

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  $\beta$ -lactame est moins plan: les angles de torsion endocycliques y prennent des valeurs absolues de l'ordre de  $10^\circ$ . L'azote N(5) de ce cycle est plus pyramidal: la somme des angles de valence au sommet desquels il se trouve est de  $352^\circ$ , au lieu de  $355^\circ$  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.** C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S, 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 $\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418$  Å; filtre Ni  
 Balayage  $\omega$ - $2\theta$ ;  $2\theta_{\max} = 110^\circ$   
 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.

Tableau 2. Coordonnées atomiques finales ( $\times 10^4$ ) avec écarts-type

	x	y	z
S(1)	4751 (1)	5979 (1)	2279 (1)
C(2)	5000 (0)	7327 (2)	2500 (0)
C(3)	5000 (0)	8354 (2)	2500 (0)
C(4)	5000 (0)	9516 (2)	2500 (0)
N(5)	3977 (1)	10096 (1)	1872 (1)
C(6)	2733 (2)	9514 (1)	1360 (1)
C(7)	4159 (1)	11202 (1)	1457 (1)
C(8)	5131 (2)	11350 (1)	863 (1)
C(9)	5293 (2)	12406 (2)	433 (1)
C(10)	4486 (2)	13292 (1)	605 (1)
C(11)	3511 (2)	13130 (1)	1181 (1)
C(12)	3335 (1)	12073 (1)	1608 (1)
H(6A)	1925 (17)	10010 (14)	1356 (15)
H(6B)	2665 (17)	8816 (15)	1689 (14)
H(6C)	2624 (18)	9479 (15)	583 (14)
H(8)	5775 (19)	10724 (14)	822 (14)
H(9)	5933 (18)	12559 (15)	-68 (15)
H(10)	4539 (18)	14021 (14)	278 (15)
H(11)	2789 (17)	13721 (15)	1185 (15)
H(12)	2596 (18)	11895 (15)	2020 (14)

reprend les coordonnées atomiques finales suivant la numérotation indiquée à la Fig. 1. Les atomes d'hydrogène portent le même numéro que le carbone auquel ils sont liés.

**Discussion.** Etant donné le groupe spatial et le nombre de molécules par maille, l'unité asymétrique du motif doit être constitué d'une demi-molécule. La molécule possède, en effet, une symétrie de rotation binaire, cristallographique. Toutefois, si les trois atomes de carbone de la chaîne cumulée se placent bien sur l'axe binaire, l'atome de soufre s'écarte de l'axe et occupe statistiquement deux positions reliées par la symétrie de rotation. La symétrie moléculaire apparente n'est donc qu'un effet statistique, dû à la superposition de deux

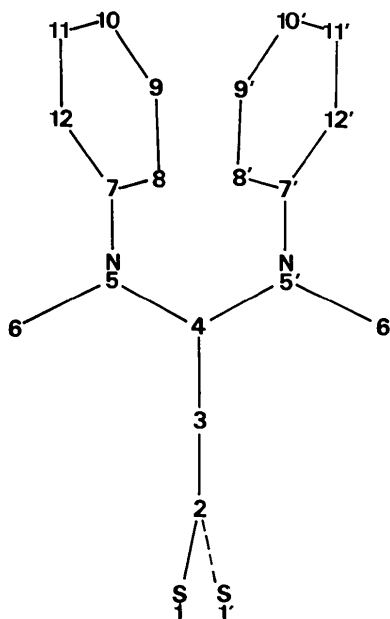


Fig. 1. Numérotation des atomes.

orientations. Les Tableaux 3 et 4 donnent les distances interatomiques et les angles de valence. La géométrie de la chaîne du thiaccumulène est en tout point semblable à celle observée par Parmentier *et al.* dans le diméthyl-amino-3 diméthyl-4,4 pentadiène-1,2 thione-1 (4). Comme dans cet exemple précédent, nous pouvons conclure ici à l'existence d'une contribution importante d'une forme dipolaire à la structure électronique de la molécule:

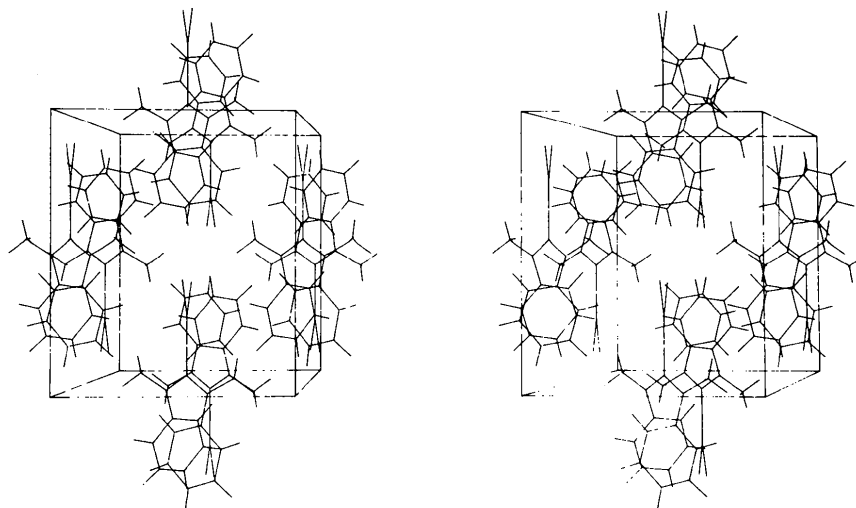
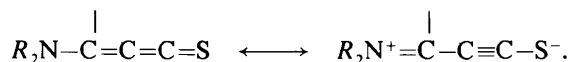


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la maille.

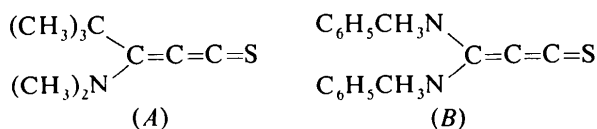
Tableau 3. Distances interatomiques (Å)

S(1)–C(2)	1,635 (2)	C(7)–C(8)	1,385 (2)
S(1)–S(1')	0,668 (1)	C(7)–C(12)	1,374 (2)
C(2)–C(3)	1,219 (3)	C(8)–C(9)	1,391 (2)
C(3)–C(4)	1,380 (3)	C(9)–C(10)	1,384 (2)
C(4)–N(5)	1,353 (1)	C(10)–C(11)	1,373 (2)
N(5)–C(6)	1,465 (2)	C(11)–C(12)	1,394 (2)
N(5)–C(7)	1,442 (2)		

Tableau 4. Angles de valence (°)

S(1)–C(2)–C(3)	168,2 (1)	N(5)–C(7)–C(12)	120,1 (1)
S(1)–C(2)–S(1')	23,6 (0)	C(8)–C(7)–C(12)	121,1 (1)
C(3)–C(4)–N(5)	120,6 (1)	C(7)–C(8)–C(9)	119,3 (1)
N(5)–C(4)–N(5')	118,9 (1)	C(8)–C(9)–C(10)	119,8 (2)
C(4)–N(5)–C(6)	120,2 (1)	C(9)–C(10)–C(11)	120,4 (2)
C(4)–N(5)–C(7)	122,1 (1)	C(10)–C(11)–C(12)	120,3 (2)
C(6)–N(5)–C(7)	115,9 (1)	C(7)–C(12)–C(11)	119,2 (1)
N(5)–C(7)–C(8)	118,7 (1)		

Il est remarquable que la chaîne cumulée n'est pas linéaire. L'angle C=C=S, qui est de 173° dans le composé *A*, présente, par rapport à 180°, un écart qui pouvait être imputé à la dissymétrie de substitution sur le cumulène. Mais, dans le cas présent (*B*) un tel argument tombe puisque la substitution est symétrique et qu'on observe néanmoins un angle de 168°. Il semble bien que la déviation par rapport à la linéarité soit à attribuer à l'influence des groupements aminés.



*Acta Cryst.* (1977). B33, 3873–3875

### Bis(*N*-méthyl *N*-phényl-amino)-4,4 Phényl-1 Butatriènegcarbonitrile-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.** C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>, triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.965$  (4),  $b = 9.533$  (3),  $c = 9.744$  (3) Å,  $\alpha = 106.73$  (2),  $\beta = 108.58$  (2),  $\gamma = 83.53$  (2)°,  $Z = 2$ . The structure was solved by direct methods and refined by least squares.

Par contre, l'angle C=C=C vaut 164° dans (*A*) et serait proche de 180° dans (*B*). Cette dernière valeur n'est sans doute pas réalisée strictement car un certain désordre, semblable à celui observé pour l'atome de soufre, n'est pas à exclure au niveau de C(2) et C(3). Ces derniers ne se situent pas sur des positions dédoublées mais présentent, suivant les directions perpendiculaires à l'axe binaire, des constantes d'agitation thermique importantes.

Le groupement phényle est plan et les angles de torsion qui décrivent la conformation moléculaire sont les suivants: C(3)–C(4)–N(5)–C(6) = +13°; C(3)–C(4)–N(5)–C(7) = –151°; C(4)–N(5)–C(7)–C(8) = +55°; C(4)–N(5)–C(6)–H(6A) = +143°.

La Fig. 2 indique la disposition des molécules dans la maille.

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

#### Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. National Research Council, Ottawa, Canada.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN 74, a System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- PARMENTIER, M., GALLOY, J., VAN MEERSSCHE, M. & VIEHE, H. G. (1975). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 53.

The final  $R = 0.066$  for 2507 observed reflexions. The bond lengths in the linear cumulene chain are 1.22 Å for the central bond and 1.36 Å (mean) for the two other bonds.