

One of the authors (AFM) thanks the American Crystallographic Association for financial support of this work.

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters, H-atom coordinates and complete geometry have been deposited with the IUCr (Reference: VS1017). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

References

- Brown, T., Jones, J. H. & Wallis, J. D. (1982). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, pp. 3045–3048.
- Feinberg, R. S. & Merrifield, R. B. (1972). *Tetrahedron*, **28**, 5865–5871.
- Fields, G. B. & Noble, R. L. (1990). *Int. J. Peptide Protein Res.* **35**, 161–214.
- Fletcher, A. R., Jones, J. H., Ramage, W. I. & Stachulski, A. V. (1979). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, pp. 2261–2265.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Kistenmacher, T. J., Hunt, D. J. & Marsh, R. E. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3352–3358.
- Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. of Cambridge, England.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELX86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. of Göttingen, Germany.

Acta Cryst. (1995). **C51**, 2603–2606

N-(5-Hydroxysalicylidène)-2,4,6-triméthylaniline

JULES ABODOU TENON, MICHELINE CARLES ET
JEAN-PIERRE AYCARD

Laboratoire de Spectrométries et Dynamique
Moléculaire, URA CNRS 773, Université de Provence,
Centre de Saint Jérôme, Case 542, 13397 Marseille
CEDEX 20, France

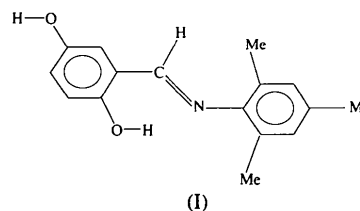
(Reçu le 9 janvier 1995, accepté le 16 juin 1995)

Abstract

The structure of the title compound, *N*-(5-hydroxysalicylidène)-2,4,6-triméthylaniline, $C_{16}H_{17}NO_2$, has been resolved in order to study the influence of intermolecular hydrogen-bond networks on the thermochromic and photochromic properties of salicylideneaniline. The molecules stack in layers and are associated by an infinite chain of hydrogen bonds. The mean distance between the planes of the two layers is about 3.37 Å. The two C—O [1.365 (4) Å] and the C7—N [1.273 (4) Å] distances show that the phenol–phenol form is the major conformation. The title compound is thermochromic.

Commentaire

La planéité ou la non-planéité des molécules, l'empilement moléculaire plus ou moins compact et l'existence d'une tautomérie sont des éléments qui déterminent les propriétés de thermochromie ou de photochromie des salicylidèneanilines. Les liaisons hydrogène intermoléculaires semblent aussi jouer un rôle important dans la manifestation de ces propriétés. En effet, des études menées dans notre laboratoire (Carles, Mansilla-Koblavi, Tenon, N'guessan & Bodot 1993; Mansilla-Koblavi, 1993) ont montré que tous les composés ayant un deuxième groupement hydroxyle en *ortho* du premier sur le fragment salicylidène s'associent en dimère par liaisons hydrogène et sont thermochromes. La synthèse d'un dérivé possédant un deuxième groupement hydroxyle en position 5 (*mé*ta), comme *N*-(5-hydroxysalicylidène)-2,4,6-triméthylaniline, (I), a été effectuée pour essayer de mieux appréhender l'influence de la nature du réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires sur les propriétés de thermochromie ou de photochromie.



Les valeurs des longueurs de liaison (Tableau 2) sont compatibles avec celles trouvées dans des composés de la même famille (Bregman, Leiserowitz & Osaki, 1964; Bregman, Leiserowitz & Schmidt, 1964; Moustakali-Mavridis, Hadjoudis & Mavridis, 1978, 1980; Hadjoudis, Vittarakis & Moustakali-Mavridis, 1987; Lindeman, Shklover, Struchkov, Kravcheny & Potapov, 1982; Mansilla-Koblavi, Touré, Lapasset, Carles & Bodot, 1989) et sont conformes à celles proposées par Allen *et al.* (1987). Pour ce type de composé susceptible de manifester le phénomène de tautomérie, les distances

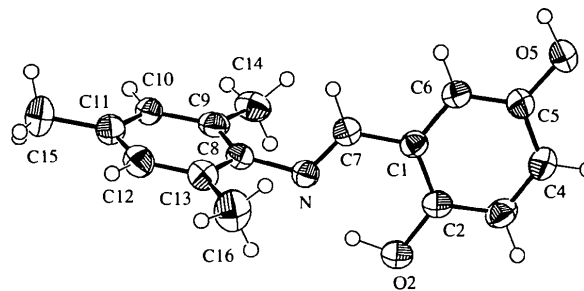


Fig. 1. Dessin ORTEPII (Johnson, 1976) de la *N*-(5-hydroxysalicylidène)-2,4,6-triméthylaniline. Les ellipsoïdes sont représentées à 50% de probabilité. La représentation des hydrogènes est arbitraire.

C2—O2 [1,365 (4) Å] et C7—N [1,273 (4) Å] conformément l'existence majoritaire de la forme phénol-phénol. Les angles de valence (Tableau 2) ne présentent pas de particularité.

Les angles de torsion entre les plans *P*1 (C1, C2, C3, C4, C5, C6) et *P*2 (C1, C7, N, C8), entre *P*1 et *P*3 (C8, C9, C10, C11, C12, C13) et entre *P*2 et *P*3 sont respectivement égaux à 3 (1), 74,5 (1) et 74,3 (2)°. L'angle entre *P*1 et *P*2 montre que le fragment salicylidène est coplanaire comme dans les composés différemment substitués de la même famille. En ce qui concerne les angles de torsion (*P*1, *P*3) et *P*2, *P*3), les valeurs trouvées sont inférieures ($\Delta\varphi = 12,1$ et 15°) à celles observées dans le *N*-salicylidène-2,4,6-triméthylaniline (Mansilla-Koblavi *et al.*, 1989) (86,6; 89,3°). Les distances intramoléculaires N··C14 [2,896 (4) Å], N··C16 [2,855 (4) Å] et C7··C14 [3,205 (4) Å] mettent en évidence une importante contrainte stérique avec les groupements méthyles en *ortho* du cycle aromatique. Les distances intermoléculaires C9··C9 [3,455 (4) Å], O5··C16 [3,457 (4) Å], C8··C14 [3,579 (4) Å], C9··C14 [3,315 (4) Å], C10··C14 [3,576 (4) Å] (Tableau 3) seraient responsables de la contrainte stérique observée dans cette molécule et notamment de l'angle de torsion entre les plans (*P*1, *P*3) et (*P*2, *P*3).

Contrairement aux autres molécules (Mansilla-Koblavi, 1993) s'associant en dimère, celle-ci forme un réseau de liaisons hydrogène O2··H5(*x*, -1 + *y*, *z*) où les molécules sont associées en chaîne (Fig. 2).

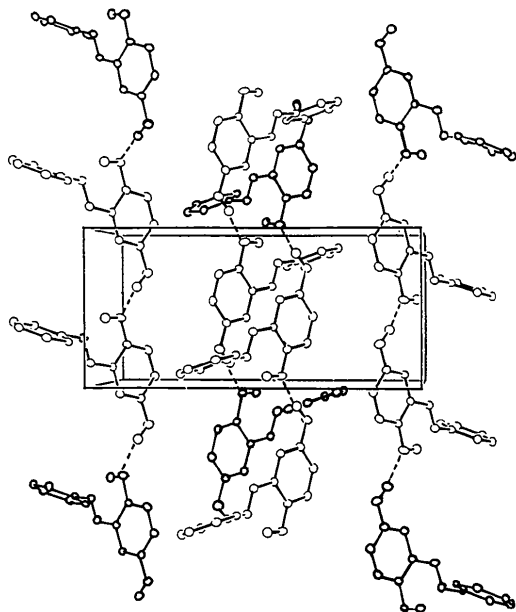


Fig. 2. Empilement moléculaire de la *N*-(5-hydroxysalicylidène)-2,4,6-triméthylaniline. Les liaisons hydrogène sont représentées en pointillés. Les groupements méthyles ont été supprimés pour donner plus de clarté au dessin.

Ces chaînes sont empilées suivant des couches parallèles. La distance moyenne entre les plans de deux molécules [(*x*, *y*, *z*) et (1 - *x*, 1 - *y*, 1 - *z*)] représentant les deux couches est égale à 3,37 (2) Å et est inférieure à la valeur moyenne (3,5 Å) estimée comme caractéristique des composés thermochromes (Cohen & Schmidt 1966; Moustakali-Mavridis *et al.*, 1978; Hadjoudis *et al.*, 1987). De plus, les interactions intermoléculaires C5··C6 [3,557 (4) Å], O5··C16 [3,457 (4) Å], C1··C5 [3,390 (4) Å], O5··C1 [3,544 (3) Å] sont de nature à empêcher fortement toute photoisomérisation de la partie salicylidéaniline. Ces données structurales sont confirmées par l'absence d'une nouvelle transition électronique caractérisant l'espèce photochrome vers $\lambda = 5000$ Å lorsqu'on irradie le composé cristallisé à $\lambda = 3650$ Å.

Le type d'empilement moléculaire observé dans ce composé est favorisé par les liaisons hydrogène entre O2 et H5 qui permettent aux molécules de former une chaîne infinie et de s'empiler en couches serrées.

Quelle que soit la position d'un deuxième groupement sur le fragment salicylidène, les associations moléculaires en dimère, trimère (Mansilla-Koblavi, 1993) ou chaîne sont conditionnées par l'existence d'une ou plusieurs liaisons hydrogène intermoléculaires. Ce réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires favorisent donc la thermochromie. En effet, le composé analogue (Mansilla-Koblavi *et al.*, 1989) avec le fragment salicylidène non substitué par un deuxième groupement hydroxyle est photochrome. Des études sur d'autres composés sont en cours pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

Partie expérimentale

Ce composé a été obtenu en chauffant à reflux dans l'éthanol pendant une heure, un mélange équimolaire de 2,5-dihydroxybenzaldehyde et de 2,4,6-triméthylaniline. Le rendement est de 90%. La cristallisation du produit brut de couleur jaune-marron a été faite dans le dichlorométhane. Le point de fusion est de 406 K.

Données cristallines

C₁₆H₁₇NO₂

M_r = 255,32

Monoclinique

*P*2₁/*c*

a = 11,933 (2) Å

b = 7,322 (1) Å

c = 15,551 (5) Å

β = 92,01 (3)°

V = 1358 (1) Å³

Z = 4

D_x = 1,25 Mg m⁻³

Mo *K*α radiation

λ = 0,71073 Å

Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions

θ = 9,7–14,1°

μ = 0,076 mm⁻¹

T = 293 K

Prisme

0,6 × 0,5 × 0,4 mm

Jaune-marron

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius

CAD-4

*R*_{int} = 0,016

θ_{\max} = 26°

Balayage $\theta/2\theta$
 Pas de correction
 d'absorption
 2760 réflexions mesurées
 2554 réflexions
 indépendantes
 1327 réflexions observées
 [$I > 3\sigma(I)$]

$h = -14 \rightarrow 14$
 $k = 0 \rightarrow 9$
 $l = 0 \rightarrow 19$
 3 réflexions de référence
 fréquence: 60 min
 variation d'intensité: 0,1%

Affinement

Affinement à partir des F
 $R = 0,041$
 $wR = 0,041$
 $S = 0,73$
 1327 réflexions
 172 paramètres
 Poids unitaire
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,05$

$\Delta\rho_{\max} = 0,027 (2) e \text{ \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0,15 (2) e \text{ \AA}^{-3}$
 Pas de correction
 d'extinction
 Facteurs de diffusion des
International Tables for
X-ray Crystallography
 (1974, Tome IV)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å^2)

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

	x	y	z	$B_{\text{éq}}$
O2	0,6292 (2)	0,0599 (3)	0,5649 (1)	4,48 (5)
O5	0,5070 (2)	0,7683 (3)	0,6372 (1)	4,50 (5)
N	0,7842 (2)	0,1916 (3)	0,4683 (2)	3,34 (5)
C1	0,6571 (2)	0,3811 (4)	0,5437 (2)	2,76 (6)
C2	0,6010 (2)	0,2365 (4)	0,5822 (2)	3,18 (6)
C3	0,5165 (2)	0,2738 (4)	0,6383 (2)	3,60 (6)
C4	0,4868 (2)	0,4506 (4)	0,6563 (2)	3,57 (6)
C5	0,5408 (2)	0,5955 (4)	0,6177 (2)	3,20 (6)
C6	0,6253 (2)	0,5601 (4)	0,5620 (2)	2,96 (6)
C7	0,7487 (2)	0,3505 (4)	0,4863 (2)	3,17 (6)
C8	0,8800 (2)	0,1750 (4)	0,4157 (2)	2,99 (6)
C9	0,9858 (2)	0,2107 (4)	0,4508 (2)	3,03 (6)
C10	1,0771 (3)	0,1834 (4)	0,3987 (2)	3,38 (6)
C11	1,0650 (3)	0,1211 (4)	0,3148 (2)	3,47 (6)
C12	0,9576 (3)	0,0872 (4)	0,2827 (2)	3,60 (6)
C13	0,8647 (2)	0,1120 (4)	0,3314 (2)	3,34 (6)
C14	1,0045 (3)	0,2690 (4)	0,5436 (2)	3,88 (7)
C15	1,1657 (3)	0,0877 (5)	0,2611 (2)	5,31 (9)
C16	0,7478 (3)	0,0726 (6)	0,2947 (2)	5,20 (9)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å , $^\circ$)

O2—C2	1,365 (3)	C5—C6	1,376 (4)
O5—C5	1,365 (4)	C8—C9	1,383 (4)
N—C7	1,273 (4)	C8—C13	1,395 (4)
N—C8	1,434 (4)	C9—C10	1,394 (4)
C1—C2	1,399 (4)	C9—C14	1,513 (4)
C1—C6	1,397 (4)	C10—C11	1,385 (4)
C1—C7	1,452 (4)	C11—C12	1,382 (4)
C2—C3	1,384 (4)	C11—C15	1,507 (5)
C3—C4	1,374 (4)	C12—C13	1,377 (4)
C4—C5	1,389 (4)	C13—C16	1,516 (4)
C7—N—C8	118,8 (2)	N—C8—C9	119,6 (2)
C2—C1—C6	119,0 (2)	N—C8—C13	118,9 (2)
C2—C1—C7	121,9 (3)	C9—C8—C13	121,4 (3)
C6—C1—C7	119,1 (3)	C8—C9—C10	117,7 (3)
C1—C2—O2	120,5 (3)	C8—C9—C14	122,1 (3)
C3—C2—O2	120,1 (3)	C10—C9—C14	120,2 (3)
C1—C2—C3	119,4 (3)	C9—C10—C11	122,5 (3)
C2—C3—C4	120,9 (3)	C10—C11—C12	117,7 (3)
C3—C4—C5	120,3 (3)	C10—C11—C15	121,2 (3)
C4—C5—O5	117,8 (3)	C12—C11—C15	121,2 (3)
C6—C5—O5	122,9 (3)	C11—C12—C13	122,2 (3)
C4—C5—C6	119,3 (3)	C8—C13—C12	118,6 (3)
C1—C6—C5	121,1 (3)	C8—C13—C16	120,3 (3)
C1—C7—N	122,7 (3)	C12—C13—C16	121,1 (3)

Tableau 3. Distances interatomiques (Å)

O2...C5'	3,662 (4)	C9...C14''	3,515 (4)
O2...O5'	2,839 (3)	C10...C14''	3,576 (4)
O2...C6'	3,661 (3)	O5...C1'''	3,544 (3)
O2...H5'	1,90 (3)	O5...C16'''	3,457 (4)
C8...C14''	3,579 (4)	C1...C5'''	3,390 (4)
C9...C9''	3,455 (4)	C5...C6'''	3,557 (4)

Codes de symétrie: (i) $x, y-1, z$; (ii) $2-x, -y, 1-z$; (iii) $1-x, 1-y, 1-z$.

Les atomes H2 et H5 ont été localisés par Fourier différence. Tous les autres atomes d'H ont été placés en positions théoriques. Les paramètres d'agitation thermique isotrope équivalents de H2 et H5 dont les positions ont été affinées ont été fixées à 4 \AA^2 . Pour les autres atomes d'H, les valeurs de ces paramètres ont été fixés arbitrairement à 1,3 fois les valeurs des paramètres d'agitation thermique isotrope équivalents des atomes auxquels ils sont attachés.

La collection des données, l'affinement des paramètres de la maille et la réduction des données ont été faits avec le programme CAD-4 (Enraf-Nonius, 1989). La structure a été résolue avec le programme MULTAN11/82 (Main *et al.*, 1982). L'analyse des données et l'affinement de la structure utilisant la méthode des moindres carrés et minimisant la fonction $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ ont été faits avec le programme SDP-Plus (Frenz, 1985). Les dessins ont été faits avec le programme ORTEPII (Johnson, 1976).

Nous remercions C. G. Kodjo pour la synthèse du composé et M. Pierrrot pour les facilités d'accès aux matériels informatiques de son laboratoire. Ce travail est financé par le Ministère Français de la Coopération grâce à une bourse du CIES.

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des coordonnées des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: PA1175). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Références

- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1-S19.
- Bregman, J., Leiserowitz, L. & Osaki, K. (1964). *J. Chem. Soc.* pp. 2086-2100.
- Bregman, J., Leiserowitz, L. & Schmidt, G. M. J. (1964). *J. Chem. Soc.* pp. 2068-2085.
- Carles, M., Mansilla-Koblavi, F., Tenon, J. A., N'guessan, T. Y. & Bodot, H. (1993). *J. Phys. Chem.* **97**, 3716-3721.
- Cohen, M. D. & Schmidt, G. M. J. (1966). *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 2442-2445.
- Enraf-Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Frenz, B. A. (1985). *Enraf-Nonius SDP-Plus Structure Determination Package*. Version 1,1. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Hadjoudis, E., Vittarakis, M. & Moustakali-Mavridis, I. (1987). *Tetrahedron*, **43**, 1345-1360.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Lindeman, S. V., Shklover, V. E., Struchkov, Yu. T., Kravcheny, S. G. & Potapov, V. M. (1982). *Cryst. Struct. Commun.* **11**, 43-52.

Main, P., Fiske, S. J., Hull, S. E., Lessinger, L., Germain, G., Declercq, J.-P. & Woolfson, M. M. (1982). *MULTAN11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.

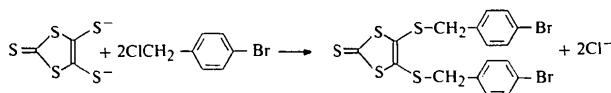
Mansilla-Koblavi, F. (1993). Thèse Doctorat d'Etat, Univ. Nationale de Côte d'Ivoire.

Mansilla-Koblavi, F., Touré, S., Lapasset, J., Carles, M. & Bodot, H. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 451–453.

Moustakali-Mavridis, I., Hadjoudis, E. & Mavridis, A. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3709–3715.

Moustakali-Mavridis, I., Hadjoudis, E. & Mavridis, A. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1126–1130.

tions, we have synthesized BBBT-DTT (Fang *et al.*, 1995) according to the reaction scheme below. The structure of BBBT-DTT is reported here.



BBBT-DTT contains three non-coplanar planes. The maximum deviation of the DMIT atoms from their least-squares plane is 0.036 Å (for atoms S2 and S3) and the atoms of each bromobenzyl moiety are coplanar, with maximum deviations of 0.008 Å (for atoms C8 and C11) and 0.027 Å (for atom C12). The terminal C=S double bond [1.62 (1) Å] is quite short compared to that of other

Acta Cryst. (1995). **C51**, 2606–2608

4,5-Bis(4-bromobenzylthio)-1,3-dithiole-2-thione

WEN-TAO YU AND FANG QI

Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, People's Republic of China

LEI HONG

Department of Electronic Engineering, Shandong University, Jinan 250100, People's Republic of China

(Received 1 March 1995; accepted 15 June 1995)

Abstract

The title compound, BBBT-DTT (C₁₇H₁₂Br₂S₅), consists of one DMIT (4,5-dimercapto-1,3-dithiole-2-thione) and two *p*-bromobenzyl moieties. The molecular packing is characterized by S···S (head-to-head) and Br···Br (tail-to-tail) intermolecular interactions, with intermolecular distances S2···S2(−*x*, −*y*, 1−*z*) 3.36 (1) and Br···Br(−2−*x*, 1−*y*, −*z*) 3.68 (1) Å.

Comment

The products of the nucleophilic reaction between 4,5-dimercapto-1,3-dithiole-2-thione (DMIT) and various halohydrocarbons are the key precursors for the synthesis of DMIT-based molecular electrical conductors, which form a large family of molecular conductors (Williams *et al.*, 1987; Bryce, 1991). Recently, it has been reported that the reaction between DMIT and 2,4-dinitrochlorobenzene led to the nonlinear optical material β-BNPT-DTO (Fang *et al.*, 1994). Both DMIT-based molecular conductors and DMIT-based nonlinear optical materials are characterized by relatively strong S···S intermolecular interactions. In the course of exploring new products of the above nucleophilic reac-

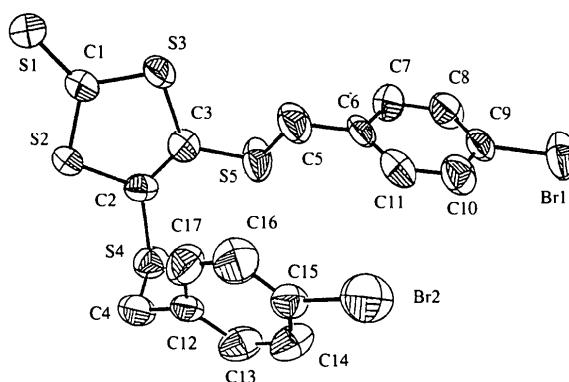


Fig. 1. Molecular structure showing 50% probability displacement ellipsoids. H atoms are omitted for clarity.

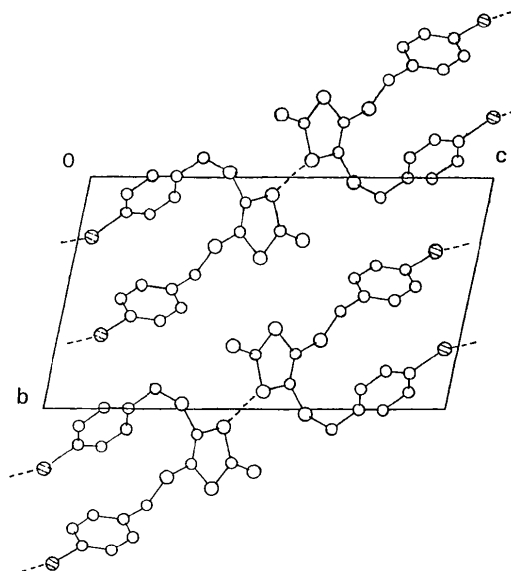


Fig. 2. Packing diagram viewed down the *a* axis. Br atoms are hatched and intermolecular interactions referred to in the text are shown as dashed lines.