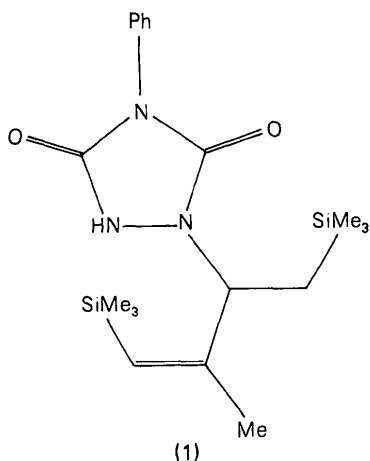


variables. $R = 0.050$, $wR = 0.052$, $S = 4.20$, where $w^{-1} = \sigma^2(F)$. Final $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.23$, $\Delta\rho_{\max} = 0.3$ and $\Delta\rho_{\min} = -0.3 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ in final difference Fourier map. Atomic scattering factors taken from *SHELXTL* program (Sheldrick, 1985). Table 1 gives the atom parameters and Table 2 selected bond distances and angles. Fig. 1 shows the molecule with the atom labelling.*



* Lists of all bond lengths and angles, atomic coordinates of H atoms, anisotropic thermal parameters, as well as those of structure factors have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 51770 (30 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

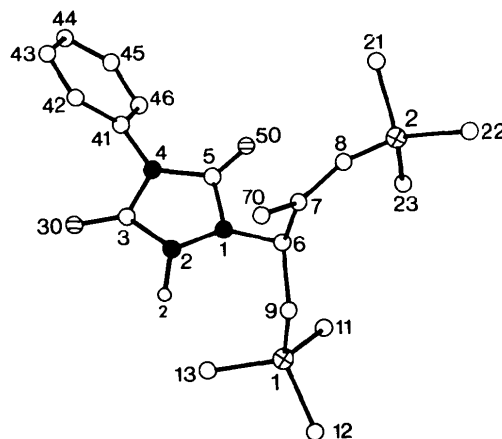


Fig. 1. A view of the molecule with the numbering scheme corresponding to Tables 1 and 2. White, black, lined, and crossed circles represent C, N, O, and Si atoms, respectively.

Related literature. (1) was synthesized by reaction of (*Z*)-2-methyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-2-butene with 4-phenyl-1*H*-1,2,4-triazole-3,5-(2*H*,4*H*)-dione (Adam & Schwarm, 1988). Mechanistical studies of related reactions have also been reported by Dubac & Laporterie (1987).

References

- ADAM, W. & SCHWARM, M. (1988). *J. Org. Chem.* **53**, 319–320.
 DUBAC, J. & LAPORTERIE, A. (1987). *Chem. Rev.* **87**, 319–334.
 SHELDRICK, G. M. (1985). *SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 1253–1255

Structure du Diméthylamino-4 Ethoxycarbonyl-4 Phényl-2 Thia-1 Aza-3 Butadiène

PAR LOÏC TOUPET

Groupe de Physique Cristalline, UA au CNRS 040804, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

ET JEAN-PAUL PRADÈRE, MOHAMED BOUZID ET HERVÉ QUINIOU

Laboratoire de Chimie Organique, UA au CNRS 475, Université de Nantes, 2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes CEDEX 03, France

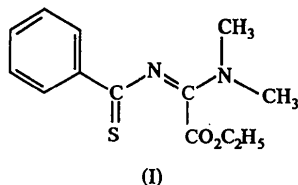
(Reçu le 8 juillet 1988, accepté le 3 janvier 1989)

Abstract. Ethyl dimethylamino(phenylthiocarbonylimino)acetate, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, $M_r = 264.4$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 7.920$ (4), $b = 10.813$ (3), $c = 16.007$ (4) Å, $U = 1370.7$ (9) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.28 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 2.2 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 560$, $T = 296 \text{ K}$, final $R = 0.050$ for 758

observations. The X-ray structure allows the reactivity of this compound to be explained.

Partie expérimentale. L'intérêt présenté par les réactions de cycloadditions 4 + 2 effectuées à partir du dérivé thia-1 aza-3 butadiène (I) (Tea, Pradère, Quiniou

& Toupet, 1985) a été particulièrement mis en évidence ces dernières années (Pradère, Rozé, Quiniou, Danion-Bougot, Danion & Toupet, 1986; Boger & Weinreb, 1987). Afin d'étudier la réactivité de l'hétérodiène (I), il était nécessaire de déterminer la position relative des groupements diméthylamino et carboxylate par rapport au groupement thiocarbonyle.



Le cristal (plaquette orange 0,05 × 0,15 × 0,15 mm) a été étudié sur un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius (radiation Mo K α , monochromateur au graphite). Les paramètres de maille sont obtenus par affinement à partir de 25 réflexions. La collection des données ($2\theta_{\max} = 50^\circ$, balayage $\omega/2\theta = 1$, $t_{\max} = 60$ s, h 0,9, k 0,12, l 0,19, contrôles d'intensité sans variation significative) donne 1423 réflexions indépendantes dont 758 observées avec $I > \sigma(I)$. La structure a été résolue à l'aide des méthodes directes. Après affinements des atomes avec un coefficient d'agitation thermique isotrope ($R = 0,073$) puis anisotrope ($R = 0,067$), les atomes d'hydrogène sont localisés à l'aide d'une différence de Fourier (entre 0,29 et 0,16 e Å⁻³). Le meilleur affinement par matrice complète (x , y , z , β_{ij} pour les atomes non-hydrogène, atomes d'hydrogène fixés) donne $R = 0,051$, $wR = 0,050$, $S = 1,12$, $(\Delta\rho)_{\max} = 0,12$ e Å⁻³. Les paramètres atomiques sont rassemblés dans le Tableau 1, les distances et angles des liaisons dans le Tableau 2.* La Fig. 1 montre une vue en perspective de la molécule: le motif thia-aza-butadiène (enchaînement S=C4-N2-C3-N1) est proche de la planéité [angles de torsion S-C4-N2-C3: 160,4 (6), C4-N2-C3-N1: -20,4 (6)°] et conjugué [C4-N2: 1,335 (6), N2-C3: 1,300 (6), C3-N1: 1,328 (7) Å]. La particularité de cette structure est la position *anti* du groupement diméthylamino par rapport au groupement thiocarbonyle. Cette configuration externe permet de noter que les réactions d'hétérocyclisation intramoléculaires observées pour les amino-4 thia-1 butadiènes substitués (Verboom, Hamzink, Reinhoudt & Visser, 1984; Tea, Pradère & Quiniou, 1986) sont défavorisées dans le cas de l'hétérodiène (I).

* 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 51734: 7 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.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et écarts-type*

$$B_{eq} = (4/3)[a^2B(1,1) + b^2B(2,2) + c^2B(3,3) + ab(\cos\gamma)B(1,2) + ac(\cos\beta)B(1,3) + bc(\cos\alpha)B(2,3)].$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
S	0,7506 (3)	-0,0038 (2)	0,4496 (1)	4,71 (3)
O1	0,5733 (7)	0,0653 (4)	0,6451 (3)	5,9 (1)
O2	0,3820 (5)	-0,0010 (4)	0,5517 (3)	5,0 (1)
N1	0,5857 (7)	-0,2064 (5)	0,6676 (3)	4,4 (1)
N2	0,6153 (7)	-0,1986 (4)	0,5262 (3)	3,6 (1)
C1	0,535 (1)	-0,1582 (6)	0,7473 (4)	5,8 (2)
C2	0,658 (1)	-0,3324 (6)	0,6673 (4)	5,3 (2)
C3	0,5763 (8)	-0,1445 (5)	0,5961 (4)	3,6 (1)
C4	0,6562 (8)	-0,1414 (5)	0,4551 (4)	3,5 (1)
C5	0,6169 (8)	-0,2151 (6)	0,3785 (4)	3,6 (1)
C6	0,5358 (9)	-0,3281 (5)	0,3866 (4)	4,0 (2)
C7	0,490 (1)	-0,3952 (6)	0,3165 (4)	5,4 (2)
C8	0,527 (1)	-0,3512 (6)	0,2381 (4)	5,1 (2)
C9	0,609 (1)	-0,2390 (6)	0,2302 (4)	5,2 (2)
C10	0,6508 (9)	-0,1711 (6)	0,2995 (4)	4,1 (2)
C11	0,5154 (8)	-0,0116 (6)	0,6004 (4)	4,4 (1)
C12	0,309 (1)	0,1212 (7)	0,5485 (6)	8,3 (2)
C13	0,199 (1)	0,1335 (8)	0,4817 (7)	10,2 (3)

Tableau 2. *Principales distances interatomiques (Å) et angles valencielles (°) avec écarts-type*

S	C4	1,667 (5)	C3	C11	1,517 (8)		
O1	C11	1,189 (7)	C4	C5	1,496 (7)		
O2	C11	1,318 (6)	C5	C6	1,386 (7)		
O2	C12	1,442 (8)	C5	C10	1,377 (7)		
N1	C1	1,435 (7)	C6	C7	1,384 (8)		
N1	C2	1,477 (7)	C7	C8	1,374 (8)		
N1	C3	1,328 (7)	C8	C9	1,382 (8)		
N2	C3	1,300 (6)	C9	C10	1,371 (8)		
N2	C4	1,335 (6)					
C11	O2	C12	114,9 (5)	C4	C5	C10	121,9 (5)
C1	N1	C2	116,5 (5)	C6	C5	C10	118,8 (5)
C1	N1	C3	124,6 (5)	C5	C6	C7	120,4 (6)
C2	N1	C3	118,9 (5)	C6	C7	C8	120,3 (6)
C3	N2	C4	125,6 (5)	C7	C8	C9	119,2 (6)
N1	C3	N2	120,1 (5)	C8	C9	C10	120,6 (6)
N1	C3	C11	117,1 (6)	C5	C10	C9	120,8 (5)
N2	C3	C11	122,8 (5)	O1	C11	O2	127,1 (6)
S	C4	N2	124,6 (5)	O1	C11	C3	124,6 (6)
S	C4	C5	121,7 (5)	O2	C11	C3	108,1 (6)
N2	C4	C5	113,6 (4)	O2	C12	C13	111,5 (7)
C4	C5	C6	119,3 (5)				

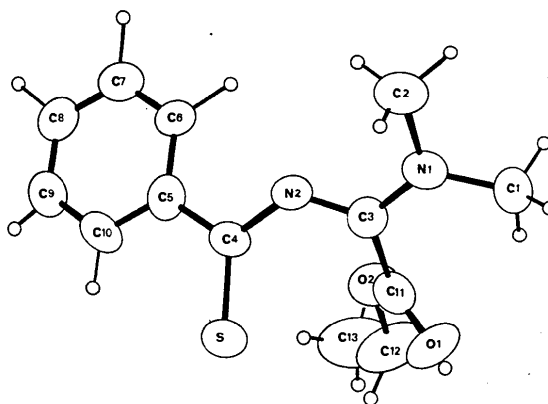


Fig. 1. Une vue en perspective de la molécule.

Références

- BOGER, D. L. & WEINREB, S. M. (1987). *Organic Chemistry*, Tome 47, ch 9, p. 261. London, New York: Academic Press.
- PRADÈRE, J. P., ROZÉ, J. C., QUINIOU, H., DANION-BOUGOT, D., DANION, D. & TOUPET, L. (1986). *Can. J. Chem.* **64**, 597.

- TEA, C. G., PRADÈRE, J. P. & QUINIOU, H. (1986). *Synth. Commun.* **16**, 79.
- TEA, C. G., PRADÈRE, J. P., QUINIOU, H. & TOUPET, L. (1985). *J. Chem. Soc. Perkin I*, p. 1875.
- VERBOOM, W., HAMZINK, M. R. J., REINHOUTD, D. N. & VISSER, R. (1984). *Tetrahedron Lett.* **25**, 4309.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 1255–1256

2,7-Dimethoxynaphthalene

BY PHILIPPE PRINCE, FRANK R. FRONCZEK AND RICHARD D. GANDOUR*

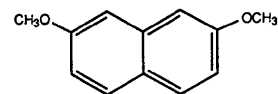
Department of Chemistry, Louisiana State University, Baton Rouge, LA 70803-1804, USA

(Received 11 January 1989; accepted 6 March 1989)

Abstract. $C_{12}H_{12}O_2$, $M_r = 188.2$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 6.109$ (3), $b = 8.235$ (2), $c = 19.713$ (3) Å, $V = 991.8$ (9) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.260$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 0.79$ cm⁻¹, $F(000) = 400$, $T = 293$ K, $R = 0.047$ for 737 observations (of 1337 unique data). The average deviation from planarity is 0.013 (3) Å with a maximum of 0.027 (3) Å for the fused rings. Steric interaction between the methyl groups and the adjacent H atoms is responsible for opening the angles between the methoxy groups and the rings. The $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}-\text{C}$ angles are 125.5 (3)° [125.0 (3)°] where the methyl group is *syn* to the hydrogen, and 114.3 (3)° [114.2 (3)°] where it is *anti*.

Experimental. Colorless plates of (1), m.p. 412–413 K, were isolated by recrystallization in dichloromethane/hexane from the crude reaction product of 2,7-naphthalenediol and dimethyl sulfate with sodium hydroxide in water at reflux temperature (Johansson, Mellin & Hacksell, 1986). Crystal size 0.13 × 0.43 × 0.45 mm, capillary-mounted, space group from systematic absences $h00$ with h odd, $0k0$ with k odd and $00l$ with l odd, cell dimensions from setting angles of 25 reflections having $10 < \theta < 11^\circ$. Data collection on Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer, Mo $K\alpha$ radiation, graphite monochromator, $\omega-2\theta$ scans designed for $I = 50\sigma(I)$, subject to max. scan time = 180 s, scan rates varied 0.39–4.00° min⁻¹. Two octants of data having $2 < 2\theta < 55^\circ$, $-7 \leq h \leq 7$, $0 \leq k \leq 10$, $0 \leq l \leq 25$ measured. Data corrected for background, Lorentz and polarization effects, not for absorption. Standard reflections 102, 020, 006 varied randomly 2.4%, and no decay correction was applied. The two octants (2486 measurements) merged, $R_{\text{int}} = 0.029$, to yield 1337 unique data, 737 observed with $I > 1\sigma(I)$.

Structure solved by direct methods, using *MULTAN*11/82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982), refined by full-matrix least squares based upon F with weights $w = 4F_o^2 Lp[S^2(C + R^2B) + (0.02F_o^2)^2]^{-1}$, where S = scan rate, C = integrated count, R = scan time/background time, B = background count, using Enraf-Nonius *SDP* (Frenz & Okaya, 1980), scattering factors of Cromer & Waber (1974), anomalous coefficients of Cromer (1974). Non-H atoms refined anisotropically; H atoms located by ΔF map and included as fixed contributions with $\text{C}-\text{H}$ 0.95 Å and $B = 1.3B_{\text{eq}}$ of the bonded C atom. Final $R = 0.047$, $wR = 0.042$, $S = 1.561$ for 127 variables. Max. shift 0.02 σ in the final cycle, max. residual density 0.22, min. -0.16 e Å⁻³. Coordinates† are given in Table 1; bond distances and angles are given in Table 2. The molecule is illustrated in Fig. 1.



(1)

Related literature. Space group of 2,7-naphthalenediol: Ahmed (1978). Macrocycles containing the 2,7-dioxynaphthyl group: Hamilton & Van Engen (1987); Muehldorf, Van Engen, Warner & Hamilton (1988).

Support for this work is provided by a grant from the National Institutes of Health.

† Tables of H-atom coordinates, least-squares planes, anisotropic thermal parameters and structure-factor amplitudes have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 51814 (14 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

* To whom correspondence should be addressed.