

References

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HAM, D. W. M. VAN DEN (1975). *J. Fluorine Chem.* **5**, 537–544.
- HUISZON, C., VAN HUMMEL, G. J. & VAN DEN HAM, D. M. W. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1867–1870.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LARSON, A. C. (1969). *Crystallographic Computing*, edited by F. R. AHMED, pp. 291–294. Copenhagen: Munksgaard.
- LEHN, J. M. & KINTZINGER, J. P. (1973). In *Nitrogen NMR*, edited by M. WITANOWSKI & J. A. WEBB. London: Plenum.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 3868–3871

Céphapyrine

PAR J. P. DECLERCQ, G. GERMAIN, C. MOREAUX ET M. VAN MEERSSCHE

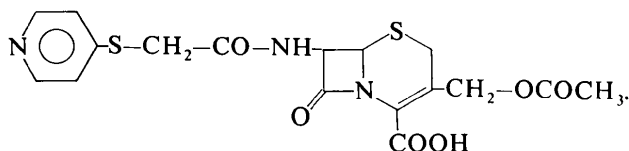
Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, 1 place Louis Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 20 juin 1977, accepté le 1 juillet 1977)

Abstract. $C_{17}H_{17}N_3O_6S_2 \cdot H_2SO_4$, triclinic, $P1$, $a = 4.632$ (1), $b = 11.515$ (4), $c = 11.293$ (4) Å, $\alpha = 65.95$ (2), $\beta = 96.00$ (3), $\gamma = 99.04$ (3)°, $Z = 1$. The structure was solved by direct methods and refined by least squares to an R value of 0.045 for 1179 reflexions. The structure can be considered as consisting of $C_{17}H_{18}N_3O_6S_2^+$ and HSO_4^- ions.

Introduction. Dans le cadre de notre étude sur une éventuelle corrélation entre l'activité potentielle des céphalosporines et la conformation de la molécule, principalement au niveau du cycle β -lactame, nous avons entrepris la détermination de la structure de la céphapyrine. Ce travail fait suite à une détermination portant sur un dérivé de l'acide désacétylcéphalosporanique (Dereppe, Declercq, Germain & Van Meerssche, 1977).

La céphapyrine est un dérivé pyridylthioacétamido de l'acide céphalosporanique correspondant à la formule suivante:



Il est apparu en cours d'analyse que le composé en question cristallise avec une molécule d'acide sulfurique, provenant d'impuretés, soit des produits de départ, soit des solvants de cristallisation. La présence d'acide

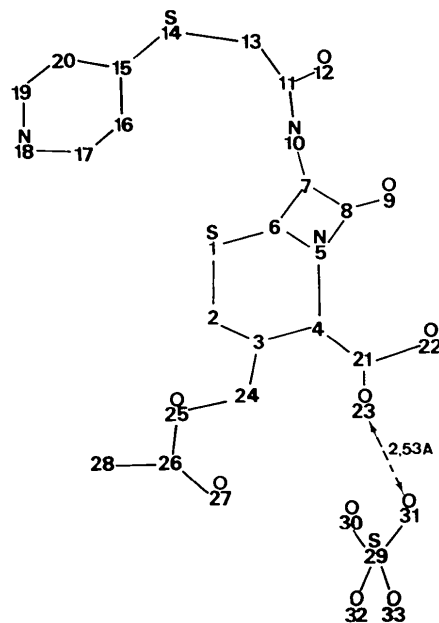


Fig. 1. Numérotation des atomes.

Tableau 1. Conditions expérimentales

Instrument: diffractomètre automatique à quatre cercles Syntax $P2$,
 Source: $Mo\ K\alpha$, $\lambda = 0,7107$ Å; monochromateur graphite
 Balayage $\omega-2\theta$; $2\theta_{max} = 45^\circ$
 Nombre de réflexions indépendantes mesurées: 1406
 Nombre de réflexions observées: 1179
 Condition de rejet: $I < 2,5\sigma(I)$

Tableau 2. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^4$, pour H $\times 10^3$)

	x	y	z
S(1)	5696 (0)	8722 (0)	5242 (0)
C(2)	5277 (25)	9798 (9)	3551 (9)
C(3)	7021 (21)	11115 (8)	3166 (9)
C(4)	7838 (19)	11677 (8)	3992 (8)
N(5)	6981 (17)	11064 (6)	5292 (7)
C(6)	4915 (19)	9877 (9)	5820 (9)
C(7)	6140 (17)	9734 (8)	7191 (8)
C(8)	8499 (19)	10859 (8)	6461 (9)
O(9)	10772 (13)	11383 (6)	6748 (6)
N(10)	7263 (15)	8544 (7)	8036 (7)
C(11)	5286 (19)	7542 (8)	8615 (8)
O(12)	2648 (13)	7609 (6)	8408 (7)
C(13)	6478 (17)	6309 (9)	9534 (9)
S(14)	4510 (6)	4903 (2)	9314 (2)
C(15)	5821 (19)	4963 (8)	7900 (8)
C(16)	8061 (20)	5839 (8)	7190 (9)
C(17)	8937 (24)	5800 (10)	6104 (9)
N(18)	7620 (20)	4888 (9)	5702 (8)
C(19)	5454 (27)	4038 (11)	6321 (12)
C(20)	4508 (22)	4031 (9)	7449 (10)
C(21)	9397 (24)	12983 (9)	3737 (10)
O(22)	8805 (21)	13620 (7)	4248 (9)
O(23)	11465 (18)	13353 (7)	2898 (8)
C(24)	7531 (24)	11758 (9)	1740 (9)
O(25)	9196 (18)	10986 (7)	1433 (6)
C(26)	9465 (26)	11203 (11)	199 (9)
O(27)	8562 (30)	12115 (12)	-614 (9)
C(28)	11083 (33)	10269 (13)	48 (11)
S(29)	13124 (6)	16704 (3)	2526 (3)
O(30)	15676 (22)	17752 (9)	2012 (13)
O(31)	13934 (35)	15611 (10)	2408 (16)
O(32)	12870 (35)	16505 (17)	3791 (13)
O(33)	10722 (32)	17131 (17)	1785 (19)
H(21)	364 (20)	994 (9)	303 (9)
H(22)	588 (20)	929 (9)	310 (9)
H(61)	270 (21)	994 (9)	563 (9)
H(71)	511 (20)	989 (9)	754 (9)
H(101)	916 (21)	844 (9)	796 (9)
H(131)	824 (20)	632 (9)	943 (9)
H(132)	557 (21)	623 (9)	1030 (9)
H(161)	883 (20)	641 (9)	755 (9)
H(171)	1069 (20)	631 (9)	561 (9)
H(181)	892 (21)	496 (9)	513 (9)
H(191)	474 (20)	362 (9)	593 (9)
H(201)	319 (20)	349 (9)	780 (9)
H(241)	563 (21)	1195 (9)	123 (9)
H(242)	803 (21)	1256 (9)	158 (9)

sulfurique dans les cristaux étudiés a été confirmée par les tests analytiques classiques.

Les conditions expérimentales d'observation du spectre de diffraction sont résumées au Tableau 1. La structure a été résolue par application de la chaîne de programmes *MULTAN 76* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1976) et affinée par moindres carrés anisotropiques, dans l'approximation des blocs diagonaux, selon les programmes *XRAY 72* (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972). Une série de Fourier-différence a permis de localiser 14 atomes d'hydrogène, sur un total de 19. La valeur finale de l'indice *R* est de 0,045 pour l'ensemble des réflexions observées.* Le Tableau 2 donne les coordonnées atomiques finales, suivant une numérotation conforme

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32894: 8 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 3. *Distances interatomiques* (Å)

S(1)-C(2)	1,813 (10)	S(14)-C(15)	1,739 (9)
S(1)-C(6)	1,798 (10)	C(15)-C(16)	1,387 (13)
C(2)-C(3)	1,514 (15)	C(15)-C(20)	1,399 (14)
C(3)-C(4)	1,331 (14)	C(16)-C(17)	1,351 (14)
C(3)-C(24)	1,500 (13)	C(17)-N(18)	1,346 (16)
C(4)-N(5)	1,415 (11)	N(18)-C(19)	1,317 (16)
C(4)-C(21)	1,489 (15)	C(19)-C(20)	1,386 (16)
N(5)-C(6)	1,478 (13)	C(21)-O(22)	1,178 (14)
N(5)-C(8)	1,377 (12)	C(21)-O(23)	1,315 (14)
C(6)-C(7)	1,545 (13)	C(24)-O(25)	1,424 (14)
C(7)-C(8)	1,557 (13)	O(25)-C(26)	1,327 (12)
C(7)-N(10)	1,453 (12)	C(26)-O(27)	1,180 (16)
C(8)-O(9)	1,211 (12)	C(26)-C(28)	1,475 (20)
N(10)-C(11)	1,333 (12)	S(29)-O(30)	1,522 (12)
C(11)-O(12)	1,228 (11)	S(29)-O(31)	1,427 (15)
C(11)-C(13)	1,524 (13)	S(29)-O(32)	1,367 (14)
C(13)-S(14)	1,826 (11)	S(29)-O(33)	1,350 (17)

Tableau 4. *Angles de valence* (°)

C(2)-S(1)-C(6)	93,2 (5)	C(8)-C(7)-N(10)	115,2 (7)	N(18)-C(19)-C(20)	120,4 (11)
S(1)-C(2)-C(3)	115,8 (7)	N(5)-C(8)-C(7)	91,2 (7)	C(15)-C(20)-C(19)	119,2 (10)
C(2)-C(3)-C(4)	123,4 (9)	N(5)-C(8)-O(9)	132,3 (9)	C(4)-C(21)-O(22)	122,3 (10)
C(2)-C(3)-C(24)	112,9 (9)	C(7)-C(8)-O(9)	136,5 (9)	C(4)-C(21)-O(23)	114,1 (9)
C(4)-C(3)-C(24)	123,5 (9)	C(7)-N(10)-C(11)	116,6 (7)	O(22)-C(21)-O(23)	123,6 (11)
C(3)-C(4)-N(5)	120,1 (8)	N(10)-C(11)-O(12)	121,6 (9)	C(3)-C(24)-O(25)	107,5 (8)
C(3)-C(4)-C(21)	129,2 (9)	N(10)-C(11)-C(13)	116,4 (8)	C(24)-O(25)-C(26)	119,5 (9)
N(5)-C(4)-C(21)	110,5 (8)	O(12)-C(11)-C(13)	122,0 (8)	O(25)-C(26)-O(27)	118,5 (12)
C(4)-N(5)-C(6)	125,4 (8)	C(11)-C(13)-S(14)	112,1 (6)	O(25)-C(26)-C(28)	112,8 (10)
C(4)-N(5)-C(8)	132,4 (8)	C(13)-S(14)-C(15)	104,7 (4)	O(27)-C(26)-C(28)	128,6 (12)
C(6)-N(5)-C(8)	94,3 (7)	S(14)-C(15)-C(16)	126,0 (7)	O(30)-S(29)-O(31)	105,1 (8)
S(1)-C(6)-N(5)	110,1 (6)	S(14)-C(15)-C(20)	116,7 (7)	O(30)-S(29)-O(32)	106,9 (8)
S(1)-C(6)-C(7)	117,3 (7)	C(16)-C(15)-C(20)	117,2 (9)	O(30)-S(29)-O(33)	107,2 (9)
N(5)-C(6)-C(7)	88,0 (7)	C(15)-C(16)-C(17)	121,5 (9)	O(31)-S(29)-O(32)	112,1 (10)
C(6)-C(7)-C(8)	84,9 (7)	C(16)-C(17)-N(18)	119,4 (10)	O(31)-S(29)-O(33)	113,1 (10)
C(6)-C(7)-N(10)	118,3 (8)	C(17)-N(18)-C(19)	122,2 (10)	O(32)-S(29)-O(33)	111,9 (11)

à la Fig. 1; les atomes d'hydrogène portent un numéro dont les chiffres, sauf le dernier, rappellent le numéro de l'atome auquel ils sont liés.

Discussion. Les Tableaux 3 et 4 donnent les longueurs de liaison et les angles de valence.

Un faisceau d'indications nous donne la conviction que la structure comporte des cations organiques, avec protonation sur l'azote pyridinique N(18), et des anions bisulfate, HSO_4^- . L'hydrogène H(181) porté par N(18) apparaît clairement sur les synthèses de Fourier-différence. Par contre, l'hydrogène carboxylique, lié à O(23), n'apparaît pas; mais la différence des longueurs $\text{C}(21)\text{--O}(22) = 1,18$ et $\text{C}(21)\text{--O}(23) = 1,32$ Å nous force à admettre que l'oxygène O(23) est bien lié à un atome d'hydrogène et que l'ion organique est un ion positif et non un ion dipolaire. Entre O(23) et l'oxygène O(31) de l'anion bisulfate s'établit un pont d'hydrogène,

caractérisé par une distance de 2,53 Å. Les distances et les angles à l'intérieur de l'ion bisulfate indiquent que l'hydrogène, également invisible sur la série de Fourier-différence, doit être lié à O(30). On sait, en effet, que dans un tel ion HSO_4^- , la distance S–OH est significativement plus longue que les autres distances S–O et que les angles O–S–OH prennent une valeur plus faible que les angles O–S–O. Ainsi, dans le monohydrate de l'acide sulfurique (Taesler & Olovsson, 1968), $(\text{H}_3\text{O})^+(\text{HSO}_4)^-$, la distance S–OH est de 1,56 Å alors que la moyenne des autres distances S–O vaut 1,45 Å et les angles moyens valent 107° (O–S–OH) et 112° (O–S–O). Ici, nous trouvons respectivement 1,52 et 1,38 Å, d'une part, et 106 et 112° , d'autre part. Le raccourcissement général que nous observons sur les longueurs S–O, par rapport à celles de la référence, est très certainement dû à la forte agitation thermique des atomes d'oxygène de l'anion ainsi qu'en témoignent les ellipsoïdes de la Fig. 2.

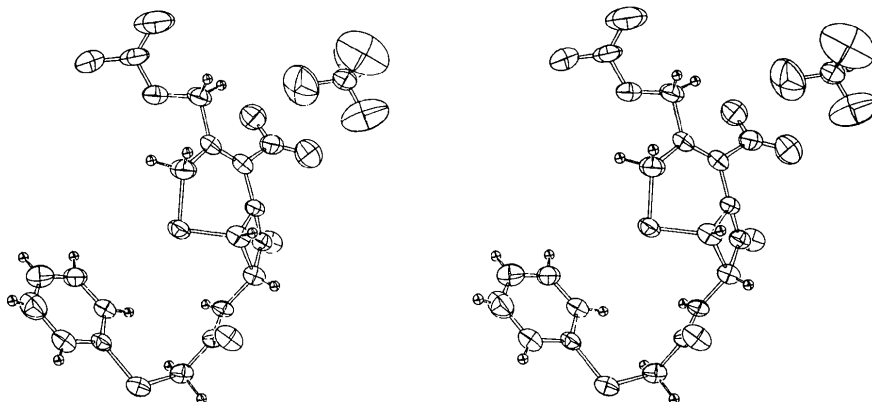


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la molécule.

Tableau 5. Angles de torsion ($^\circ$)

C(6)–S(1)–C(2)–C(3)	+52	N(5)–C(4)–C(21)–O(22)	–33	N(10)–C(7)–C(8)–N(5)	+129
C(2)–S(1)–C(6)–N(5)	–57	N(5)–C(4)–C(21)–O(23)	+147	N(10)–C(7)–C(8)–O(9)	–52
C(2)–S(1)–C(6)–C(7)	–155	C(4)–N(5)–C(6)–S(1)	+44	C(6)–C(7)–N(10)–C(11)	–78
S(1)–C(2)–C(3)–C(4)	–27	C(4)–N(5)–C(6)–C(7)	+162	C(8)–C(7)–N(10)–C(11)	–176
S(1)–C(2)–C(3)–C(24)	+158	C(8)–N(5)–C(6)–S(1)	–108	C(7)–N(10)–C(11)–O(12)	+3
C(2)–C(3)–C(4)–N(5)	–3	C(8)–N(5)–C(6)–C(7)	+10	C(7)–N(10)–C(11)–C(13)	–178
C(2)–C(3)–C(4)–C(21)	–176	C(4)–N(5)–C(8)–C(7)	–159	N(10)–C(11)–C(13)–S(14)	–136
C(24)–C(3)–C(4)–N(5)	+173	C(4)–N(5)–C(8)–O(9)	+21	O(12)–C(11)–C(13)–S(14)	+43
C(24)–C(3)–C(4)–C(21)	–1	C(6)–N(5)–C(8)–C(7)	–10	C(11)–C(13)–S(14)–C(15)	+76
C(2)–C(3)–C(24)–O(25)	–62	C(6)–N(5)–C(8)–O(9)	+170	C(13)–S(14)–C(15)–C(16)	+5
C(4)–C(3)–C(24)–O(25)	+122	S(1)–C(6)–C(7)–C(8)	+103	C(13)–S(14)–C(15)–C(20)	–176
C(3)–C(4)–N(5)–C(6)	–7	S(1)–C(6)–C(7)–N(10)	–13	C(16)–C(17)–N(18)–H(181)	–165
C(3)–C(4)–N(5)–C(8)	+133	N(5)–C(6)–C(7)–C(8)	–9	H(181)–N(18)–C(19)–C(20)	+159
C(21)–C(4)–N(5)–C(6)	+167	N(5)–C(6)–C(7)–N(10)	–125	C(3)–C(24)–O(25)–C(26)	+167
C(21)–C(4)–N(5)–C(8)	–53	C(6)–C(7)–C(8)–N(5)	+10	C(24)–O(25)–C(26)–O(27)	+8
C(3)–C(4)–C(21)–O(22)	+141	C(6)–C(7)–C(8)–O(9)	–170	C(24)–O(25)–C(26)–C(28)	–176
C(3)–C(4)–C(21)–O(23)	–39				

Bien que les traits généraux – distances, angles et conformation – observés dans l'acide désacétyl-céphalosporanique, se retrouvent ici, *grosso modo*, des différences apparaissent néanmoins. Ainsi, le cycle β -lactame est moins plan: les angles de torsion endocycliques y prennent des valeurs absolues de l'ordre de 10° . L'azote N(5) de ce cycle est plus pyramidal: la somme des angles de valence au sommet desquels il se trouve est de 352° , au lieu de 355° dans le dérivé précédent. Enfin, les distances N(5)–C(8) = 1,377 et C(8)–O(9) = 1,211 Å s'accordent parfaitement avec les valeurs moyennes avancées par Flynn (1972) pour les céphalosporines mais diffèrent sensiblement de celles (1,425; 1,161 Å) mesurées dans l'acide désacétyl-céphalosporanique.

Le fragment thiopyridinium est quasi plan, sauf pour ce qui concerne H(181). Les angles de torsion qui décrivent la conformation du reste de la molécule sont donnés au Tableau 5. La Fig. 2 donne une vue stéréoscopique de cette conformation.

L'un de nous (JPD) remercie le Fonds National de la Recherche Scientifique pour le mandat dont il a bénéficié.

Références

- DEREPPE, J. M., DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G. & VAN MEERSSCHE, M. (1977). *Acta Cryst.* B33, 290–292.
 FLYNN, H. (1972). *Cephalosporins and Penicillins. Chemistry and Biology*. New York: Academic Press.
 MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1976). *MULTAN 76, a System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 TAESLER, I. & OLOVSSON, I. (1968). *Acta Cryst.* B24, 299–304.

Acta Cryst. (1977). B33, 3871–3873

Bis(*N*-méthyl *N*-phényl-amino)-3,3 Propadiène Thione-1

PAR M. VAN MEERSSCHE, G. GERMAIN ET J. P. DECLERCQ

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, 1 place Louis Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

ET H. G. VIEHE ET M. PARMENTIER

Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Louvain, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 23 juin 1977, accepté le 5 juillet 1977)

Abstract. C₁₇H₁₆N₂S, monoclinic, C2/c, $a = 10.222$ (3), $b = 11.872$ (4), $c = 12.685$ (4) Å, $\beta = 102.86$ (2)°, $Z = 4$. The structure was solved by direct methods and refined by least squares to an R value of 0.076 for 851 reflexions. Disordered molecules exhibit statistical twofold rotation symmetry.

Introduction. La présente détermination de structure s'inscrit dans un ensemble de recherches sur les thia-cumulènes (*cf.* Parmentier, Galloy, Van Meerssche &

Viehe, 1975) ayant conduit au concept de 'cumulogie'.

Le spectre de diffraction a été relevé dans des conditions reportées au Tableau 1. La structure a été résolue par application de la chaîne de programmes *MULTAN 74* (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974) et affinée par moindres carrés anisotropiques, dans l'approximation des blocs diagonaux, au moyen des programmes de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966). La valeur finale de l'indice conventionnel R était de 0,076 pour l'ensemble des réflexions observées.* Une série de Fourier-différence a fait apparaître tous les atomes d'hydrogène. Le Tableau 2

Tableau 1. *Conditions expérimentales*

Instrument: diffractomètre à quatre cercles Picker
 Source: Cu K α , $\lambda = 1,5418$ Å; filtre Ni
 Balayage ω - 2θ ; $2\theta_{\max} = 110^\circ$
 Nombre de réflexions indépendantes mesurées: 945
 Nombre de réflexions observées: 851
 Critère de rejet: $I < 2,5\sigma(I)$

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32895: 8 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.