

Fig. 2. Crystal structure of D-35 projected along [100].

Fig. 2 shows a projection of the crystal structure along [100]. The phenyl groups are arranged parallel to (120). The shortest distance between non-H atoms of two anthraquinone groups is 3.44 (3) Å. This is comparable with the values of 3.4–3.5 Å that were found for D-27, D-52M and D-43 and which point to slight van der Waals interactions between the aromatic systems, taking the 'van der Waals radius' as 1.85 Å (Weast, 1975). The distance between two phenyl

groups related by the translation vector [100] is 3.80 (3) Å, which is significantly greater than the values of ~3.45 Å that were observed for the dyes that contain only one phenylamino substituent. For D-43 there is no close contact between the phenyl groups.

We are indebted to the Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, and the Deutsche Forschungsgemeinschaft for financial support.

#### References

- FOITZIK, J. K. & HAASE, W. (1987). In the press.  
 FOITZIK, J. K. & PAULUS, H. (1986). *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **3**, 15–21.  
 FOITZIK, J. K., PAULUS, H. & HAASE, W. (1986a). *Acta Cryst.* **C42**, 106–107.  
 FOITZIK, J. K., PAULUS, H. & HAASE, W. (1986b). *Acta Cryst.* **C42**, 108–109.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)  
 PELLATT, M. G., ROE, I. H. C. & CONSTANT, J. (1980). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **59**, 299–316.  
 QUOTSCHALLA, U. & HAASE, W. (1987). In preparation.  
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.  
 WEAST, R. C. (1975). Editor. *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th ed., p. D-178. Cleveland, Ohio: CRC Press Inc.

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 1168–1171

## Tétrabenzo[*c,h,l,q*]- (tétrathia-1,2,10,11 tétraaza-5,7,14,16 cyclooctadécane)

PAR L. BALDE ET N. RODIER

Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

J. MAYRARGUE ET M. MIOCQUE

Laboratoire de Chimie organique (UA CNRS 496), Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

ET D. BESANTY ET G. E. MOUSSA

Université Aïn Shams, Le Caire, Egypte

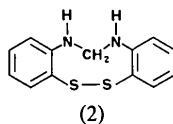
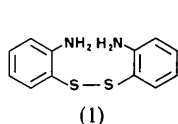
(Reçu le 12 juin 1986, accepté le 27 janvier 1987)

**Abstract.**  $C_{26}H_{24}N_4S_4$ ,  $M_r = 520.8$ , monoclinic,  $C2/c$ ,  $a = 16.586$  (4),  $b = 9.510$  (2),  $c = 15.300$  (4) Å,  $\beta = 95.20$  (2)°,  $V = 2403.4$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.439$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 0.402$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1088$ ,  $T = 294$  (1) K,  $R = 0.057$  for 792 independent reflections [ $I > \sigma(I)$ ]. There is half a molecule per asymmetric unit. At the junction of the two halves, a C atom occupies two positions in

statistical disorder. Two benzene rings are linked either by a disulfide or by a diaminomethyl group. The molecules are distributed along the  $x = 0$ ,  $x = \frac{1}{2}$  and  $z = \pm \frac{1}{4}$  planes. The cohesion of the structure is due to van der Waals interactions.

**Introduction.** La détermination de la structure du tétrabenzo[*c,h,l,q*]- (tétrathia-1,2,10,11 tétraaza-5,7,-

14,16 cyclooctadécane) a été entreprise dans le cadre de la synthèse et de l'étude d'analogues de la phénothiazine. L'objectif poursuivi est l'obtention de composés possédant un hétérocycle central à 7, 8 ou 9 sommets et susceptibles de présenter, comme la phénothiazine, une activité antiparasitaire. La réaction du formaldéhyde sur le disulfure (1), réalisée en vue d'obtenir le composé (2), donne un produit dont il est malaisé d'établir l'identité en raison de sa très grande insolubilité dans les solvants usuels. En particulier, il est impossible d'en obtenir des spectres de RMN  $^1\text{H}$  ou  $^{13}\text{C}$ . Les résultats de l'analyse élémentaire sont en accord avec la formule (2), mais la spectrographie de masse par ionisation chimique dans l'ammoniac montre un fragment de masse molaire 273, c'est-à-dire supérieure à celle du composé (2). L'étude par diffraction des rayons X a donc été envisagée pour résoudre la structure moléculaire. Des cristaux de médiocre qualité ont pu être obtenus par évaporation lente d'une solution dans la pyridine, solvant dans lequel le composé étudié est légèrement soluble.



**Partie expérimentale.** Cristal parallélépipédique:  $0,05 \times 0,20 \times 0,30$  mm. Dimensions de la maille déterminées sur monocristal avec 25 réflexions telles que  $5,34 \leq \theta \leq 17,31^\circ$ . Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4.  $0,049 \leq (\sin\theta)/\lambda \leq 0,527 \text{ \AA}^{-1}$ .  $0 \leq h \leq 17$ ,  $0 \leq k \leq 10$ ,  $-16 \leq l \leq 16$ . Réflexions de contrôle: 420, 221 et 004.  $\sigma(I)/I_{\text{moyen}}$  (contrôle): 0,0026. 1467 réflexions indépendantes mesurées, 675 inobservées [ $I \leq \sigma(I)$ ]. Programme MULTAN11/82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982). H: série de Fourier des  $\Delta F$ . Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Paramètres affinés:  $x, y, z$  et  $\beta_{ij}$  de S, N et C. Paramètres des H non affinés: peu de réflexions observées.  $R = 0,057$ ,  $wR = 0,046$ ,  $w = 1/\sigma^2(F)$ ,  $S = 1,20$ .  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,05$ ,  $|\Delta\rho|_{\text{max}} = 0,32$  (8) e  $\text{\AA}^{-3}$ . Programmes de calcul du système SDP (Frenz, 1982). Dessin de la molécule (Fig. 1): programme ORTEP (Johnson, 1965). Angles des plans moyens des cycles: *Best-Plane Program* (Ito & Sugawara, 1983).

Les extinctions systématiques sont celles des deux groupes spatiaux  $Cc$  ( $n^\circ 9$ ) et  $C2/c$  ( $n^\circ 15$ ). La répartition statistique des facteurs de structure normalisés en fonction de leur intensité est en très bon accord avec celle prévue par la théorie pour une structure centrosymétrique. La résolution et l'affinement ont donc été réalisés dans le groupe  $C2/c$ . Dans cette hypothèse, l'unité asymétrique contient une demi-molécule. A la jonction entre les deux moitiés se

trouvent C(1) [positions 8(*f*)] et C(18) [positions 4(*e*)]. On est ainsi conduit à attribuer à C(1) un taux d'occupation de 0,5. N(2) est relié à N(2<sup>i</sup>) [(*i*):  $2-x, y, \frac{1}{2}-z$ ] tantôt par l'intermédiaire de C(1), tantôt par l'intermédiaire de C(1<sup>i</sup>). La forme de l'ellipsoïde d'agitation thermique de C(1) et le fait que les incertitudes sur ses coordonnées soient environ deux fois plus grandes que celles qui affectent les coordonnées des autres atomes de carbone semblent indiquer que la position trouvée pour cet atome n'est qu'une position moyenne. Ce désordre est aussi susceptible d'expliquer l'agitation thermique importante de N(2).

Parallèlement, une étude a été effectuée dans le groupe  $Cc$ . Compte tenu du petit nombre de réflexions, les affinements ont été réalisés avec des facteurs de température isotropes pour tous les atomes. Cette étude confirme la présence de C(1) sur deux sites, c'est-à-dire sur l'ensemble des huit positions prévues par la symétrie  $C2/c$ . Par ailleurs, elle fournit pour les distances interatomiques et les angles des liaisons des résultats inacceptables. Par exemple, dans les cycles benzéniques, les valeurs trouvées pour les distances C—C entre atomes voisins vont de 0,95 à 1,70 Å. C'est la raison pour laquelle le groupe  $C2/c$  a été conservé. Les coordonnées atomiques sont rapportées dans le Tableau 1, les principales distances interatomiques et les angles des liaisons dans le Tableau 2.\*

**Discussion.** La molécule contient un cycle octadécane dans lequel interviennent quatre noyaux benzéniques. Ceux-ci sont liés les uns aux autres par deux groupements disulfure et deux groupements diaminométhyle. Les numéros attribués aux atomes de la demi-molécule constituant l'unité asymétrique sont indiqués sur la Fig. 1. Ils ont été choisis de façon arbitraire et sont, de ce fait, indépendants de la nomenclature officielle.

Les cycles benzéniques *A* et *B* sont plans aux incertitudes près. Les atomes les plus éloignés des plans moyens correspondants [plans  $P(A)$  et  $P(B)$ ] sont respectivement C(6) [0,019 (8)] et C(12) [0,018 (8) Å]. Le paramètre  $\chi^2$  vaut 14 dans le premier cas et 18 dans le second. Les angles dièdres formés par les plans des quatre cycles présents dans la molécule ont les valeurs suivantes:  $P(A)P(B)$  32,6 (3),  $P(A)P(A^i)$  49,8 (3),  $P(A)P(B^i)$  77,8 (3) et  $P(B)P(B^i)$  84,7 (3) $^\circ$ . N(2) et S(9) ne sont pas situés dans le plan  $P(A)$ , mais ils s'en écartent peu. Le premier en est distant de 0,051 (7) Å et le second de 0,114 (2) Å. Il en est de même pour N(17) et S(10) par rapport à  $P(B)$  dont ils sont éloignés respectivement de 0,032 (6) et de 0,182 (2) Å.

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43756: 11 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.

Les distances C—C entre deux atomes voisins vont de 1,34 (1) à 1,41 (1) Å dans le cycle *A*, de 1,35 (1) à 1,42 (1) Å dans le cycle *B* et admettent, dans les deux cycles, la même longueur moyenne [1,38 (1) Å]. Deux angles valenciels endocycliques diffèrent de la valeur idéale de quantités supérieures à l'incertitude. Ce sont C(4)—C(3)—C(8) [116,2 (6)] et C(13)—C(14)—C(15) [122,3 (7)°].

Les deux liaisons C—S [1,762 (8) et 1,756 (7) Å], entre un atome de soufre et un atome de carbone aromatique, sont comparables à leurs homologues dans le sulfure de bis(phénylsulfonyl) (1,76 Å) (Wyckoff, 1971*a*) ou dans le sulfure de bis(*p*-tolyle) (1,78 Å) (Wyckoff, 1971*b*). Il en est de même pour la liaison S—S [2,084 (3) Å]. La même liaison mesure 2,07 Å dans le premier composé cité et 2,075 Å dans le second.

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

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}abc\cos\gamma + \beta_{13}acc\cos\beta + \beta_{23}bcc\cos\alpha).$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
C(1)	1,044 (1)	0,431 (2)	0,7406 (9)	6,2 (5)
N(2)	0,9835 (4)	0,3745 (8)	0,6760 (4)	6,5 (2)
C(3)	0,9395 (4)	0,4336 (8)	0,6049 (4)	3,7 (2)
C(4)	0,9034 (5)	0,5674 (9)	0,6086 (5)	5,3 (2)
C(5)	0,8611 (5)	0,6248 (8)	0,5363 (7)	6,3 (2)
C(6)	0,8539 (5)	0,5572 (9)	0,4588 (6)	6,0 (2)
C(7)	0,8857 (4)	0,4263 (9)	0,4534 (5)	4,2 (2)
C(8)	0,9280 (4)	0,3634 (8)	0,5242 (4)	3,0 (2)
S(9)	0,9642 (1)	0,1903 (2)	0,5146 (1)	3,97 (5)
S(10)	0,8600 (1)	0,0748 (2)	0,5318 (1)	3,84 (4)
C(11)	0,8460 (4)	0,0972 (7)	0,6433 (4)	2,8 (2)
C(12)	0,7877 (4)	0,1925 (9)	0,6643 (5)	4,2 (2)
C(13)	0,7674 (5)	0,2031 (9)	0,7522 (5)	4,8 (2)
C(14)	0,8088 (4)	0,1229 (9)	0,8140 (5)	4,4 (2)
C(15)	0,8684 (4)	0,0324 (8)	0,7944 (5)	3,5 (2)
C(16)	0,8884 (4)	0,0190 (7)	0,7089 (4)	2,7 (2)
N(17)	0,9485 (4)	-0,0703 (7)	0,6885 (4)	4,1 (2)
C(18)	1	-0,153 (1)	$\frac{1}{2}$	3,4 (3)

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å), angles des liaisons (°) et écarts-type

C(1)—N(2)	1,45 (2)	S(9)—S(10)	2,084 (3)
C(1)—N(2')	1,50 (2)	S(10)—C(11)	1,756 (7)
N(2)—C(3)	1,375 (9)	C(11)—C(12)	1,38 (1)
C(3)—C(4)	1,41 (1)	C(11)—C(16)	1,389 (9)
C(3)—C(8)	1,40 (1)	C(12)—C(13)	1,42 (1)
C(4)—C(5)	1,37 (1)	C(13)—C(14)	1,35 (1)
C(5)—C(6)	1,34 (1)	C(14)—C(15)	1,36 (1)
C(6)—C(7)	1,36 (1)	C(15)—C(16)	1,38 (1)
C(7)—C(8)	1,37 (1)	C(16)—N(17)	1,367 (9)
C(8)—S(9)	1,762 (8)	N(17)—C(18)	1,443 (8)
N(2)—C(1)—N(2')	101 (1)	S(9)—S(10)—C(11)	104,1 (2)
C(1)—N(2)—C(3)	132 (1)	S(10)—C(11)—C(12)	117,5 (5)
N(2)—C(3)—C(4)	122,4 (7)	S(10)—C(11)—C(16)	122,3 (5)
N(2)—C(3)—C(8)	121,5 (7)	C(12)—C(11)—C(16)	120,1 (6)
C(4)—C(3)—C(8)	116,2 (6)	C(11)—C(12)—C(13)	119,9 (7)
C(3)—C(4)—C(5)	121,1 (7)	C(12)—C(13)—C(14)	118,2 (7)
C(4)—C(5)—C(6)	121,3 (8)	C(13)—C(14)—C(15)	122,3 (7)
C(5)—C(6)—C(7)	119,2 (8)	C(14)—C(15)—C(16)	120,4 (6)
C(6)—C(7)—C(8)	121,7 (7)	C(11)—C(16)—C(15)	119,0 (6)
C(3)—C(8)—C(7)	120,4 (7)	C(11)—C(16)—N(17)	120,0 (6)
C(3)—C(8)—S(9)	119,9 (5)	C(15)—C(16)—N(17)	121,0 (6)
C(7)—C(8)—S(9)	119,7 (6)	C(16)—N(17)—C(18)	126,1 (5)
C(8)—S(9)—S(10)	100,9 (3)		

Les distances C—N se répartissent en deux groupes. C(1)—N(2), C(1)—N(2') et N(17)—C(18), dont les longueurs vont de 1,443 (8) à 1,50 (2) Å, sont des liaisons 'simples'. Par contre, N(2)—C(3) [1,375 (9)] et C(16)—N(17) [1,367 (9) Å] sont du même ordre que les distances C—N rencontrées dans la pyridine (1,3402 Å) (Bak, Hansen-Nygaard & Rastrup-Andersen, 1958). Leurs longueurs s'expliquent par la conjugaison des électrons π de chacun des noyaux aromatiques et du doublet libre de l'atome d'azote qui lui est lié.

Si l'on prend pour rayons de van der Waals des atomes de carbone et de soufre, les valeurs suivantes proposées par Bondi (1964): *r*(C aliphatique) = 1,70,

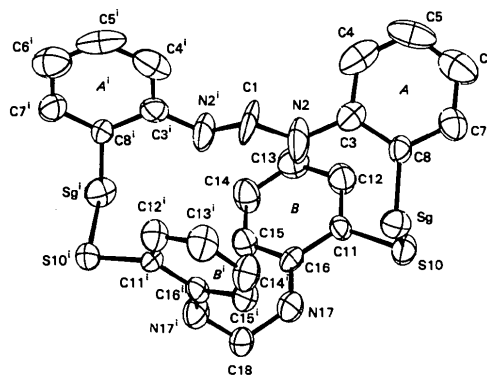


Fig. 1. Vue de la molécule en perspective et numérotation des atomes. Une seule position de C(1) est représentée.

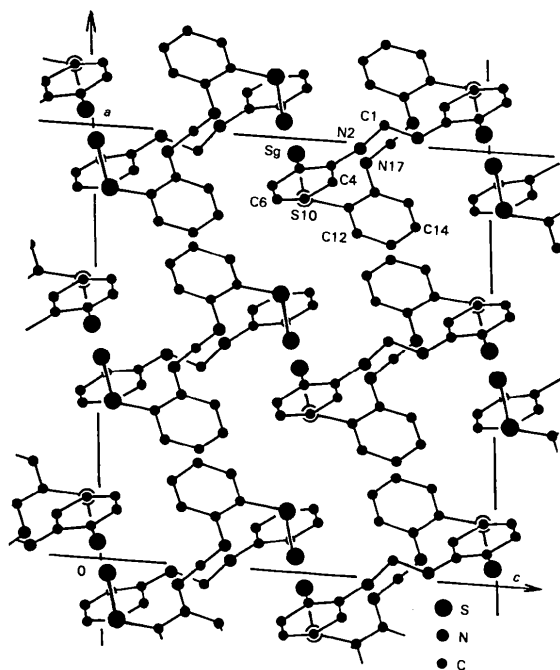


Fig. 2. Dessin de la structure vue selon [010]. Dans chaque molécule, une seule position de C(1) est représentée.

$r(\text{C aromatique}) = 1,77$ ,  $r(-\text{S}-) = 1,80 \text{ \AA}$ , on observe que les distances interatomiques intermoléculaires indiquées ci-après sont voisines de la somme des rayons des atomes concernés. Il s'agit de C(1)—C(7<sup>ii</sup>) [3,55 (2)] [(ii):  $2-x$ ,  $1-y$ ,  $1-z$ ], de C(3)—C(7<sup>ii</sup>) [3,38 (1)], de C(5)—S(9<sup>ii</sup>) [3,535 (9)] et de C(7)—C(12<sup>iii</sup>) [3,44 (1) \AA] [(iii):  $\frac{3}{2}-x$ ,  $\frac{1}{2}-y$ ,  $1-z$ ].

La Fig. 2 montre que les molécules sont distribuées le long des plans  $x=0$ ,  $x=\frac{1}{2}$  et  $z=\pm\frac{1}{4}$ . La cohésion intermoléculaire est due uniquement aux interactions de van der Waals.

#### Références

- BAK, B., HANSEN-NYGAARD, L. & RASTRUP-ANDERSEN, J. (1958). *J. Mol. Spectrosc.* **2**, 361–364.  
BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* pp. 441–451.

- FRENZ, B. A. (1982). *Structure Determination Package*. B. A. Frenz & Associates Inc., College Station, Texas, et Enraf-Nonius, Delft, Pays-Bas.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, Tableaux 2.2B, p. 99 et 2.3.1 p. 149. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)  
ITO, T. & SUGAWARA, Y. (1983). *Best-Plane Program*, 3<sup>e</sup> version (BP7C). The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-Shi, Saitama 351, Japon.  
JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport 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. (1982). *MULTAN*11/82. *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.  
WYCKOFF, R. W. G. (1971a). *Crystal Structures* Tome 6, partie 2, pp. 148–150 New York: Interscience.  
WYCKOFF, R. W. G. (1971b). *Crystal Structures*, Tome 6, partie 2, pp. 123–124. New York: Interscience.

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 1171–1173

## Structure of 4,4'-Dimethyl-2,2'-bithiazole

BY A. BOLOGNESI, M. CATELLANI, S. DESTRI AND W. PORZIO\*

*Istituto di Chimica delle Macromolecole del CNR, Via Bassini 15, 20133 Milano, Italy*

(Received 4 October 1986; accepted 26 January 1987)

**Abstract.** 4,4'-Dimethyl-2,2'-bithiazole,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$ ,  $M_r = 196.26$ , monoclinic,  $P2_1/a$ ,  $a = 7.693$  (8),  $b = 12.139$  (10),  $c = 5.241$  (8) \AA,  $\beta = 108.2$  (1) $^\circ$ ,  $V = 464.9$  (9) \AA<sup>3</sup>,  $D_x = 1.40$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$  \AA,  $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 46.7$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 204$ ,  $T = 293$  K,  $R = 5.9\%$  based on 719 independent reflections. The structure consists of the packing of planar dimers placed on inversion centers. Bond distances and angles are as expected; a short packing contact (N...H—C 2.59 \AA) indicates some acid character of this hydrogen.

**Introduction.** In the last decade many efforts have been devoted to producing polymers with electroconducting properties after the discovery of the metallic-like behaviour of doped polyacetylene (hereafter referred to as PA) (Shirakawa, Louis, MacDiarmid, Chiang & Heeger, 1977). More recently polyheterocyclic systems have attracted the attention of many researchers with the aim of overcoming the drawbacks of PA, namely lack of air stability and processability. Moreover, the conduction models proposed for these materials require further elucidation in order to be commonly accepted and to encourage potential applicative developments. In

particular, the nature of charge carriers, their number, the mobility in the system, the overlap of delocalized orbitals, *i.e.* the lateral packing, the band gap, the ionization potentials, the electronic affinities and so on, play a decisive role in understanding the complex phenomena occurring in the conduction process. From this point of view we are interested in polythiazole systems and we prepared 4,4'-dimethyl-2,2'-bithiazole as a model compound in order to obtain precise intercycle geometric parameters for *ab initio* calculations on this polymer. Here we present the crystal and molecular structures of this compound, and relate them to those of known thiazole derivatives.

**Experimental.** The synthesis of the title compound was carried out by cyclization of dithioamide and chloroacetone (Karrer, Leiser & Graf, 1944). Crystals suitable for X-ray analysis were obtained from a cold benzene/petroleum ether mixture. In Table 1 experimental details are summarized. Intensity data were collected on a Philips PW 1100 computer-controlled diffractometer with a randomly oriented crystal. Unit-cell parameters and their e.s.d.'s were determined by accurate centring of 24 strong reflections ( $\theta$  range 7–16 $^\circ$ ) and then refined by least squares. The structure was solved by the Patterson method; a subsequent

\* To whom all correspondence should be addressed.