

Fig. 4. Closest approaches (Å) of the I ion to atoms of the pyridinium cation. Numbers in parentheses are displacements (Å) of atoms from the least-squares best plane through the six-ring atoms.

fects of charge transfer, since the normally expected van der Waals separation is about 3.85 Å; however, a distance C...I of 3.57 Å has been found in tri(*p*-iodophenyl)amine (Freeman, Brown & Levy, 1969*a,b*; Freeman, 1970), where charge transfer is not involved. Freeman & Bugg's (1974) remark relative to 1-methylnicotinamide iodide that 'it is likely that the observed geometrical arrangement of iodide relative to pyridinium ion is dictated primarily by classical Coulombic and van der Waals forces' seems equally applicable to ferrocenylmethylpyridinium iodide.

#### References

BROWN, G. M. (1971). Chem. Div. Ann. Progr. Report ORNL-4706, pp. 190–192. Oak Ridge National Laboratory.

- BROWN, G. M., HEDBERG, F. L. & ROSENBERG, H. (1972). *Chem. Commun.* pp. 5–6.
- BUSING, W. R., ELLISON, R. D., LEVY, H. A., KING, S. P. & ROSEBERRY, R. T. (1968). Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-4143.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1975). *Acta Cryst.* **10**, 180–182.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- FREEMAN, G. R. (1970). Doctoral thesis, Department of Chemistry, North Texas State Univ.
- FREEMAN, G. R., BROWN, G. M. & LEVY, H. A. (1969*a*). Chem. Div. Ann. Progr. Report ORNL-4437, pp. 125–129, Oak Ridge National Laboratory.
- FREEMAN, G. R., BROWN, G. M. & LEVY, H. A. (1969*b*). *Acta Cryst.* **A25**, S145–S146.
- FREEMAN, G. R. & BUGG, C. E. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 431–443.
- HALL, L. H. & BROWN, G. M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 81–90.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.
- JOHNSON, C. K. (1970). Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794 (2nd rev.).
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1962). *Experientia*, **16**, 521–523.
- KRUKONIS, A. P., SILVERMAN, J. & YANNONI, N. F. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 987–990.
- MACKAY, R. A. & POZIOMEK, E. J. (1972). *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 4167–4170.
- PALENIK, G. J. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 2424–2430.
- PETERSON, S. W. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 70–76.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

*Acta Cryst.* (1977). **B33**, 879–882

### 3-Thiocyanato-2-thiocyanatomethyl-1-propen

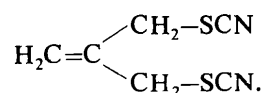
VON J. KAISER, R. RICHTER, J. SIELER, K. SCHULZE UND M. MÜHLSTÄDT

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, 701 Leipzig, Liebigstrasse 18, Deutschland (DDR)

(Eingegangen am 16. Juli 1976; angenommen am 12. Oktober 1976)

**Abstract.** C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, *M<sub>r</sub>* = 170.3, monoclinic, *P*2<sub>1</sub>/*c* (No. 14), *a* = 7.994 (4), *b* = 9.676 (5), *c* = 11.336 (6) Å, β = 101.91 (1)°; *Z* = 4, *U* = 866.1 Å<sup>3</sup>, *D<sub>m</sub>* = 1.28 (1), *D<sub>x</sub>* = 1.30 g cm<sup>-3</sup>; μ(Cu Kα) = 48.8 cm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 352; m.p. 65–66°C. The structure was solved by Patterson and Fourier syntheses. An *R* value of 0.09 was obtained for 713 independent reflexions

after block-diagonal least-squares refinement. The structural formula of the molecule is:



The most important feature of the structure is the

existence of a conformation with approximate  $C_2$  symmetry.

**Einleitung.** Das 3-Thiocyanato-2-thiocyanatomethyl-1-propen lässt sich als kristalline Verbindung (weisse Nadeln) leicht aus einem Reaktionsprodukt von Kaliumthiocyanat mit Isobutenchlorierungsgemisch gewinnen (Mühlstädt, Winkler & Schulze, 1976). Nach längerem Stehen im Licht oder nach 60–80 stündiger Bestrahlung mit Röntgenstrahlen ändert sich die Farbe der Kristalle unter Beibehaltung des Habitus und Ausscheidung von elementarem Schwefel nach gelb. Die Substanz wird dabei röntgenamorph. Die Intensitäten wurden mittels Weissenbergaufnahmen nach der Mehrfachfilmmethode gesammelt. Registriert wurden die Schichten  $h0l$  bis  $h6l$  des reziproken Gitters, wobei auf Grund der Instabilität der Kristalle für jede Schicht ein neuer Kristall verwendet werden musste. Alle Aufnahmen wurden mit ungefilterter Cu  $K\alpha$ -Strahlung hergestellt. Einander angeglichen wurden die Schichten mittels einer  $0kl$ -Weissenbergaufnahme. Wegen der geringen Streukraft der Kristalle konnten insgesamt nur 713 Reflexe (30% nicht beobachtet) registriert und photometrisch vermessen werden. Dabei wurden sehr schwache Reflexe unter Benutzung einer kalibrierten Intensitätsskala geschätzt, und den zufällig ausgelöschten Reflexen wurde die Hälfte der kleinsten geschätzten Intensität als  $I(hkl)$  zugeordnet. Korrigiert wurden die Intensitäten mittels Lorentz- und Polarisationsfaktor sowie einem die  $K\alpha_1, \alpha_2$ -Aufspaltung berücksichtigenden Faktor. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Koordinaten der beiden symmetrieunabhängigen Schwefelatome wurden einer dreidimensionalen Patterson-Synthese entnommen. Die mit dem Vorzeichen dieser Atome gerechnete Fourier-Synthese liefert die Koor-

dinaten aller übrigen Nichtwasserstoffatome. Die endgültigen Parameter wurden durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Block-Diagonalen-Verfahren) gewonnen. Die dabei minimalisierte Funktion war  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ . Zur Wichtung wurde die Funktion  $w = 1/\{1 + [(|F_o| - P_2)/P_1]^2\}$ , mit den Parametern  $P_1 = 19,0$  und  $P_2 = 9,5$  verwendet.

Mit isotropen Temperaturfaktoren wurde nach drei Zyklen Konvergenz erreicht. Der  $R$ -Wert ( $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ) betrug in diesem Stadium  $R = 0,15$ . Er verbesserte sich nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren auf  $R = 0,13$ . Mit den Strukturparametern der letzten Verfeinerungsrechnung wurde eine dreidimensionale Differenz-Fourier-Synthese berechnet, um die Wasserstoffatome zu lokalisieren. Nach weiteren zwei Zyklen anisotroper Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome und isotroper Verfeinerung der Wasserstoffatome betrug der  $R$ -Wert  $R = 0,09$ .

Die Parameter sind in Tabelle 1 aufgeführt. Für alle Rechnungen wurde die NRC-Programmbibliothek benutzt (Ahmed, Hall, Pippy & Saunderson, 1966). Die verwendeten Atomformfaktoren wurden den *Inter-*

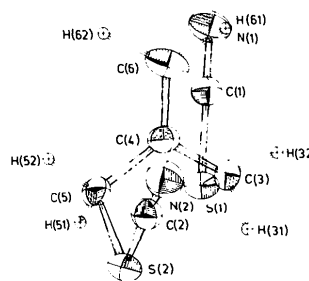


Fig. 1. Molekülstruktur von 3-Thiocyanato-2-thiocyanatomethyl-1-propen.

Tabelle 1. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren für 3-Thiocyanato-2-thiocyanatomethyl-1-propen

Standardabweichungen sind in Klammern. Die Temperaturfaktoren sind durch den Ausdruck  $T = \exp[-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{23}kl)] \times 10^{-4}$  gegeben.  $B$  ist der Parameter des Debye-Waller-Faktors  $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ .

	$x$	$y$	$z$	$B (\text{\AA}^2)$	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$	$b_{23}$	$b_{13}$	$b_{12}$
S(1)	0,3358 (4)	0,2252 (4)	0,3336 (3)	5,47	290 (7)	151 (6)	86 (3)	-3 (6)	48 (7)	4 (9)
S(2)	0,1999 (4)	0,6447 (4)	0,4557 (3)	5,63	285 (7)	174 (6)	89 (3)	4 (6)	101 (7)	8 (10)
N(1)	0,296 (1)	0,151 (1)	0,090 (1)	6,70	428 (29)	158 (19)	116 (10)	-95 (20)	145 (28)	-26 (34)
N(2)	0,254 (1)	0,876 (1)	0,321 (1)	8,28	344 (28)	234 (23)	163 (13)	-47 (26)	115 (30)	3 (39)
C(1)	0,313 (1)	0,180 (1)	0,189 (1)	5,11	224 (24)	163 (22)	95 (10)	-19 (22)	51 (25)	3 (33)
C(2)	0,228 (1)	0,775 (1)	0,375 (1)	5,71	240 (26)	175 (23)	119 (12)	10 (25)	85 (28)	68 (36)
C(3)	0,387 (1)	0,407 (1)	0,318 (1)	5,12	154 (21)	200 (22)	112 (12)	-15 (24)	49 (25)	-28 (32)
C(4)	0,238 (1)	0,490 (1)	0,260 (1)	5,18	238 (24)	153 (22)	85 (10)	2 (21)	46 (25)	-47 (33)
C(5)	0,111 (1)	0,524 (1)	0,337 (1)	5,46	190 (23)	181 (22)	105 (11)	-10 (23)	27 (25)	119 (33)
C(6)	0,218 (2)	0,529 (2)	0,144 (1)	7,96	479 (42)	218 (28)	109 (13)	25 (29)	209 (39)	-34 (52)
	$x$	$y$	$z$	$B (\text{\AA}^2)$		$x$	$y$	$z$	$B (\text{\AA}^2)$	
H(31)	0,45 (1)	0,46 (1)	0,40 (1)	3 (2)	H(52)	0,09 (2)	0,45 (2)	0,38 (1)	6 (4)	
H(32)	0,49 (2)	0,42 (1)	0,29 (1)	5 (4)	H(61)	0,33 (2)	0,53 (2)	0,09 (1)	6 (4)	
H(51)	-0,00 (1)	0,58 (1)	0,28 (1)	2 (2)	H(62)	0,07 (1)	0,58 (1)	0,10 (1)	8 (3)	

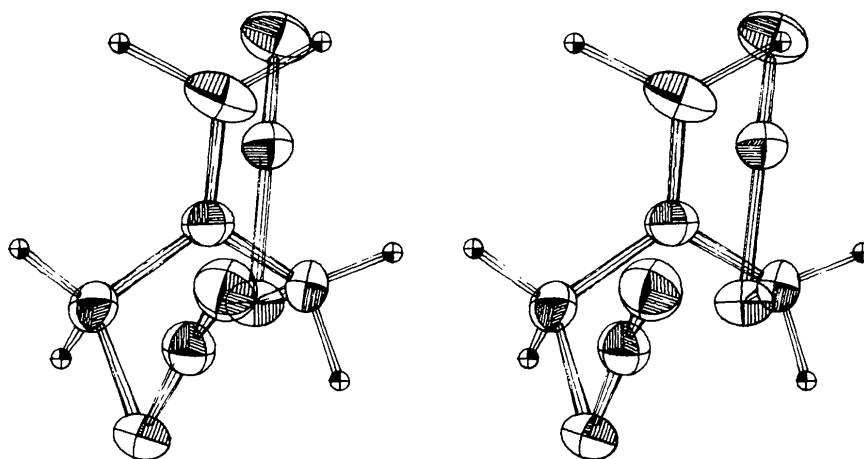


Fig. 2. Stereoskopische Darstellung des Moleküls 3-Thiocyanato-2-thiocyanatomethyl-1-propen.

*national Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen.\* Fig. 1 und 2 wurden mit dem Programm *ORTEP* gezeichnet (Johnson, 1965).

**Diskussion.** In den letzten Jahren haben die  $\alpha,\alpha'$ -dichlorierten Isobutene besonderes Interesse erlangt, da sie selbst und ihre sauerstoff-, stickstoff- oder schwefelfunktionalisierten Derivate gut zur Synthese von Heterocycloaliphaten mit 1,5-Stellung der beiden

\* Die Liste der Strukturdaten ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. 32202: 7 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 2. Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen

Intramolekulare Abstände (Å)

S(1)–C(1)	1,67 (1)	C(4)–C(5)	1,50 (2)
S(1)–C(3)	1,83 (1)	C(4)–C(6)	1,35 (2)
S(2)–C(2)	1,60 (1)	C(3)–H(31)	1,1 (1)
S(2)–C(5)	1,81 (1)	C(3)–H(32)	1,0 (1)
N(1)–C(1)	1,14 (1)	C(5)–H(51)	1,1 (1)
N(2)–C(2)	1,19 (2)	C(5)–H(52)	1,0 (1)
C(3)–C(4)	1,47 (2)	C(6)–H(61)	1,2 (2)
		C(6)–H(62)	1,3 (1)

Intramolekulare Winkel (°)

C(1)–S(1)–C(3)	97,9 (6)	C(5)–C(4)–C(6)	123 (1)
C(2)–S(2)–C(5)	99,3 (6)	C(3)–C(4)–C(6)	121 (1)
S(1)–C(1)–N(1)	180 (1)	S(2)–C(5)–C(4)	111,4 (8)
S(2)–C(2)–N(2)	176 (1)	C(4)–C(5)–H(52)	112 (8)
C(4)–C(3)–H(32)	114 (8)	S(2)–C(5)–H(51)	104 (5)
S(1)–C(3)–H(31)	113 (5)	H(51)–C(5)–H(52)	117 (9)
H(31)–C(3)–H(32)	89 (9)	C(4)–C(6)–H(62)	116 (5)
S(1)–C(3)–C(4)	112,8 (8)	C(4)–C(6)–H(61)	122 (7)
C(3)–C(4)–C(5)	116 (1)	H(61)–C(6)–H(62)	121 (9)

Heteroatome geeignet sind (Schulze, Dietrich & Mühlstädt, 1975). Für solche Cyclisierungsreaktionen ist die Konformation der funktionellen Gruppe von Bedeutung. Bisher liegen nur Konformationsuntersuchungen von Gaufrès & Roulph (1971) mittels IR- und Ramanspektroskopie für das 1,3-Dichlor-2-methylenpropan und dessen Bromanalogen vor.

Wir konnten durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse der Verbindung  $C_6H_6S_2N_2$  das Vorliegen einer angenäherten  $C_2$ -Symmetrie bestätigen. Fig. 1 zeigt die Molekülstruktur, und Tabelle 2 gibt die intramolekularen Abstände und Winkel an.

Die Bindungslängen zwischen den Atomen C(3), C(4) und C(5) entsprechen C–C-Einfachbindungen. Der Bindungsabstand von C(4) nach C(6) hat den für eine C–C-Doppelbindung typischen Wert von 1,35 Å. Der intramolekulare Schwefel–Schwefel-Abstand beträgt 4,494 (5) Å. Die Bindungswinkel haben charakteristische Werte für tetraedrische bzw. trigonale Koordination der Kohlenstoffatome. Die Thiocyanatgruppen sind stabförmig gebaut. Die Stabrichtungen bilden einen Winkel von  $70,7^\circ$ . Es gibt keine bemerkenswerten intermolekularen Kontakte. Der kürzeste Kontakt zwischen dem Atom H(31) und seinem zentrosymmetrischen Partner liegt mit 2,3 (1) Å im Bereich von der Waals'scher Wechselwirkung. Die Atome S(1) und S(2) liegen 1,63 (3) bzw. 1,56 (4) Å über der Ausgleichsebene (I), die Ebenen (II) und (III) liegen annähernd parallel. Die Ebenengleichungen lauten:

$$0,4523X + 0,8410Y + 0,2970Z - 5,4228 = 0 \quad (\text{I})$$

durch die Atome C(3), C(4), C(5), C(6)

$$0,9617X - 0,2281Y + 0,1520Z - 1,8971 = 0 \quad (\text{II})$$

durch die Atome S(1), C(1), N(1), C(3)

$$0,9451X - 0,3263Y - 0,0197Z + 1,6324 = 0 \quad (\text{III})$$

durch die Atome S(2), C(2), N(2), C(5).

(Orthogonales Achsensystem mit  $X$  parallel  $\mathbf{a}$  und  $Z$  parallel  $\mathbf{c}^*$ .) Der Winkel zwischen den Ebenen (II)–(III) beträgt  $11,4^\circ$ , während die Winkel zwischen den Ebenen (I)–(II)  $73,4^\circ$  und den Ebenen (I)–(III)  $81,5^\circ$  betragen (Fig. 2).

Aus der vorliegenden Konformation ist ersichtlich, dass in Lösung eine ungehinderte Rotation beider Thio-cyanatgruppen um die C(3)–C(4)- bzw. C(4)–C(5)-Achse vonstatten gehen kann. Eine Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen untereinander oder mit dem  $\pi$ -Elektronenpaar der C(4)–C(6)-Bindung ist auszuschließen.

*Acta Cryst.* (1977). B33, 882–884

### DL-1-Amino-1,2-dicarboxyethane (Aspartic Acid) Hydrochloride

BY B. DAWSON\*

*Division of Chemical Physics, CSIRO, PO Box 160, Clayton, Victoria, Australia 3168*

(Received 14 September 1976; accepted 23 October 1976)

**Abstract.**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_4\text{Cl}$ , monoclinic,  $P2_1/a$ ,  $a = 11.14_4$ ,  $b = 6.31_4$ ,  $c = 11.24_8$  Å,  $\beta = 120.20(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.65$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 46.8$  cm $^{-1}$ . The bond lengths and angles are consistent with those in the closely-related structures of DL-aspartic acid and L-aspartic acid.

**Introduction.** The facility with which modern computers manipulate 3D data has relegated the role of generalized projections (Cochran & Dyer, 1952) to one of historical interest. Nevertheless, the structure analysis reported here is worthy of note as a striking illustration of the way in which atoms that overlap in projection could be resolved with less-demanding 2D Fourier summations. Furthermore, the clarity with which the H atoms are resolved carries its own commentary on the quality of the experimental intensities derived visually. It therefore has some relevance to the present resurgence of interest in photographic methods (IUCr Tenth International Congress, 1975).

\* B. Dawson died on February 20, 1974. The text presented here was prepared by his colleagues, being based on the records left by Dr Dawson. Unfortunately these records do not include a list of the structure factor data used for the structure determination. Publication of the paper has, however, been permitted in view of the circumstances. The paper is communicated by the Chief, Division of Chemical Physics, to whom any correspondence should be directed.

### Literatur

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & SAUNDERSON, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. National Research Council, Ottawa.
- GAUFRÉS, R. & ROULPH, C. (1971). *J. Mol. Struct.* **9**, 107–117.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- MÜHLSTÄDT, M., WINKLER, G. & SCHULZE, K. (1976). *J. prakt. Chem.* **318**, 681–692.
- SCHULZE, K., DIETRICH, E. M. & MÜHLSTÄDT, M. (1975). *Z. Chem.* **15**, 302–303.

This work was undertaken originally as part of a programme of amino acid analyses (Dawson & Mathieson, 1951; Dawson, 1953; Mathieson, 1952, 1953) and reported briefly (Dawson, 1960), but full details were not given. The refinement of this structure is of

Table 1. *Atomic fractional coordinates with standard deviations for the non-hydrogen atoms*

The temperature factor is of the form  $\exp[-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{13}hl + B_{23}kl)]$ . All values have been multiplied by  $10^4$  except the H thermal parameter.

	$x$	$y$	$z$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{13}$	$B_{23}$
C(1)	3854 (7)	6840 (22)	897 (7)	29	85	20	17	0
C(2)	4185 (7)	7500 (22)	2345 (7)	25	66	20	9	0
C(3)	3135 (7)	6660 (22)	2690 (7)	30	66	20	16	0
C(4)	3552 (7)	7040 (22)	4175 (7)	29	78	20	17	0
O(1)	3005 (5)	5510 (22)	243 (5)	39	92	30	32	-0.2
O(2)	4592 (5)	7980 (22)	502 (5)	34	85	23	25	0
O(3)	2570 (5)	6480 (22)	4453 (5)	31	91	23	19	0
O(4)	4682 (5)	7740 (22)	5027 (5)	37	91	25	28	0
N	4300 (6)	9845 (16)	2491 (6)	25	79	20	9	-0.1
Cl	1424 (2)	1718 (3)	2469 (2)	35	80	22	26	0

	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{iso}}$		$x$	$y$	$z$	$B_{\text{iso}}$
H(1)	5000	6800	2950	2.52	H(5)	4550	300	3300	2.52
H(2)	3000	5200	2550	2.52	H(6)	4900	400	2300	2.52
H(3)	2200	7200	2100	2.52	H(7)	4350	7600	9250	2.52
H(4)	3500	500	1900	2.52	H(8)	3000	6400	5250	2.52