

Fig. 2. Stereoview of the molecular packing in the unit cell of the 4-(*p*-chlorobenzoyl)pyridine molecule.

Griffin, Stevens & Majeste, 1984). The shortening of the bond C(1)—C(2) and an increase in the endocyclic angle C(2)—C(1)—C(6) [122.0 (2)°] occur due to the substitution of an electron-withdrawing group in place of an H atom (Domenicano, Vaciago & Coulson, 1975*a,b*; Syed & Pant, 1979).

A stereoview of the contents of the unit cell is shown in Fig. 2 (Johnson, 1976). The molecules are packed in parallel stacks at normal van der Waals distances. No unusually short intermolecular contacts were noted.

The authors wish gratefully to acknowledge the support of this research by a grant from the Board of Regents of the State of Louisiana. Funds for the purchase of an automated diffractometer were provided in part by the National Science Foundation (CHE 8208754).

References

- ACTON, N., ROTH, R. J., KATZ, T. J., FRANK, J. K., MAIER, C. A. & PAUL, I. C. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5446–5456.
- BROWN, C. J. & COLCLOUGH, M. L. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 300–302.
- DOMENICANO, A., VACIAGO, A. & COULSON, C. A. (1975*a*). *Acta Cryst.* **B31**, 221–234.
- DOMENICANO, A., VACIAGO, A. & COULSON, C. A. (1975*b*). *Acta Cryst.* **B31**, 1630–1641.
- FRENZ, B. A. (1982). *The Enraf-Nonius CAD-4 Structure Determination Package*, edited by H. SCHENK, R. OLTHOFF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI. Delft Univ. Press.
- GREENHOUGH, T. J. & TROTTER, J. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 478–480.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- SYED, A. & PANT, A. K. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1394–1399.
- SYED, A. & STEVENS, E. D. (1984). *Acta Cryst.* Submitted for publication.
- SYED, A., STEVENS, E. D. & KLEIN, C. L. (1984). *Acta Cryst.* Submitted for publication.
- SYED, A., UMRIGAR, P., GRIFFIN, G. W., STEVENS, E. D. & MAJESTE, R. J. (1984). *Acta Cryst.* Submitted for publication.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 836–839

β -Modifikation von Naphtho[2,3-*c*][1,2,5]thiadiazol-4,9-dion, C₁₀H₄N₂O₂S*

VON ALFRED GIEREN, THOMAS HÜBNER UND VIKTOR LAMM

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I, 8033 Martinsried bei München, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 21. Oktober 1983; angenommen am 3. Januar 1984)

Abstract. $M_r = 216.2$, monoclinic, $I2/a$, $a = 8.416(4)$, $b = 10.952(4)$, $c = 9.504(4)$ Å, $\beta = 86.57(4)^\circ$, $U = 874.4$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.64(1)$, $D_x = 1.642$ Mg m⁻³, Cu K α , $\lambda = 1.54178$ Å, $\mu = 2.97$ mm⁻¹, $F(000) = 440$, 295 K, final $R = 0.098$ for 548 unique reflections. The

S—N— [1.619 (4) Å] and the C—N— [1.337 (6) Å] bond lengths indicate a strong π interaction between the sulfur diimide group and the naphthoquinone system inducing a quasi-aromatic character of the 1,2,5-thiadiazole ring. The molecular structure is not significantly different from that in the α modification and the 2:1 complex with tetrathiafulvalene (TTF). In the crystal structure the molecules form layers with coplanar molecular planes and also columnar stacks with an interplanar distance of 3.33 Å.

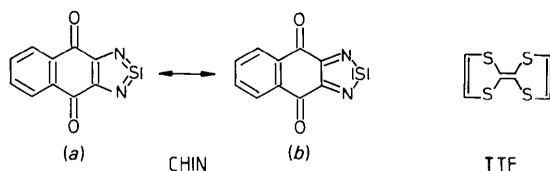
* Synthesen, Konstitutionsaufklärung, Röntgenstrukturanalyse und elektrische Eigenschaften von Mono-, Bis- und Polychalkogendiimiden 4. 3. Mitteilung: Gieren, Lamm, Hübner, Rabben, Neidlein & Droste (1984).

Tabelle 1. *Relative Aomkoordinaten und isotrope thermische Parameter der Nichtwasserstoffatome von CHIN*

Die angegebenen isotropen Temperaturfaktoren errechnen sich als 1/3 der Spur des anisotropen B_{ij} Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
S(1)	0,2500	0,0565 (1)	0,0000	5,1 (1)
N(1)	0,1495 (4)	0,1509 (4)	0,1017 (4)	4,4 (2)
O(1)	0,0366 (3)	0,3756 (2)	0,2265 (3)	4,4 (2)
C(2)	0,1927 (4)	0,2627 (4)	0,0577 (4)	3,4 (2)
C(3)	0,1316 (4)	0,3772 (4)	0,1248 (4)	3,2 (2)
C(4)	0,1961 (4)	0,4917 (4)	0,0590 (4)	2,8 (2)
C(7)	0,1464 (5)	0,6021 (5)	0,1172 (5)	3,3 (2)
C(8)	0,1984 (5)	0,7113 (4)	0,0587 (4)	3,8 (2)

Einleitung. Kürzlich haben wir über die Strukturaufklärung der α -Modifikation der Titelverbindung (CHIN) berichtet und die Existenz zweier weiterer Kristallmodifikationen (β, γ) nachgewiesen (Gieren & Lamm, 1982). Ausserdem bildet CHIN mit Tetrathiafulvalen (TTF) einen 2:1 *Charge-Transfer* Komplex des *mixed-valence* Typs, dessen Struktur ebenfalls inzwischen bekannt ist (Gieren, Lamm, Hübner, Rabben, Neidlein & Droste, 1984). Um die Molekülstruktur von CHIN und die Packungsmuster in den unkomplexierten Kristallmodifikationen mit dem Komplex mit TTF auf mögliche Differenzen bzw. Gemeinsamkeiten hin vergleichen zu können, haben wir auch die Röntgenstrukturanalyse der β -Modifikation von CHIN durchgeführt.



Experimentelles. Dunkelgrüne, metallisch glänzende Kristalle der β -Modifikation (Neidlein, Tran-Viet, Gieren, Kokkinidis, Wilckens, Geserich & Ruppel, 1982) wurden durch Umkristallisation aus Chlorbenzol gewonnen und fallen teilweise als Gemisch mit den blättchenförmigen Kristallen der verzwilligten γ -Modifikation (Gieren & Lamm, 1982) an. D_m mit der Schwebemethode bestimmt. Der Messkristall hatte die Dimensionen $0.4 \times 0.3 \times 0.2$ mm. Die Raumgruppe $I2/a$ (Nr. 15) (Ursprung in $\bar{1}$ auf der Gleitspiegelebene a) und Näherungsgitterkonstanten über Präzessions- und Weissenbergaufnahmen bestimmt. Nicolet R3m-Einkristalldiffraktometer, Cu $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, endgültige Gitterkonstanten aus den Orientierungsparametern von 10 Reflexen im Bereich $12.4 < \theta < 27.5^\circ$. Vermessen wurden 1256 Reflexe einer Halbkugel bis zu einem θ -Winkel von 57° in $\theta/2\theta$ -Abtastung, ein Standardreflex ($\bar{3}21$), Intensitätsveränderung 10%, keine Absorptionskorrektur,

584 unabhängige und über die Symmetrie gemittelte Reflexe ($R_{int} = 0.056$), davon 560 mit $I_o > 2\sigma_f$. Gelöst wurde die Struktur mit der Faltmolekülmethode (Hoppe, 1957), indem der Orientierungs- und Translationsparameter – das Molekül liegt speziell auf der 2-zähligen Achse – aus einer Patterson-Synthese entnommen wurden. Als Modell für die Molekülstruktur diente die für die α -Modifikation (Gieren & Lamm, 1982) ermittelte Struktur. Im Laufe der Verfeinerung (bezogen auf F) nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese alle Wasserstoffatompositionen aufgefunden. Unter Einbeziehung der H-Atome konvergierte die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern für die Nichtwasserstoffatome und isotropen für die H-Atome (insgesamt 77 Parameter) bei folgenden R -Werten: $R = 0.098$ und $wR = 0.118$. $|\Delta/\sigma| \leq 0.29$, $w = k/[\sigma^2(F_o) + 0.007|F_o|^2]$. In den letzten Verfeinerungsschritten wurden 12 Reflexe mit $\Delta F = ||F_o| - |F_c|| > 10$ nicht mehr in den Verfeinerungsprozess einbezogen. Die abschliessende Differenzfourier-Synthese ergab $-0.54 < \Delta\rho < 0.54$ e Å⁻³. Atomformfaktoren aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Die Computerrechnungen wurden im wesentlichen mit dem Programmsystem *SHELX76* (Sheldrick, 1976) auf einer VAX 11/782 Anlage durchgeführt. Die Atomkoordinaten und aus den anisotropen abgeleitete isotrope Temperaturparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt.*

Diskussion. Die in der β -Modifikation gefundene Molekülstruktur von CHIN ist in Fig. 1 enthalten. Das

* Die Liste der Strukturdaten, Tabellen mit den anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome, den Lagekoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome, Tabellen mit allen Bindungslängen und -winkeln sowie ausgewählten Torsionswinkeln wurden bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39158: 8 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

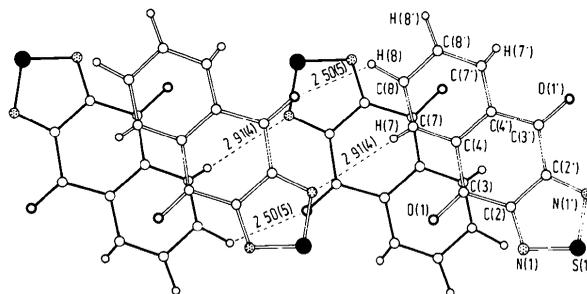


Fig. 1. Bandstrukturfragment in der β -Modifikation von CHIN. Die mit ' bezeichneten Atome leiten sich von den in Tabelle 1 angegebene Koordinaten über die Symmetrieeoperation $(-x+0,5, y, -z)$ ab.

Tabelle 2. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in der β -Modifikation von CHIN

S(1)–N(1)	1,619 (4)	N(1)–S(1)–N(1')	100,6 (2)
N(1)–C(2)	1,337 (6)	S(1)–N(1)–C(2)	106,0 (3)
C(2)–C(2')	1,417 (5)	N(1)–C(2)–C(3)	123,9 (3)
C(2)–C(3)	1,485 (6)	N(1)–C(2)–C(2')	113,7 (4)
C(3)–C(4)	1,489 (6)	C(2')–C(2)–C(3)	122,3 (4)
C(3)–O(1)	1,217 (4)	C(2)–C(3)–C(4)	115,0 (3)
C(4)–C(7)	1,384 (7)	C(2)–C(3)–O(1)	121,5 (4)
C(4)–C(4')	1,400 (5)	O(1)–C(3)–C(4)	123,5 (4)
C(7)–C(8)	1,379 (7)	C(3)–C(4)–C(7)	118,3 (3)
C(8)–C(8')	1,372 (5)	C(3)–C(4)–C(4')	122,6 (4)
		C(4')–C(4)–C(7)	119,1 (4)
		C(4)–C(7)–C(8)	121,0 (4)
		C(7)–C(8)–C(8')	119,9 (4)

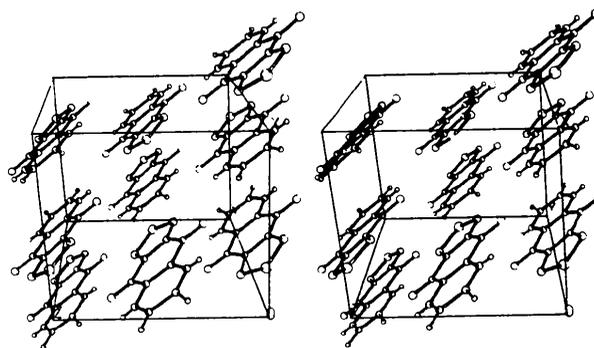
Molekül besitzt $mm2$ -Symmetrie, wobei aber nur die mit der kristallographischen Symmetrie koinzidierende zweizählige Achse streng erfüllt ist. Es treten im Kristall geringe, jedoch signifikante Abweichungen von der Planarität auf. Auslenkungen von bis zu $0,04 \text{ \AA}$ [C(7)] von der besten Ebene durch alle Nichtwasserstoffatome werden gefunden. Dies führt auch zu Abweichungen der Torsionswinkel von den für eine streng planare Anordnung erforderlichen Werten von 0 bzw. 180° . Die grösste Differenz beträgt hier $3,3^\circ$. Auch in der α -Modifikation von CHIN und im 2:1 Komplex mit TTF ist dieser Effekt zu beobachten.

In Tabelle 2 sind die Bindungslängen und -winkel (ohne H) in der β -Modifikation von CHIN angegeben. In allen drei bisher untersuchten Strukturen (α -Modifikation: Gieren & Lamm, 1982; β -Modifikation: vorliegende Arbeit, 2:1 Komplex mit TTF: Gieren, Lamm, Hübner, Rabben, Neidlein & Droste, 1984) weist CHIN über die Molekülsymmetrie gemittelt die gleichen Werte auf, lediglich ein Winkel [N(1)–S(1)–N(1')] zeigt eine Abweichung grösser 3σ . Weder eine andere Kristallpackung noch die Komplexierung mit TTF führt demnach zu merklichen Änderungen der symmetrisierten Molekülstruktur. Die sich aus der Molekülstruktur ableitenden Bindungsverhältnisse von CHIN sind bereits im Detail beschrieben (Gieren & Lamm, 1982). Die hier gefundenen S–N-Bindungslängen im Thiadiazolring sind gegenüber S=N-Doppelbindungen in Schwefeldiimiden (Gieren & Dederer, 1980) deutlich verlängert und die C–N-Abstände gegenüber Einfachbindungen deutlich verkürzt, woraus man auf eine gegenüber der Grenzstruktur (a) etwa gleiche Beteiligung der Grenzstruktur (b) mit einem zweiwertigen Schwefel schliessen kann. Das π -Elektronensystem der Chalkogendiimideinheit tritt in eine starke π -Wechselwirkung mit demjenigen des Naphthochinonsystems. Die intermediären Bindungslängen zwischen Einfach- und Doppelbindungslängen der S–N-, C–N- und auch der C–C-Bindung im 1,2,5-Thiadiazolring weisen auf einen quasiaromatischen Charakter dieses Heterocyclusses hin. Innerhalb $0,02 \text{ \AA}$ gleiche Bindungslängen für 1,2,5-Thiadiazolringe wurden auch

in den Kristallstrukturen von Piazthiol (2,1,3-Benzothiadiazol) (Luzzati, 1951), 7-Amino[1,2,5]-thiadiazolo[3,4-*d*]pyrimidin (Shefter, Evans & Taylor, 1971), 3,4-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol (Mellini & Merlino, 1976), [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-*g*]benzofurazan-1-oxid (Calleri, Bonaccorti & Viterbo, 1977), Benzo[1,2-*c*:3,4-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazol (Gieren, Betz, Hübner, Lamm, Neidlein & Droste, 1984) und 4*H*,8*H*-Benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazol-4,8-dion im 1:1 Komplex mit TTF (Gieren, Lamm, Hübner, Rabben, Neidlein & Droste, 1984) gefunden. Für 1,2,5-Thiadiazol selbst wurden solche Werte sowohl durch Gaselektronenbeugung (Momany & Bonham, 1964) als auch durch Mikrowellenspektroskopie (Dobyns & Pierce, 1963) ermittelt.

Die Kristallpackung ist in Fig. 2 dargestellt. Die ebenen Moleküle liegen speziell auf der zweizähligen kristallographischen Achse und bilden in *a*-Richtung kollumare Stapel mit parallelen Molekülebenen und einem äquidistanten Senkrechtabstand der Ebenen von $3,33 \text{ \AA}$. Aufeinanderfolgende Moleküle in den Stapeln schliessen ein Symmetriezentrum ein, weshalb sie sich Kopf–Schwanz überlagern. Die Molekülebenen sind um die zweizählige Achse um 38° (–) gegenüber einer Senkrechtstellung zur Stapelrichtung verdreht. Eine Drehung um weitere 2° würde eine Parallelstellung zu (101) ergeben. Dies führt zur Ausbildung einer Schichtstruktur mit sehr leicht gestuften Schichten von CHIN-Molekülen parallel zu (101) mit einem Schichtabstand von $d_{(101)}/2 = 3,24 (1) \text{ \AA}$, praktisch der gleiche Abstand wie zwischen den Molekülebenen innerhalb der Stapel.

Die Kristallstruktur enthält ein Packungsmotiv, welches auch in der α -Modifikation verwirklicht ist. Greift man aus aufeinanderfolgenden Schichten zwei sich überlappende und in Fig. 1 dargestellte Molekülbänder heraus, so ist die Anordnung innerhalb der Bänder gleich derjenigen, die man im ersten Schichttyp der α -Modifikation beobachtet. Auch hier treten ähnlich kurze O...H- und N...H-Kontaktabstände zwischen den gleichen Atomen auf. Auch

Fig. 2. Kristallstruktur der β -Modifikation von CHIN in einer stereoskopischen Darstellung.

die gegenseitige Überlappung der Bänder ist analog dem vergleichbaren Packungsmotiv in der α -Modifikation (Gieren & Lamm, 1982). Eine weitere Analogie in der Packung der α - und β -Modifikation als auch zur Kristallstruktur des TTF-Komplexes (Gieren, Lamm, Hübner, Rabben, Neidlein & Droste, 1984) besteht in der Bildung zentrosymmetrischer Paare mit mehr oder minder stark überlappenden Molekülteilen, wobei bedingt durch die Symmetriezentren sich die Moleküle der Paare Kopf-Schwanz überlagern. Aus den in Fig. 1 dargestellten beiden Bändern kann man zwei Typen solcher Kopf-Schwanz-Paare herausgreifen, die analog im 1. Schichttyp der α -Modifikation vorkommen. Auch in den Schichten vom 2. Typ der α -Modifikation und im TTF-Komplex kommen zentrosymmetrische Kopf-Schwanz-Paare von CHIN vor, bei denen sich die einzelnen Moleküle aber wesentlich stärker überlappen. Die Ausbildung der Bänder führt offensichtlich zu einer Reduzierung der Molekülüberlappung.

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk für finanzielle Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. H. Lotter danken wir für die Möglichkeit zu Röntgenreflexintensitätsmessung an einem computergesteuerten Einkristalldiffraktometer. Herrn Professor R.

Neidlein und Frau Dr. D. Droste danken wir für eine Substanzprobe von CHIN.

Literatur

- CALLERI, M., BONACCORTI, L. & VITERBO, D. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3685–3688.
 DOBYNS, V. & PIERCE, L. (1963). *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3553–3556.
 GIEREN, A., BETZ, H., HÜBNER, T., LAMM, V., NEIDLEIN, R. & DROSTE, D. (1984). *Z. Naturforsch. Teil B*. Im Druck.
 GIEREN, A. & DEDERER, B. (1980). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **467**, 68–82.
 GIEREN, A. & LAMM, V. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2605–2611.
 GIEREN, A., LAMM, V., HÜBNER, T., RABEN, M., NEIDLEIN, R. & DROSTE, D. (1984). *Chem. Ber.* Im Druck.
 HOPPE, W. (1957). *Z. Elektrochem.* **61**, 1076–1083.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 LUZZATI, V. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 193–200.
 MELLINI, M. & MERLINO, S. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1074–1078.
 MOMANY, F. A. & BONHAM, R. A. (1964). *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 162–164.
 NEIDLEIN, R., TRAN-VIET, D., GIEREN, A., KOKKINIDIS, M., WILCKENS, R., GESERICH, H.-P. & RUPPEL, W. (1982). *Chem. Ber.* **115**, 2898–2904.
 SHEFTER, E., EVANS, B. E. & TAYLOR, E. C. (1971). *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 7281–7285.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programm zur Kristallstrukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 839–842

Structural Studies of Colchicine Derivatives. III. Structure of 7-Deacetamidocolchicine, $C_{19}H_{20}O_5$

BY J. RIUS, E. MOLINS AND C. MIRAVITLLES*

UEI de Recursos y Materiales del Instituto 'Jaime Almera' de Investigaciones Geológicas (CSIC), c/. Alcarria s/n, Apartado de Correos 30.102, Barcelona, Spain

AND A. BLADÉ-FONT

Departament d'Investigació, Laboratoris Frumtost-Prem, Suïssa, 9, Barcelona-23, Spain

(Received 26 September 1983; accepted 3 January 1984)

Abstract. $M_r = 328.37$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 14.462$ (3), $b = 8.185$ (2), $c = 7.864$ (2) Å, $\alpha = 62.50$ (3), $\beta = 82.18$ (3), $\gamma = 78.34$ (3)°, $V = 808$ (6) Å³, $Z = 2$, $D_m = 1.34$ (2), $D_x = 1.35$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.54178$ Å, $\mu = 7.620$ cm⁻¹, $F(000) = 348$, $T = 293$ K. Final $R = 0.060$ for 2170 unique reflections. The troponoid ring exhibits an arrangement corresponding to an isocolchicine-like structure. The benzene ring is almost planar while the troponoid ring has a skew-boat conformation and the other seven-membered ring a

boat conformation. There is a possible intermolecular hydrogen bond between the O= and OH- groups on the troponoid ring but no other short intermolecular distances exist.

Introduction. In our laboratories we are engaged in a systematic study of colchicine derivatives. The crystal structures of colchicine acetate (Miravittles, Solans, Bladé-Font, Germain & Declercq, 1982), colchicine *O,N*-diacetate (Busetta, Leroy, Hospital, Elguero & Bladé-Font, 1979) and acetyl anhydrocolchicine (Miravittles, Rius, Bladé-Font & Germain, 1983) have

* To whom correspondence should be addressed.