

References

- CARIATI, F., MASON, R., ROBERTSON, G. B. & UGO, R. (1967). *Chem. Commun.* p. 408.
- FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4 SDP - A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Solution*. In *Computing in Crystallography*, edited by H. SCHENK, R. OLTJOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64-71. Delft Univ. Press.
- HARTLEY, F. R. (1973). *The Chemistry of Platinum and Palladium*. Barking, England: Applied Science Publishers.
- IBERS, J. A. & HAMILTON, W. C. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 781-782.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, Table 2.2, pp. 71-102; Table 2.3-1, pp. 149-150. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- ROBERTSON, G. B. & TUCKER, P. A. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 858-860.
- ROS, R., MICHELIN, R. A., BATAILLARD, R. & ROULET, R. (1977). *J. Organomet. Chem.* **139**, 355-359.
- TOLMAN, C. A. (1977). *Chem. Rev.* **77**, 313-348.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 1549-1552

Structure de Complexe Tétrathiafulvalène-Diméthyl-6,7 Tétracyano-11,11,12,12 Naphtoquinodiméthane-1,4 (TTF-DMTCNNQ)

PAR BERNARD BONNAUD, ALAIN PROUTIERE ET ROBERT VIANI*

Département de Physique, Université d'Abidjan, 04 BP 322, Abidjan 04, Côte d'Ivoire

ET MAURICE MONNIER, HUBERT BODOT ET JEAN-PIERRE AYCARD

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université de Provence, 13397 Marseille CEDEX 13, France

(Reçu le 11 juillet 1986, accepté le 27 janvier 1987)

Abstract. 2,2'-Bi-1,3-dithiolylidene-6,7-dimethyl-1,4-naphthalenediylidenebis(malononitrile), $C_{18}H_{10}N_4C_6H_4S_4$, $M_r = 626.73$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 10.499$ (4), $b = 7.239$ (4), $c = 16.879$ (5) Å, $\alpha = 86.08$ (4), $\beta = 112.26$ (3), $\gamma = 107.15$ (3)°, $V = 1133$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_m = 3.69$ (2), $D_x = 3.675$ Mg m⁻³, $\lambda(Cu K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 3.853$ mm⁻¹, $F(000) = 500$, $T = 298$ K, final $R = 0.065$ for 2826 observed reflections. The bond lengths and angles of TTF agree with those of the uncomplexed molecule, but the molecule has a boat conformation and not the chair of the free molecule. DMTCNNQ has similar bond lengths to the uncomplexed non-methylated molecule (TCNNQ), indicating there is no charge transfer with TTF. DMTCNNQ has a less-marked boat conformation than TCNNQ with the C(CN)₂ groups twisted around the methylene bonds. Intra- and intermolecular interactions and the alternate donor-acceptor structure in the packing explain the zero conductivity of this compound.

Introduction. Depuis les résultats de Kistenmacher, Phillips & Cowan (1974) sur le complexe TTF-TCNQ, de nombreux travaux ont été effectués sur cette famille de 'métaux organiques'. Dans le cadre d'une étude des relations structure-conductivité nous avons été amené à synthétiser ce complexe du tétrathiafulvalène (TTF) et

du diméthyl-6,7 tétracyano-11,11,12,12 naphtoquinodiméthane-1,4 (DMTCNNQ).

Partie expérimentale. Complexe obtenu par précipitation lente d'une solution de chloroforme contenant du TTF et du DMTCNNQ, recristallisé dans le chloroforme. Cristal en forme d'aiguille parallélépipédique de couleur rouge 0,70 × 0,22 × 0,05 mm, D_m mesurée par flottaison. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-3, balayage $\theta-2\theta$. Paramètres de la maille obtenus à partir de 20 réflexions avec $14 \leq \theta \leq 58^\circ$. 3353 réflexions indépendantes mesurées ($\theta \leq 60^\circ$; $\sin\theta/\lambda \leq 0,561$ Å⁻¹), 2828 observées [$I > 2,5\sigma(I)$], 525 inobservées, $h - 11-11$, $k - 8-8$, $l 0-18$. Pas de correction d'absorption. Réflexion de référence 3,6,10 mesurée toute les 60 réflexions, pas de variation significative (3%). Structure déterminée par les méthodes directes (MULTAN80; Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980) et affinée par moindres carrés avec matrice complète (SHELX76; Sheldrick, 1976), quantité minimisée $\sum(|F_o| - |F_c|)^2$ sans pondération. Hydrogènes déterminés par synthèse Fourier différence exception faite de H(2) et H(613) placés en position théorique. Affinement anisotrope pour les atomes lourds, pas d'affinement pour les atomes d'hydrogène. Valeurs finales de $R = 0,065$; $wR = 0,065$; $w = 1$; $(\Delta/\sigma)_{\max}$ du dernier affinement = 0,77. Pour le dernier calcul de synthèse Fourier différence $(\Delta\rho)_{\max} = 0,54$, $(\Delta\rho)_{\min} =$

* Adresse actuelle: Département de Physique, Faculté des Sciences, Parc Valrose, 06034 Nice CEDEX, France.

-0,48 e Å⁻³. Valeurs des facteurs de diffusion issues de SHELX76.*

Discussion. Les coordonnées sont données dans le Tableau 1 et les vues des deux molécules dans la Fig. 1.

Structure moléculaire

TTF. Par comparaison à la molécule non complexée (Cooper, Kenney, Edmonds, Nagel, Wudl & Coppens, 1971) on note peu de modifications des longueurs de liaison et des angles de valence ($|\Delta l| \leq 0,03$ Å, $|\Delta \theta| \leq 2,5^\circ$). Les seules variations importantes apparaissent au niveau des angles dièdres, et des angles entre les plans des atomes des cycles S(32), S(35), C(33), C(34) et S(22), S(25), C(23), C(24) avec le plan des atomes centraux S(32), S(35), S(22), S(25), C(31), C(21) [12,5 (5) et 13,8 (5)° respectivement au lieu de 2,1 et 2,2°]. Ces variations conduisent à l'existence d'un conformation bateau différente de la conformation chaise adoptée par la molécule libre.

DMTCNNQ. Cette molécule est comparée au tetracyano-11,11,12,12 naphthoquinodiméthane-1,4 (TCNNQ) (Iwasaki, 1971). Excepté pour la liaison C(6)-C(7) [1,406 (6) Å] dont l'allongement ($\Delta l = 0,12$ Å) est vraisemblablement dû à l'existence des deux groupements méthyles portés par les carbones C(6) et C(7), les différences de longueurs de liaisons entre le TCNNQ et le DMTCNNQ complexé sont très faibles ($|\Delta l| \leq 0,03$ Å). Ceci traduit la valeur quasi nulle du transfert de charge entre le TTF et le DMTCNNQ (0,06 e⁻) (Flandrois & Chasseau, 1977).

Pour les angles de valence (cf. Tableau 2), les seules différences notables sont celles relatives aux angles des groupements carbonitriles ($3,1 \leq \Delta \theta \leq 6,2^\circ$) au lieu de ($1 \leq \Delta \theta \leq 3^\circ$). Cette non linéarité résulte de l'existence d'interactions intermoléculaires nucléophile-électrophile (cf. paragraphe suivant).

L'examen des valeurs des angles dièdres montre que le cycle quinonique C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(10)-C(9) adopte une conformation bateau moins marquée que pour le TCNNQ (Iwasaki, 1971). Les deux groupements C=C(CN)₂ sont *twistés* autour des doubles liaisons exocycliques de 3,8 (1) et 6,6 (1)° pour C(12), C(15), C(16), N(15), N(16) et C(11), C(14), C(13), N(13), N(14) respectivement.

Enfin, les angles entre le plan moyen du cycle benzénique C(9)-C(10)-C(5)-C(6)-C(7)-C(8) et les

plans contenant les atomes C(12), C(15), C(16), N(15), N(16) [13,7 (8)°] et celui contenant les atomes C(11), C(13), C(14), N(13), N(14) [19,2 (8)°] illustrent l'adaptation de la molécule aux interactions *peri* intramoléculaires entre les hydrogènes H(8) et H(5) et les groupements carbonitriles C(13)≡N(13) et C(15)≡N(15) respectivement.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents

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

	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
S(25)	1628 (2)	3631 (2)	3216 (1)	3,7 (1)
S(32)	-1308 (2)	3784 (3)	568 (1)	5,0 (2)
S(22)	2129 (2)	4772 (3)	1625 (1)	4,3 (1)
S(35)	-1833 (2)	2656 (3)	2158 (1)	4,2 (1)
C(23)	3544 (8)	4443 (10)	2504 (4)	4,5 (6)
C(34)	-3278 (9)	2107 (12)	1194 (5)	5,2 (7)
C(24)	3353 (7)	3911 (9)	3225 (4)	4,2 (5)
C(33)	-3095 (8)	2557 (12)	474 (5)	5,8 (7)
C(21)	869 (7)	3930 (9)	2123 (4)	3,6 (5)
C(31)	-574 (7)	3553 (9)	1662 (4)	3,8 (5)
C(1)	7784 (5)	1106 (7)	7047 (3)	2,7 (4)
C(4)	10726 (6)	1681 (8)	8162 (3)	2,8 (4)
C(10)	10376 (5)	1943 (7)	7253 (3)	2,6 (4)
C(9)	8921 (5)	1548 (7)	6688 (3)	2,5 (4)
C(5)	11417 (6)	2434 (9)	6878 (4)	3,2 (4)
C(3)	9541 (6)	795 (9)	8444 (4)	3,4 (4)
C(6)	12086 (6)	2614 (8)	6016 (3)	3,1 (4)
C(8)	8607 (6)	1766 (8)	5814 (3)	2,9 (4)
C(7)	9646 (6)	2257 (8)	5452 (3)	2,8 (4)
C(2)	8163 (6)	552 (9)	7913 (4)	3,3 (4)
C(71)	9242 (10)	2363 (11)	4514 (4)	3,8 (6)
C(61)	12276 (8)	3130 (14)	5657 (5)	5,1 (6)
C(16)	12321 (6)	1691 (9)	9675 (4)	3,3 (4)
C(14)	5329 (7)	467 (11)	6989 (4)	4,8 (6)
C(11)	6372 (6)	1164 (8)	6595 (4)	3,3 (4)
N(13)	5258 (6)	2446 (9)	5126 (4)	5,0 (5)
N(16)	12581 (6)	1364 (9)	10377 (3)	4,8 (5)
C(12)	12085 (6)	2128 (8)	8802 (3)	3,2 (4)
C(15)	13418 (7)	3103 (11)	8691 (4)	4,4 (5)
C(13)	5802 (6)	1880 (9)	5782 (4)	3,4 (5)
N(15)	14531 (6)	3853 (11)	8681 (4)	6,5 (6)
N(14)	4458 (7)	-96 (12)	7265 (5)	7,9 (8)

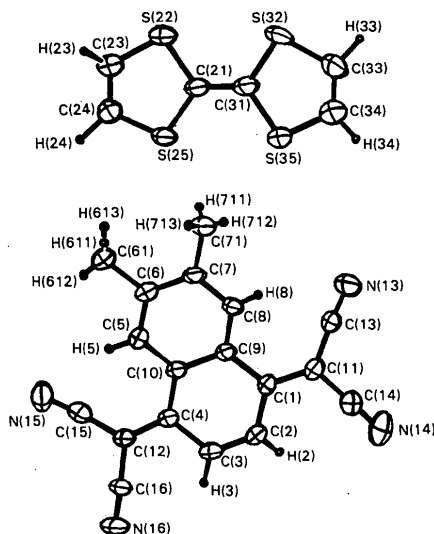


Fig. 1. Vue de la molécule avec la numérotation des atomes.

* Les listes des facteurs de structure, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des facteurs d'agitation thermique, des autres longueurs de liaison et angles de valence, des angles dièdres, des courtes distances interatomiques, la comparaison des angles dièdres du TCNNQ et du DMTCNNQ, ainsi que les figures des interactions intermoléculaires et des liaisons hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43886: 24 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.

Empilement cristallin et non conductivité

L'empilement cristallin (Fig. 2) est formé de colonnes parallèles à l'axe *b* dans lesquelles alternent régulièrement les molécules de TTF et de DMTCNNQ. Cet

Tableau 2. Longueurs de liaisons (Å) et angles de valence (°)

C(24)-S(25)	1,757 (6)	C(21)-S(25)-C(24)	94,8 (3)
C(21)-S(25)	1,737 (6)	C(31)-S(32)-C(33)	94,3 (3)
C(33)-S(32)	1,774 (8)	C(21)-S(22)-C(23)	93,8 (3)
C(31)-S(32)	1,728 (6)	C(31)-S(35)-C(34)	93,2 (4)
C(23)-S(22)	1,719 (7)	C(24)-C(23)-S(22)	119,7 (5)
C(21)-S(22)	1,769 (6)	C(33)-C(34)-S(35)	120,5 (7)
C(34)-S(35)	1,723 (8)	C(23)-C(24)-S(25)	116,1 (5)
C(31)-S(35)	1,769 (6)	C(34)-C(33)-S(32)	115,8 (6)
C(24)-S(23)	1,321 (9)	S(22)-C(21)-S(25)	114,4 (3)
C(33)-C(34)	1,306 (11)	C(31)-C(21)-S(25)	124,6 (4)
C(31)-C(21)	1,366 (8)	C(31)-C(21)-S(22)	121,0 (4)
C(9)-C(1)	1,479 (7)	S(35)-C(31)-S(32)	115,3 (4)
C(2)-C(1)	1,424 (7)	C(21)-C(31)-S(32)	123,8 (4)
C(11)-C(1)	1,399 (7)	C(21)-C(31)-S(35)	120,8 (4)
C(10)-C(4)	1,449 (7)	C(2)-C(1)-C(9)	118,0 (5)
C(3)-C(4)	1,458 (7)	C(11)-C(1)-C(9)	123,8 (5)
C(12)-C(4)	1,384 (7)	C(11)-C(1)-C(2)	118,2 (5)
C(9)-C(10)	1,421 (7)	C(3)-C(4)-C(10)	117,6 (5)
C(5)-C(10)	1,409 (7)	C(12)-C(4)-C(10)	127,0 (5)
C(8)-C(9)	1,387 (7)	C(12)-C(4)-C(3)	115,4 (5)
C(6)-C(5)	1,368 (7)	C(9)-C(10)-C(4)	120,2 (4)
C(2)-C(3)	1,348 (8)	C(5)-C(10)-C(4)	123,1 (5)
C(7)-C(6)	1,404 (7)	C(5)-C(10)-C(9)	116,7 (5)
C(6)-C(6)	1,528 (8)	C(10)-C(9)-C(1)	118,8 (4)
C(7)-C(8)	1,391 (7)	C(8)-C(9)-C(1)	122,1 (5)
C(71)-C(7)	1,479 (8)	C(8)-C(9)-C(10)	118,9 (5)
N(16)-C(16)	1,136 (7)	C(6)-C(5)-C(10)	123,3 (5)
C(12)-C(16)	1,429 (7)	C(2)-C(3)-C(4)	121,3 (5)
C(11)-C(14)	1,441 (8)	C(7)-C(6)-C(5)	120,2 (5)
N(14)-C(14)	1,138 (8)	C(61)-C(6)-C(5)	120,2 (5)
C(13)-C(11)	1,405 (8)	C(61)-C(6)-C(7)	119,5 (5)
C(13)-N(13)	1,146 (7)	C(7)-C(8)-C(9)	123,7 (5)
C(15)-C(12)	1,445 (8)	C(8)-C(7)-C(6)	117,0 (5)
N(15)-C(15)	1,140 (8)	C(71)-C(7)-C(6)	121,8 (5)
		C(71)-C(7)-C(8)	121,2 (6)
		C(3)-C(2)-C(1)	122,2 (5)
		C(12)-C(16)-N(16)	176,5 (6)
		N(14)-C(14)-C(11)	176,9 (7)
		C(14)-C(11)-C(1)	118,8 (5)
		C(13)-C(11)-C(1)	128,2 (5)
		C(13)-C(11)-C(14)	112,9 (5)
		C(16)-C(12)-C(4)	122,6 (5)
		C(15)-C(12)-C(4)	125,8 (5)
		C(15)-C(12)-C(16)	111,6 (5)
		N(15)-C(15)-C(12)	173,8 (6)
		N(13)-C(13)-C(11)	175,7 (6)

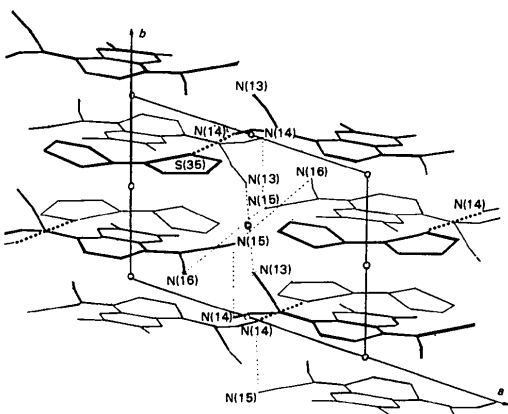


Fig. 2. Empilement moléculaire vu selon *c*, et représentation des interactions de transfert de charge S(35) N(14) et dipôle-dipôle -----.

empilement alterné face à face des accepteurs et des donneurs (type *ADAD*) est caractéristique des complexes non conducteurs (Torrance, 1979; Fabre, Torreilles, Vigroux & Giral, 1980).

Les molécules sont à peu près parallèles entre elles et légèrement inclinées sur l'axe *b* qui fait un angle de 10,0 (5)° avec la perpendiculaire au plan moyen des molécules. Leurs formes incurvées entraînent deux modes de recouvrement possibles dont un, le mode décalé, est rencontré dans les complexes conducteurs (*cf.* Fig. 3). Mais ici, les distances entre plans des molécules de TTF et de DMTCNNQ [3,59 (1) et 3,55 (1) Å] sont trop grandes pour permettre un transfert de charge au sein d'une même colonne. La seule distance permettant un tel phénomène (*d* = 3,279 Å) se situe entre N(14) et S(35ⁱⁱ) (*cf.* Fig. 2).

Les différents types d'interactions intermoléculaires (Tableau 3) sont repérés sur les empilements moléculaires:

Liaisons hydrogènes entre protons vinyliques à caractère acide et atomes d'azote ($2,24 \leq d_{N-H} \leq 2,81$ Å).

Interactions dipôle-dipôle (*cf.* Fig. 2) entre les groupements C(13)N(13) antiparallèles de deux molécules voisines (*d* = 3,271 Å).

Interactions nucléophile-électrophile, entre atomes de soufre nucléophiles et atomes de carbone électrophiles, responsables des déformations des groupements carbonitriles.

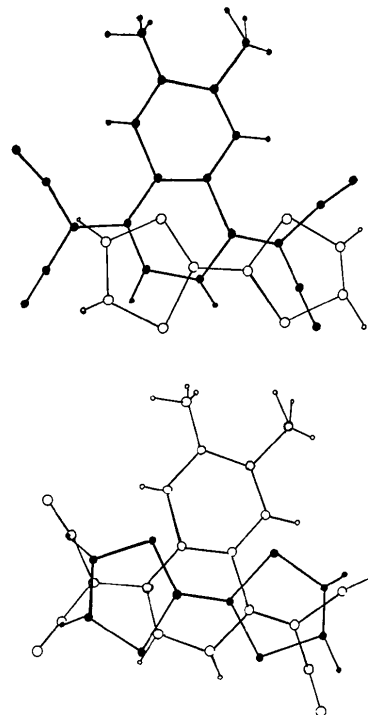


Fig. 3. Modes de recouvrement des molécules au sein d'une colonne en projection sur les plans moyens des atomes.

Tableau 3. *Interactions intermoléculaires (distances intermoléculaires en Å)*

Liasons hydrogène			
N(13)···H(24)—C(24)	2,25 (7)	N(15)···H(23)—C(23 ^b)	2,65 (8)
N(15)···H(33)—C(33 ^b)	2,46 (7)	N(16)···H(3)—C(3 ^b)	2,96 (5)
N(16)···H(2)—C(2 ^b)	2,56 (8)	N(14)···H(34)—C(34 ^a)	2,82 (9)
Interactions dipôle-dipôle			
N(13)···C(13 ^b)	3,271 (7)	C(13)···C(13 ^b)	3,481 (8)
N(13)···N(13 ^b)	3,451 (8)		
Interactions nucléophile-électrophile			
S(25)···C(13 ^b)	3,581 (7)	S(32)···C(16 ^b)	3,684 (8)
S(32)···C(12 ^b)	3,615 (7)	S(22)···C(2 ^b)	3,649 (7)
S(25)···C(9 ^b)	3,654 (6)		
Code de symétrie			
(i) 1-x, 1-y, 1-z		(iv) 2-x, -y, 2-z	
(ii) 2-x, 1-y, 1-z		(v) -x, -y, 1-z	
(iii) 2+x, y, 1+z			

Le caractère non conducteur de ce complexes est essentiellement du aux nombreuse interactions intra- et intermoléculaires présentes dans cette structure ainsi qu'au mode alterné de l'empilement (Torrance, 1979; Soos, 1978).

Ce travail a été en partie supporté financièrement par contrat du Ministère de la Coopération en soutient à la

Convention interuniversitaire entre les Universités d'Abidjan et d'Aix-Marseille I. Tous les calculs ont été effectués sur les ordinateurs IBM 4341 de l'Office Central de Mécanographie d'Abidjan.

Références

- COOPER, W. F., KENNEY, N. C., EDMONDS, J. W., NAGEL, A., WUDL, F. & COPPENS, P. (1971). *Chem. Commun.* pp. 889-890.
- FABRE, J. M., TORREILLES, E., VIGROUX, M. & GIRAL, L. (1980). *J. Chem. Res. (S)*, pp. 374-375; *(M)*, pp. 4572-4592.
- FLANDROIS, S. & CHASSEAU, D. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2744-2750.
- IWASAKI, F. (1971). *Acta Cryst.* B27, 1360-1368.
- KISTENMACHER, T. J., PHILLIPS, T. E. & COWAN, D. O. (1974). *Acta Cryst.* B30, 763-768.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data.* Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX.* Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- SOOS, Z. G. (1978). *J. Chem. Educ.* 55, 546-552.
- TORRANCE, J. B. (1979). *Molecular Metals*, pp. 7-14. New York: Plenum.

Acta Cryst. (1987). C43, 1552-1555

Structure of Thiamphenicol, D-threo-2,2-Dichloro-N-{2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)-2-[4-(methylsulfonyl)phenyl]ethyl}acetamide

BY M. GHOSH, A. K. BASAK AND S. K. MAZUMDAR

Crystallography and Molecular Biology Division, Saha Institute of Nuclear Physics, Sector I, Block 'AF', Bidhannagar, Calcutta-700 064, India

AND LÁSZLÓ PÁRKÁNYI AND ALAJOS KÁLMÁN

Central Research Institute of Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest 114, PO Box 17, H-1525, Hungary

(Received 4 July 1986; accepted 28 January 1987)

Abstract. C₁₂H₁₅Cl₂NO₅S, *M_r* = 356.2, orthorhombic, *P*2₁2₁2₁, *a* = 5.781 (1), *b* = 15.323 (1), *c* = 17.337 (2) Å, *V* = 1535.7 (5) Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.541, *D_m* = 1.550 Mg m⁻³, λ(Cu Kα) = 1.5418 Å, μ = 5.32 mm⁻¹, *F*(000) = 736, room temperature, final *R* = 0.044 for 1703 observed reflections. All suitable H atoms take part in a hydrogen-bonding network. The packing of the molecules in the crystal is found to be determined by the N—H···O and O—H···O hydrogen bonds.

Introduction. Thiamphenicol belongs to the chloramphenicol group of drugs. Structural studies of the broad

spectrum antibiotics, chloramphenicol and a number of related compounds, have not yet led to any definite conclusion about their mode of action at the molecular level. The present compound, thiamphenicol, is less active than chloramphenicol. It has also been established that the introduction of a variety of structural variations in the side chain and at the *para* position of the phenyl ring does not lead to a complete loss of its activity (Hansch, Nakamoto, Gorin, Denisevich, Garrett, Heman-Ackah & Won, 1973). In the title compound the —NO₂ group of the chloramphenicol molecule, at the *p* position of the phenyl ring, has been replaced by a methylsulfonyl —SO₂CH₃ group. The