

References

- CARPY, A., COLLETER, J.-C. & LÉGER, J.-M. (1981). *Cryst. Struct. Commun.* **10**, 1391–1395.
- CARPY, A., LÉGER, J.-M., LECLERC, G., DECKER, N., ROUOT, B. & WERMUTH, C. G. (1982). *Mol. Pharmacol.* **21**, 400–408.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- MCGRATH, J. C. (1982). *Biochem. Pharmacol.* **31**, 467–484.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. of York, England, and Louvain, Belgium.
- MICHEL, A. D. & WHITING, R. L. (1981). *Br. J. Pharmacol.* **74**, 255P–256P.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 1269–1271

Structure du (Méthyl-1 Nitro-4 Imidazolyl-5)thio-3 1H-Triazole-1,2,4, C₆H₆N₆O₂S

PAR L. DUPONT ET O. DIDEBERG

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

ET J. CL. JAMOULLE

Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, Institut de Pharmacie F1, Université de Liège, rue Fusch 3, B-4000 Liège, Belgique

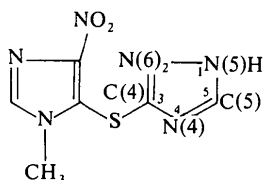
(Reçu le 5 janvier 1984, accepté le 27 mars 1984)

Abstract. $M_r = 226.22$, monoclinic, $P2_1/a$, $a = 10.291$ (4), $b = 14.485$ (5), $c = 7.263$ (3) Å, $\beta = 120.38$ (5)°, $V = 934.03$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.608$ g cm⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 3.215$ cm⁻¹, $F(000) = 464$, 290 K, $R = 0.071$ for 1659 observed reflexions. Both the intermolecular hydrogen bond NH...N between the imidazole and triazole rings and the difference-Fourier synthesis indicate that in crystals the 1H-1,2,4-triazole tautomer formula is more probable than the 2H one. The aromatic rings are planar. The S and methyl C are slightly out of the imidazole plane with the nitro group rotated by $\sim 10^\circ$ from this plane.

Introduction. Dans le cadre d'un programme réalisé en collaboration avec le National Cancer Institute (NCI: Bethesda, USA), la synthèse d'une série d'imidazolyl-thioéthers a été réalisée.

L'objet du présent travail est l'analyse cristallographique d'une de ces substances sélectionnée par le NCI pour ses propriétés antileucémiques, le (méthyl-1 nitro-4 imidazolyl-5)thio-3 1H-triazole-1,2,4.

Partie expérimentale. Composé synthétisé au Laboratoire de Chimie pharmaceutique de l'Université de Liège (n° code JJC 323). Cristal: $0,3 \times 0,2 \times 0,4$ mm, obtenu par évaporation d'une solution d'acétone (50% en volume) et d'eau (50%); paramètres de la maille déterminés avec 11 réflexions ($8,4 \leq \theta \leq 17,3^\circ$). 3072 réflexions mesurées avec un diffractomètre Hilger-Watts ($2\theta \leq 50^\circ$), balayage ω , Mo $K\alpha$ filtrée; $0 \leq h \leq 13$, $0 \leq k \leq 20$, $-9 \leq l \leq 8$; intensités non corrigées de l'absorption. 2449 réflexions indépendantes, $R_{int} = 3,7$; variations des deux réflexions: $1883 \leq F_o(201) \leq 1907$, $2333 \leq F_o(220) \leq 2399$. Structure déterminée par MULTAN80 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). La solution ayant le meilleur critère de confiance a montré tous les atomes non hydrogène, excepté C(6) (Fig. 1). Celui-ci a été obtenu ensuite par Fourier-différence ainsi que tous les atomes d'hydrogène, sauf celui lié à C(5). Affinement basé sur F (matrice entière des équations normales) avec SHELX76 (Sheldrick, 1976); facteurs de température anisotropes affinés pour tous les atomes non hydrogène; H placés suivant une géométrie standard. $R = 0,071^*$ pour 1659 réflexions



* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques et des coordonnées des atomes d'hydrogène, les angles de torsion, les plans moyens et les contacts intermoléculaires ont été déposés à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39367; 12 pp.). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

considérées comme observées [$I > 2,5\sigma(I)$], $wR = 0,080$, $w = 3,5361/[\sigma^2(F) + 0,000302|F|^2]$. Δ/σ du dernier cycle $\leq 0,3$; hauteurs max. et min. du Fourier-différence final: 102 et $-69 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Facteurs de diffusion sont ceux de *SHELX*.

Discussion. Les coordonnées fractionnaires sont données dans le Tableau 1 et les distances et angles dans le Tableau 2.

Au cours de la détermination de la structure, l'attention a été portée particulièrement sur la position de l'atome H dans l'anneau triazole-1,2,4, les positions 1H(N5), 2H(N6) et 4H(N4) étant *a priori* possibles. L'examen des distances à l'intérieur du cycle triazole ne permet pas à lui seul de trancher entre les formules 1H et 4H, les distances N(4)–C(5) et N(5)–C(5) étant équivalentes dans les limites des écarts-types. Une contribution importante de la formule 2H semble exclue à ce niveau car elle est peu compatible avec une distance C(4)–N(6) = 1,311 (5) Å correspondant à une liaison double et C(4)–N(4) = 1,346 (6) Å plus proche d'une liaison simple. L'analyse du Fourier-différence montrant un pic au voisinage de N(5) et surtout la présence d'un contact court intermoléculaire N(1)⋯N(5): 2,955 (5) Å [angle N(5)HN(1) = 160 (1)°], assimilable à une liaison hydrogène, indiquent que sans exclure totalement l'existence d'un certain pourcentage de la forme tautomère 4H, ni d'ailleurs de la forme 2H, la forme 1H a cependant le poids le plus grand. Remarquons que, dans les formes 1H et 4H, on trouve une liaison double C(4)–N(6), la différence entre les deux se situant au niveau des distances C(4)–C(5). Les cycles imidazole et triazole sont plans dans les limites d'erreur. L'atome de soufre de même que C(6) sont situés de façon significative hors du plan imidazole [$\Delta = 0,175$ (10) et 0,060 (10) Å, respectivement]. Le groupe nitro est tourné de près de 10° par rapport à ce plan. Ceci est certainement dû au nombre élevé de contacts intermoléculaires où interviennent O(1) et O(2). La Fig. 2 montre une vue de la structure suivant l'axe *c* de la maille. La liaison hydrogène N(5)⋯N(1)

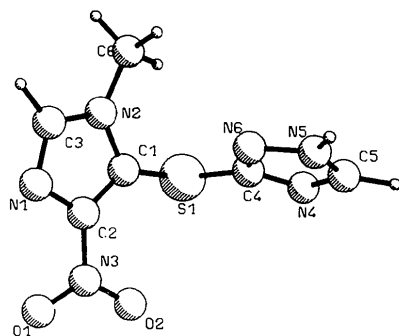


Fig. 1. Vue de la molécule avec la numérotation des atomes.

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires ($\times 10^4$) et les B_{eq} des atomes non hydrogène, avec les déviations standard

$$B_{\text{eq}} = \frac{8\pi^2}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

où a_i est la constante de la maille directe.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
C(1)	-41 (5)	3366 (3)	6046 (7)	3,2 (2)
C(2)	-1092 (5)	4064 (3)	5431 (7)	3,2 (2)
C(3)	-531 (5)	3718 (3)	8563 (7)	3,9 (2)
C(4)	-815 (6)	1845 (3)	3892 (7)	3,3 (2)
C(5)	-915 (6)	637 (3)	2125 (8)	4,8 (2)
C(6)	1327 (6)	2434 (4)	9448 (8)	4,9 (2)
N(1)	-1386 (4)	4286 (3)	6988 (6)	3,9 (2)
N(2)	312 (4)	3164 (3)	8077 (6)	3,7 (2)
N(3)	-1833 (4)	4545 (3)	3439 (6)	3,6 (2)
N(4)	81 (5)	1349 (3)	2458 (7)	4,7 (2)
N(5)	-1452 (5)	704 (3)	3302 (7)	4,2 (2)
N(6)	-981 (4)	1495 (3)	4504 (7)	4,1 (2)
O(1)	-2564 (4)	5237 (2)	3325 (6)	4,8 (2)
O(2)	-1673 (4)	4270 (3)	1979 (5)	4,9 (2)
S(1)	929 (1)	2884 (1)	4865 (2)	3,6 (1)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) avec les déviations standard entre parenthèses

C(2)–C(1)	1,379 (6)	S(1)–C(4)	1,763 (4)
N(2)–C(1)	1,361 (5)	N(4)–C(4)	1,346 (6)
S(1)–C(1)	1,756 (4)	N(4)–C(5)	1,322 (6)
N(1)–C(2)	1,350 (5)	N(5)–C(5)	1,318 (6)
N(3)–C(2)	1,430 (6)	N(2)–C(6)	1,466 (6)
N(1)–C(3)	1,320 (6)	O(1)–N(3)	1,231 (5)
N(2)–C(3)	1,352 (5)	O(2)–N(3)	1,220 (5)
N(6)–C(4)	1,311 (5)	N(6)–N(5)	1,372 (5)
N(2)–C(1)–C(2)	104,1 (3)	C(3)–N(2)–C(1)	107,5 (4)
S(1)–C(1)–C(2)	132,8 (3)	C(6)–N(2)–C(1)	126,8 (4)
S(1)–C(1)–N(2)	122,5 (3)	C(6)–N(2)–C(3)	125,5 (4)
N(1)–C(2)–C(1)	112,0 (4)	O(1)–N(3)–C(2)	117,4 (4)
N(3)–C(2)–C(1)	127,9 (4)	O(2)–N(3)–C(2)	118,9 (4)
N(3)–C(2)–N(1)	120,0 (4)	O(2)–N(3)–O(1)	123,6 (4)
N(2)–C(3)–N(1)	112,3 (4)	C(5)–N(4)–C(4)	102,0 (4)
N(6)–C(4)–N(4)	116,3 (4)	N(6)–N(5)–C(5)	110,1 (4)
S(1)–C(4)–N(4)	119,0 (3)	N(5)–N(6)–C(4)	101,0 (3)
S(1)–C(4)–N(6)	124,7 (3)	C(4)–S(1)–C(1)	99,6 (2)
N(5)–C(5)–N(4)	110,7 (4)		

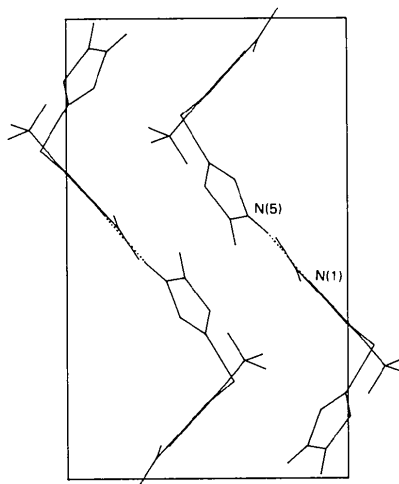


Fig. 2. Vue de la structure suivant l'axe *c*.

conduit à la formation de chaînes moléculaires infinies en zig-zag, la cohésion entre celles-ci étant assurée par de nombreux contacts de van der Waals.

Les auteurs remercient MM les Professeurs J. Toussaint et C. L. Lapière pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail ainsi que M M. Vermeire pour sa précieuse assistance technique.

Références

- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 1271–1273

The Structure of 2,2'-Diphenyl-1,1'-(1,3-phenylene)diethanedione, C₂₂H₁₄O₄

BY ASHFAQUZZAMAN SYED* AND EDWIN D. STEVENS

Department of Chemistry, University of New Orleans, New Orleans, LA 70148, USA

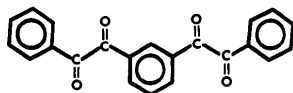
AND CHERYL L. KLEIN

Department of Chemistry, Xavier University of Louisiana, New Orleans, Louisiana 70125, USA

(Received 27 May 1983; accepted 14 March 1984)

Abstract. $M_r = 342.4$, orthorhombic, $Pbca$, $a = 7.756$ (2), $b = 14.864$ (1), $c = 29.523$ (3) Å, $V = 3403.6$ (14) Å³, $Z = 8$, $D_m = 1.34$ (1), $D_x = 1.336$ g cm⁻³, $Mo K\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 0.86$ cm⁻¹, $F(000) = 1424$, $T = 300$ K, final $R = 0.035$, $R_w = 0.039$ for 1217 unique reflections. Adjacent carbonyl groups are arranged in an antiparallel configuration. Three of the carbonyl groups are approximately planar with the central phenyl ring. The other two phenyl rings are twisted by 40.4 (3) and 88.1 (3)° with respect to the central phenyl ring. The molecules are held together by van der Waals forces.

Introduction. The crystal structure analysis of the title compound was undertaken as a part of a program to determine the structures of benzophenones and related compounds to study the changes in ground- and excited-state geometry of the carbonyl group.



Experimental. Bright-yellow rectangular crystals obtained by slow evaporation of solution of compound in carbon tetrachloride–acetone mixture, D_m measured by flotation (xylene + bromobenzene). Data collected on CAD-4 diffractometer from crystal $0.18 \times 0.18 \times 0.40$ mm; systematic absences $h0l$ for $l = 2n + 1$, $hk0$ for $h = 2n + 1$ and $0kl$ for $k = 2n + 1$ confirmed space

group $Pbca$; cell constants from least-squares analysis of 25 reflections with $18 \leq 2\theta \leq 3\theta^\circ$ measured on diffractometer; $\omega:2\theta$ scan mode to measure 2982 reflections with $\theta \leq 25^\circ$; $0 \leq h \leq 9$, $0 \leq k < 17$, $0 < l < 35$; 1217 unique reflections based on $I > 3\sigma(I)$ used in the refinement; Lorentz–polarization correction, no absorption correction; no significant variations in intensities of 3 standards; structure determined using *MULTAN78* (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978; Frenz, 1982); E map revealed positions of all nonhydrogen atoms of the molecule; subsequent difference Fourier map gave all but three hydrogens which were located from the knowledge of the geometry of the benzene ring; isotropic full-matrix least-squares refinement with unit weights gave $R = 0.090$; full-matrix least squares with anisotropic thermal parameters for all C's and O's and isotropic for all H's brought R to 0.039; extinction correction applied in final cycles refined to a coefficient = 1.7×10^{-7} mm; refinement converged to $R = 0.035$, $R_w = 0.039$, minimizing $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, where $w = 1/\sigma^2(F)$; $S = 1.33$, max. $\Delta/\sigma = 0.01$. Scattering factors from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). All calculations performed on PDP 11/34 computer using the *SDP* program system (Frenz, 1982).†

† Lists of structure factors, additional bond lengths and angles, and anisotropic thermal parameters have been deposited with the British Library Lending Division as Supplementary Publication No. SUP 39343 (18 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

* On leave from Tata Iron & Steel Co., Jamshedpur, India.