9 (3)
C(4)—C(5)—C(6)	120,1 (3)	120,5 (3)	O(12)—C(11)—C(13)	123,3 (3)	122,4 (4)	S(1)—C(18)—C(13)	121,5 (2)	122,4 (3)
C(5)—C(6)—C(7)	119,9 (4)	119,7 (3)	C(11)—C(13)—C(14)	118,7 (3)	118,7 (3)	S(1)—C(18)—C(17)	118,1 (3)	117,3 (2)
C(6)—C(7)—C(8)	120,8 (5)	120,6 (3)						

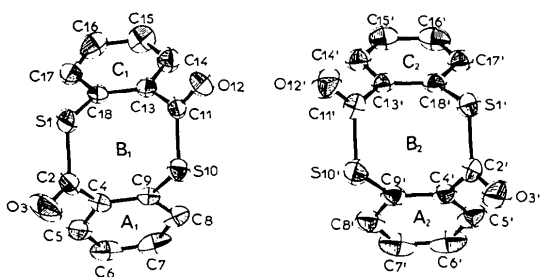


Fig. 1. Vue en perspective des deux molécules choisies pour constituer l'unité asymétrique et numérotation des atomes.

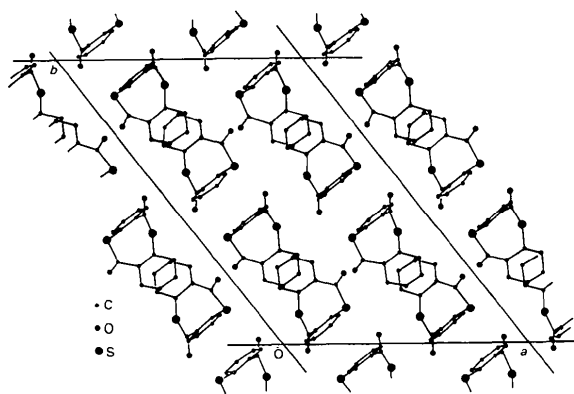


Fig. 2. Vue de la structure parallèlement à l'axe *c*.

Les distances des atomes constituant chacun des cycles benzéniques au plan moyen défini par ces mêmes atomes restent de l'ordre des incertitudes, même si les distances de C(13') [0,012 (3) Å] et de C(18') [0,014 (3) Å] au plan moyen du noyau C2 dépassent légèrement trois fois les écarts-type correspondants. On peut donc admettre que les noyaux A1, C1, A2 et C2 sont plans. L'angle dièdre formé par les plans des cycles A et C mesure 69° dans la première molécule et 63° dans la seconde.

Vus par un observateur éloigné regardant dans la direction C(4)—C(9) [ou C(4')—C(9')], les cycles B1 et B2 évoquent un cycle bateau. C(2) et S(10) sont très proches du plan de A1, C(11) et S(1) du plan de C1. Il en est de même dans la molécule 2 pour C(2') et S(10') par rapport au plan de A2 et pour C(11') et S(1') par rapport au plan de C2. Les quadrilatères S(1)C(2)—S(10)C(11) et S(1')C(2')S(10')C(11') sont aussi presque plans. Les distances des atomes à leurs plans moyens respectifs sont de 0,13 Å environ dans le premier cas et de 0,11 Å dans le second. Si l'on fait abstraction de la nature des atomes, les symétries 'dominantes' (Duax & Norton, 1975) sont les symétries par rapport aux plans passant par les milieux de S(1)—C(2) et de S(10)—C(11) [ou de S(1')—C(2') et de

S(10')—C(11')] d'une part et de C(4)—C(9) et de C(13)—C(18) [ou de C(4')—C(9') et de C(13')—C(18')] d'autre part. L'écart à la symétrie idéale s'exprime par

$$\Delta C_s = \left[\sum_1^m (\varphi_i + \varphi'_i)^2 / m \right]^{1/2}$$

dans laquelle φ_i et φ'_i sont les angles de torsion autour des liaisons qui se correspondent par le plan de symétrie 'dominante'. B2 est un peu plus symétrique que B1 puisque $\Delta C_s^{1',2'}$ et $\Delta C_s^{4',9'}$ valent respectivement 12,2 et 14,8° alors que $\Delta C_s^{1,2}$ est égal à 21,5° et $\Delta C_s^{4,9}$ à 22,4°.

Si l'on désigne respectivement par M(1) et M(6) les milieux de S(1)S(10) et de C(6)C(15), la droite M(1)M(6) constitue pratiquement un axe d'ordre 2 pour la molécule 1. En effet, les milieux M(2) de C(2)C(11), M(3) de O(3)O(12), ..., M(9) de C(9)C(18) sont à moins de 0,03 Å de M(1)M(6) et les angles de S(1)S(10), C(2)C(11), ..., C(9)C(18) avec M(1)M(6) diffèrent de 90° de quantités inférieures ou au plus égales aux incertitudes. De même, la droite M(1')M(6'), M(1') étant le milieu de S(1')S(10') et M(6') celui de C(6')C(11'), est sensiblement un axe binaire pour la molécule 2. Toutefois, les angles de S(1')S(10'), C(2')C(11'), ..., C(9')C(18') avec M(1')M(6') diffèrent de 90° de quantités légèrement plus grandes que leurs homologues de la molécule 1; l'écart maximal est de 0,9 (1)°.

Les liaisons C(2)—O(3) et C(11)—O(12) sont antipériplanaires, la première à S(1)—C(18), la seconde à C(9)—S(10). Il en est de même pour C(2')—O(3') par rapport à S(1')—C(18') et pour C(11')—O(12') par rapport à C(9')—S(10').

La Fig. 2 représente la structure vue parallèlement à l'axe *c*. Elle montre que les molécules forment des couches parallèles à la face (100). La cohésion de la structure est due aux interactions de van der Waals.

Références

- ANSCHÜTZ, R. & RHODIUS, E. (1914). *Chem. Ber.* **47**, 2733–2735.
 BAKER, W., EL-NAWAWY, A. S. & OLLIS, W. D. (1952). *J. Chem. Soc.* pp. 3163–3167.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 DUAX, W. L. & NORTON, D. A. (1975). *Atlas of Steroid Structure*. Tome 1. New York:IFI/Plenum.
 FANNING, A. T. JR, BICKFORD, G. R. & ROBERTS, T. D. (1972). *J. Chem. Soc.* pp. 8505–8509.
 GAITONDE, V. D. & HOSANGADI, B. D. (1977). *Indian J. Chem.* **15B**, 36–40.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.