

tween the value of an observation of a given set and the mean value from all four sets and  $\sigma_i$  is the estimated standard deviation of this difference. These plots are very nearly linear with unit slope and zero intercept indicating that the differences are normally distributed and that the standard deviations have been correctly estimated.

In Fig. 5 a normal probability plot is given for the differences  $F_o^2 - F_c^2$ . This plot is approximately linear, but its slope is about 2. This is in agreement with the final 'goodness-of-fit' of 2.3.

In Fig. 6 the average values of  $\Delta(F^2)/\sigma(F_o^2)$  have been plotted *versus* (a) average  $F_c^2$  and (b) average  $\sin \theta/\lambda$ . The averages were computed over intervals which contained 50 reflections. The shapes of these plots can be explained by observing that in averaging the equivalent reflections their weights are added together. This effectively reduces the dominant term in the variance of the intensity of strong reflections (which also primarily occur at low angles) to  $(0.01 S)^2$ . Since this factor is intended to account for errors which vary in proportion to the intensity (Busing & Levy, 1957), this reduction by a factor of 4 is probably unjustified.

The author is grateful to Miss Lillian Casler who prepared many of the drawings and to Dr G. G. Christoph who provided the computer program for

performing the statistical analysis of the data and for plotting the results. Figs. 2 and 3 were drawn using *ORTEP* (Johnson, 1965).

#### References

- ABRAHAMS, S. C. & KEVE, E. T. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 157–165.  
 BORDNER, J., STANFORD, R. H. JR & ZIEGER, H. E. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 313–318.  
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 563–568.  
 DUCHAMP, D. J. (1964). ACA Meeting, Bozeman, Montana, Paper B-14, p. 29.  
 HAMILTON, W. C. & ABRAHAMS, S. C. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 215–218.  
 HOWELLS, E. R. PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210–214.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, pp. 202–207. Birmingham: Kynoch Press.  
 JOHNSON, C. E. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–665.  
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63–76.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.  
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151–152.  
 ZIEGER, H. E. & GELBAUM, L. T. (1972). *J. Org. Chem.* **37**, 1012–1015.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 2855

## Détermination de la Configuration Moléculaire de la Dibromo-Vobtusine

PAR ODETTE LEFEBVRE-SOUBEYRAN

Laboratoire de Cristallographie, Tour 44, 11 Quai St. Bernard, 75005 Paris, France

(Reçu le 12 juin 1973, accepté le 27 juin 1973)

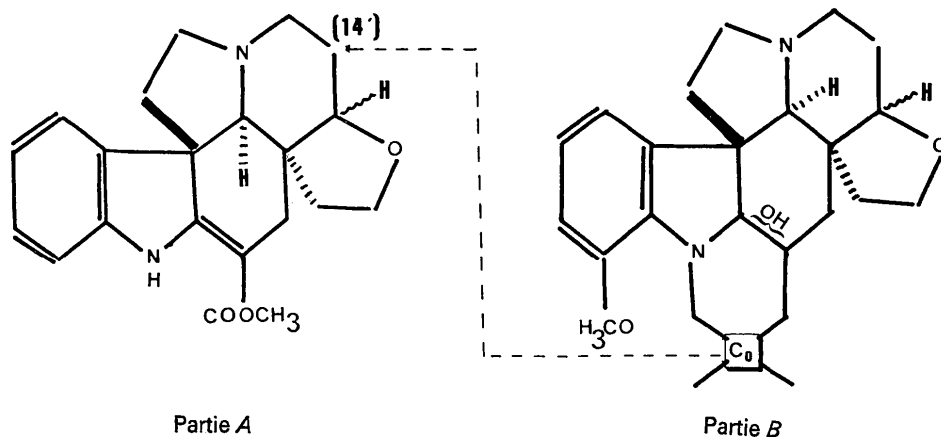
Crystals of dibromovobtusine,  $\text{Br}_2\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{O}_6\text{N}_4$ , are monoclinic, space group  $P2_1$ , with cell dimensions:  $a = 13.80$ ,  $b = 12.86$ ,  $c = 11.86$  Å,  $\beta = 107.8^\circ$ , and two molecules per cell. 1900 observed reflexions were collected by the multiple-film equi-inclination Weissenberg technique, and the crystal structure was solved by the heavy-atom method. The molecular structure consists of an asymmetric indolic dimer with a hydroxyl group bonded to C(2). There is an internal hydrogen bond between the indole N atom and the carbonyl O atom, and short intermolecular bonds between bromine atoms and methyl groups, and between a methylene group and a carbonyl group.

### Introduction

La vobtusine est un alcaloïde dérivé de l'indole, dimère asymétrique, du type bis-aspidospermine. Isolée pour la première fois par Janot & Goutarel (1955) dans des espèces du genre *Voacanga* et reconnue comme l'un des alcaloïdes majeurs du *Callichilia subsessilis* Stapf. (Goutarel, Rassat, Plat & Poisson, 1959), sa formule est restée longtemps incertaine. Elle résiste à tous les réactifs de coupure et l'analyse chimique donne peu d'informations.

En utilisant des méthodes physiques et plus particulièrement la spectrométrie de masse à haute résolu-

tion, Poisson, Plat, Budzikiewicz, Durham & Djerassi (1966) parvenaient à établir la formule brute exacte:  $\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{O}_6\text{N}_4$  et à préciser la constitution des deux parties A et B de la molécule. Peu après, Gorman, Agwada, Hesse, Renner & Schmidt (1966) montraient que la vobtusine devait comporter l'enchaînement de la béninine, alcaloïde indolique monomère, trouvé à côté de la vobtusine dans l'*Hedranthera (Callichilia) barteri*, espèce voisine du *C. subsessilis*. Ils étaient conduits à proposer pour la vobtusine deux formules dont l'une était compatible avec les conclusions de Poisson *et al.* (1966). On pouvait alors retenir la formule suivante comme hypothèse de travail:



Partie A

Partie B

La jonction des deux fractions *A* et *B* se ferait par l'intermédiaire du carbone spiro  $C_0$  qui occuperait sur *A* la position (14). Une incertitude subsistait concernant la position exacte du groupement hydroxyle tertiaire.

D'autres alcaloïdes indoliques dimères sont présents à côté de la vobtusine et lui sont plus ou moins apparentés. C'est la callichiline, dans le *C. subsessilis* et dans *H. barteri*, qui doit comporter les mêmes enchaînements *A* et *B* que la vobtusine, mais un motif de jonction différent (Plat, Kunesch, Poisson, Djerassi & Budzikiewicz, 1967; Agwada, Gorman, Hesse & Schmidt, 1967). Au contraire, dans le *V. africana*, la voafilidine et ses dérivés présenteraient le même motif de jonction que la vobtusine, mais des différences structurales au niveau de la partie *B* (Kunesch, Das & Poisson, 1970).

La dibromo-vobtusine obtenue en fixant un atome de brome sur chacun des noyaux aromatiques, ayant pu être cristallisée, l'analyse de sa structure cristalline par la diffraction des RX a été entreprise afin d'apporter de nouvelles informations sur la stéréochimie de la molécule et sur la configuration exacte du motif de jonction.

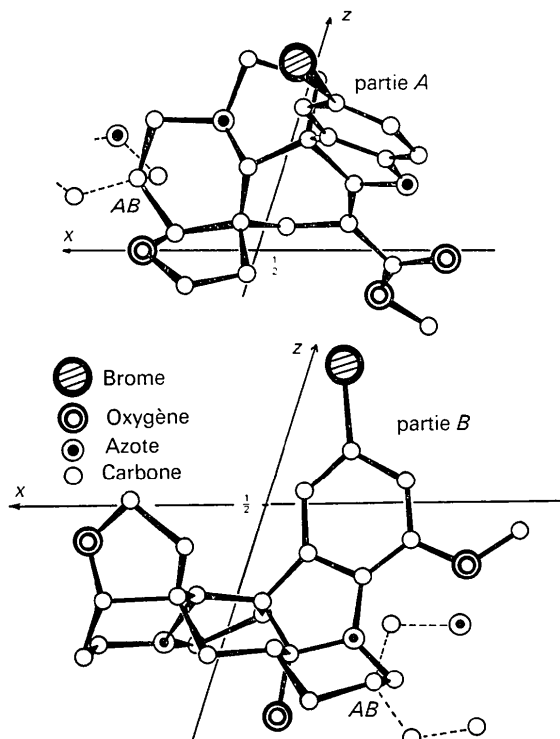
### Conditions expérimentales

Les cristaux difficiles à obtenir ont été préparés par Pécher & Geerlandt (1966) du laboratoire de Chimie Organique de l'Université libre de Bruxelles. Petits, mais bien formés, ils présentent une nette direction d'allongement. On peut observer au microscope polarisant, entre nicols croisés, une extinction droite suivant l'allongement. Leur densité a été mesurée par la méthode de flottaison dans une solution d'iodure de potassium.

Un cristal de dimensions  $0,2 \times 0,1 \times 0,5$  mm a été prélevé et monté suivant la direction d'allongement sur un goniomètre de Weissenberg. Les principaux caractères du réseau cristallin sont rassemblés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Caractères du réseau cristallin

Système monoclinique
Groupe spatial $P2_1$
$a = 13,80 (0,02) \text{ \AA}$
$b = 12,86 (0,02)$
$c = 11,86 (0,01)$
$\beta = 107,8 (0,2)^\circ$
$V = 2002 \text{ \AA}^3$
$d_m = 1,415 \text{ g cm}^{-3}$ ; $Z = 2$
$d_c = 1,408 \text{ g cm}^{-3}$

Fig. 1. Projection suivant  $Oy$  de la molécule de dibromo-vobtusine.

Les paramètres de la maille élémentaire ont été affinés par moindres carrés à partir de la mesure précise de l'angle de diffraction  $\theta$  de 45 réflexions d'indices connus, voisines des raies produites par un fil d'aluminium.

Les taches de diffraction obtenues avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre ont été enregistrées en équi-inclinaison par la méthode des films superposés. Les clichés de

diffraction font apparaître entre les réflexions de Bragg des taches diffuses assez nombreuses et relativement intenses en même temps qu'une baisse rapide du pouvoir diffractant quand l'angle  $\theta$  augmente. Il n'y a plus d'intensité diffractée au-delà de  $50^\circ$  et le coefficient  $B$  déterminé par la méthode de Wilson (1942) a une valeur de  $6 \text{ \AA}^2$ . Un tel phénomène de diffusion cohérente peut être attribué à un désordre de déplacement

Tableau 2. *Coordonnées atomiques fractionnaires, facteurs de température et densités électroniques*

(a) Paramètres des atomes 'lourds': coordonnées atomiques fractionnaires ( $\times 10^4$ ), coefficients  $\beta_{1i}$  du tenseur d'anisotropie thermique ( $\times 10^4$ ), facteurs de température isotrope  $B$  (en  $\text{\AA}^2$ ) et densité électronique (en  $e \text{ \AA}^{-3}$ ). Les écarts-type sont entre parenthèses.

	$x$	$y$	$z$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	$B$	$\rho$
Br(27)	559 (1)	8 (0)	2379 (2)	104 (1)	152 (3)	142 (2)	-28 (2)	8 (1)	-32 (2)	8	32
O(25)	3550 (6)	672 (8)	6314 (7)	41 (5)	54 (8)	118 (9)	-5 (5)	33 (6)	-5 (7)	4	9
O(28)	1255 (6)	293 (9)	9084 (8)	63 (6)	66 (9)	147 (12)	-11 (7)	54 (7)	16 (9)	5	8
O(21)	7248 (13)	1350 (26)	5739 (25)	79 (13)	222 (29)	367 (38)	-26 (15)	-16 (16)	47 (29)	10	4
N(1)	2110 (7)	588 (10)	7688 (11)	42 (7)	63 (11)	132 (12)	-21 (7)	43 (8)	-14 (10)	4	7
N(4)	-908 (10)	-380 (12)	7706 (15)	83 (11)	54 (13)	244 (23)	-11 (10)	86 (13)	-2 (15)	6	6
C(10)	1139 (14)	194 (17)	4069 (15)	122 (15)	62 (15)	112 (15)	-13 (13)	0 (12)	-55 (14)	6	5
C(9)	478 (14)	3 (25)	4769 (20)	75 (11)	172 (28)	184 (22)	-70 (17)	18 (12)	-18 (23)	8	4
C(8)	883 (11)	226 (17)	5989 (15)	64 (10)	81 (16)	138 (16)	-20 (10)	22 (10)	-18 (14)	4	5
C(13)	1911 (9)	459 (14)	6469 (13)	48 (8)	83 (15)	104 (13)	-30 (9)	17 (8)	26 (12)	5	6
C(12)	2539 (11)	511 (13)	5731 (12)	80 (10)	59 (13)	86 (12)	19 (9)	37 (9)	32 (11)	4	6
C(11)	2129 (10)	325 (16)	4519 (13)	51 (8)	100 (16)	94 (13)	16 (10)	3 (8)	30 (13)	5	5
C(26)	4236 (13)	645 (18)	5586 (17)	91 (14)	85 (19)	157 (21)	3 (13)	58 (14)	16 (16)	6	5
C(7)	384 (10)	60 (16)	6943 (16)	42 (9)	84 (18)	167 (18)	4 (11)	29 (10)	78 (17)	5	5
C(2)	1134 (12)	712 (17)	7920 (14)	77 (14)	108 (20)	147 (20)	-14 (14)	70 (13)	6 (17)	5	5
C(16)	836 (11)	1830 (13)	7806 (17)	65 (10)	31 (12)	177 (17)	-1 (9)	45 (10)	29 (13)	5	6
C(24)	1637 (12)	2423 (14)	8758 (17)	52 (10)	42 (12)	168 (19)	15 (9)	53 (11)	27 (14)	4	6
C(23)	2953 (11)	1175 (13)	8455 (13)	53 (9)	43 (13)	103 (14)	8 (9)	48 (9)	6 (11)	3	6
C(6)	421 (15)	-1216 (17)	7123 (26)	73 (13)	55 (17)	226 (27)	-19 (12)	43 (15)	38 (19)	7	5
C(5)	-443 (22)	-1378 (30)	7675 (26)	139 (22)	151 (31)	212 (33)	-31 (21)	106 (23)	40 (25)	7	4
C(22)	-705 (15)	350 (18)	6753 (21)	108 (16)	93 (24)	220 (28)	-69 (16)	78 (18)	-32 (21)	7	4
C(20)	-1001 (11)	1460 (16)	6852 (15)	64 (13)	92 (21)	159 (22)	-49 (13)	19 (13)	-7 (17)	5	5
C(17)	-235 (17)	1940 (20)	7900 (27)	66 (12)	61 (17)	285 (34)	14 (12)	27 (16)	57 (22)	7	5
C(3)	-2035 (20)	-319 (29)	7682 (36)	124 (20)	164 (36)	385 (53)	-71 (25)	142 (27)	-42 (38)	10	3
C(14)	-2326 (23)	822 (22)	7848 (37)	154 (24)	86 (24)	416 (56)	-20 (19)	191 (33)	-35 (31)	12	3
C(15)	-2144 (18)	1478 (31)	6848 (34)	87 (19)	219 (43)	368 (51)	-29 (23)	132 (25)	-64 (43)	10	3
C(18)	-2277 (19)	1677 (48)	4888 (35)	71 (18)	313 (62)	311 (43)	-24 (26)	28 (21)	82 (47)	13	2
C(19)	-1146 (16)	1957 (23)	5780 (23)	76 (14)	97 (22)	223 (29)	15 (14)	15 (15)	21 (23)	7	4
C(14')	2691 (9)	2423 (13)	8500 (11)	37 (9)	59 (14)	101 (14)	-14 (9)	30 (9)	8 (12)	5	6
Br(27')	4744 (2)	8077 (3)	6394 (2)	275 (4)	72 (2)	120 (2)	-65 (2)	30 (2)	23 (2)	10	27
O(24')	8098 (8)	2753 (15)	10141 (13)	55 (1)	169 (2)	243 (2)	3 (1)	15 (1)	-11 (2)	8	5
O(25')	7151 (9)	1663 (12)	10894 (12)	110 (1)	87 (1)	179 (2)	-4 (1)	-15 (1)	19 (1)	7	6
O(21')	3117 (7)	3799 (11)	9925 (9)	70 (7)	105 (13)	117 (10)	-7 (8)	39 (7)	-12 (10)	5	7
N(1')	7039 (11)	4288 (14)	8665 (16)	89 (11)	68 (14)	232 (22)	-23 (10)	73 (12)	-26 (15)	7	5
N(4')	3721 (7)	3119 (10)	7328 (8)	57 (8)	48 (10)	94 (10)	-7 (10)	25 (7)	-17 (10)	4	7
C(10')	5514 (17)	6858 (18)	7129 (15)	153 (18)	73 (18)	107 (16)	-55 (16)	38 (14)	3 (14)	6	5
C(9')	5021 (16)	5944 (19)	7168 (12)	121 (14)	105 (19)	46 (11)	-57 (15)	6 (9)	12 (12)	4	5
C(8')	5522 (12)	5193 (18)	7711 (13)	108 (14)	107 (18)	80 (13)	-72 (13)	64 (11)	-27 (13)	5	5
C(13')	6602 (12)	5232 (14)	8169 (14)	97 (12)	55 (14)	153 (17)	-36 (11)	110 (12)	-34 (13)	5	5
C(12')	7064 (20)	6149 (20)	8044 (19)	161 (20)	95 (21)	195 (24)	-163 (17)	153 (19)	-53 (19)	6	4
C(11')	6485 (22)	6956 (14)	7518 (19)	263 (30)	5 (11)	174 (24)	-71 (16)	164 (24)	-31 (14)	6	4
C(7')	5266 (10)	4023 (12)	7829 (11)	68 (10)	48 (13)	85 (12)	-44 (10)	48 (9)	-26 (10)	4	5
C(2')	6217 (11)	3650 (16)	8679 (15)	68 (12)	99 (9)	176 (22)	-26 (13)	94 (14)	-35 (18)	5	5
C(16')	6314 (10)	2740 (13)	9405 (13)	67 (11)	56 (16)	134 (18)	10 (11)	41 (11)	-30 (14)	5	5
C(17')	5283 (10)	2351 (12)	9467 (12)	56 (10)	44 (13)	95 (12)	-11 (9)	41 (8)	12 (11)	3	6
C(20')	4525 (9)	3279 (10)	9379 (9)	51 (9)	23 (12)	77 (12)	-1 (8)	16 (8)	-4 (9)	3	6
C(15')	3513 (10)	2836 (11)	9589 (12)	66 (11)	27 (12)	111 (14)	5 (9)	59 (10)	13 (11)	5	5
C(3')	2669 (10)	2959 (15)	7367 (14)	54 (10)	47 (13)	103 (13)	0 (9)	18 (9)	1 (12)	4	6
C(22')	4305 (10)	3786 (13)	8259 (10)	74 (10)	33 (12)	67 (12)	-13 (9)	29 (8)	-16 (10)	4	6
C(5')	3849 (13)	3413 (16)	6237 (15)	88 (14)	75 (17)	139 (19)	8 (12)	77 (13)	25 (14)	6	5
C(6')	4978 (18)	3378 (25)	6624 (18)	149 (20)	112 (25)	82 (15)	-2 (7)	61 (13)	4 (14)	6	4
C(18')	3961 (12)	4462 (17)	10678 (15)	78 (12)	99 (19)	118 (16)	-22 (13)	42 (11)	-3 (15)	5	5
C(19')	4915 (12)	3964 (15)	10398 (17)	75 (10)	64 (14)	94 (14)	8 (11)	51 (10)	16 (13)	4	5
C(26')	8114 (18)	1187 (21)	11550 (15)	103 (20)	79 (24)	447 (63)	-30 (18)	-28 (27)	35 (33)	15	2
C(23')	7254 (9)	2376 (19)	10223 (15)	20 (16)	146 (25)	160 (21)	6 (13)	5 (11)	-45 (20)	5	4

Tableau 2 (suite)

(b) Coordonnées fractionnaires ( $\times 10^3$ ) des atomes d'hydrogène. Les facteurs de température isotropes  $B$  sont ceux des atomes de carbone liés. Ils n'ont pas été affinés.

	$x$	$y$	$z$
H(C9)	-45 (13)	36 (18)	411 (15)
H(C11)	260 (10)	28 (13)	402 (12)
H(C16)	100 (10)	218 (13)	692 (11)
H(C24)	185 (9)	203 (13)	989 (11)
H'(C24)	154 (11)	284 (14)	896 (12)
H(C23)	306 (9)	122 (11)	905 (11)
H'(C23)	357 (9)	105 (11)	817 (9)
H(C6)	87 (15)	-120 (19)	769 (17)
H'(C6)	78 (14)	-177 (18)	711 (19)
H(C5)	-46 (14)	-163 (17)	844 (17)
H'(C5)	-73 (16)	-156 (20)	721 (17)
H(C22)	-160 (12)	23 (17)	569 (14)
H(C17)	-19 (15)	220 (20)	837 (16)
H'(C17)	-28 (14)	160 (18)	885 (16)
H(C3)	-255 (16)	-16 (24)	708 (20)
H'(C3)	-198 (17)	-44 (26)	893 (22)
H(C14)	-189 (20)	69 (27)	882 (27)
H'(C14)	-345 (16)	-1 (24)	783 (20)
H(C15)	-251 (17)	177 (21)	708 (19)
H(C18)	-256 (26)	111 (30)	510 (28)
H'(C18)	-268 (23)	240 (28)	495 (26)
H(C19)	-118 (13)	261 (19)	548 (15)
H'(C19)	-58 (13)	139 (17)	538 (14)
H(C9')	455 (10)	594 (14)	725 (12)
H(C12')	773 (12)	608 (14)	786 (14)
H(C11')	666 (11)	774 (16)	741 (13)
H(C17')	545 (9)	172 (12)	1062 (10)
H'(C17')	481 (9)	190 (12)	870 (10)
H(C15')	367 (10)	189 (14)	1014 (11)
H(C3')	231 (10)	329 (13)	735 (13)
H'(C3')	226 (9)	230 (13)	668 (11)
H(C22')	425 (9)	447 (13)	733 (10)
H(C5')	351 (11)	390 (15)	583 (13)
H'(C5')	411 (11)	256 (15)	591 (12)
H(C6')	509 (11)	390 (15)	611 (14)
H'(C6')	530 (12)	279 (16)	673 (14)
H(C18')	407 (10)	461 (13)	1171 (13)
H'(C18')	350 (10)	541 (13)	1011 (12)
H(C19')	500 (9)	349 (13)	1121 (12)
H'(C19')	521 (10)	422 (13)	1049 (15)

avec une forte corrélation dans une direction privilégiée du réseau cristallin. Il a fait l'objet d'une analyse qualitative exposée au 9ème Congrès International de Cristallographie (Lefebvre-Soubeyran, 1972). Les résultats obtenus à partir de la mesure des taches difuses seront publiés ultérieurement.

Du fait de cette anomalie, sur 4600 réflexions indépendantes théoriquement accessibles, 1900 seulement ont pu être mesurées par densitométrie. Les corrections de Lorentz-polarisation, de Phillips (1954) et de doublement des taches ont été effectuées sur les mesures, tandis que les corrections d'absorption ont été négligées.

Les calculs ont tous été effectués sur les ordinateurs IBM 360 et CDC 3600 du CIRCE à Orsay à l'aide des programmes: *FOTO* (Riche, 1969) pour les calculs préliminaires, *GEST* (De Rango, Tsoucaris, Zelwer & Baudour, 1964) pour les séries de Fourier, *SAPHYR*, version modifiée de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) pour les affinements, *NRC12* et *NRC22* (Pippy & Ahmed, 1967) pour la géométrie moléculaire.

### Résolution de la structure. Affinement

Les projections de Patterson ponctualisées  $xOy$  et  $zOx$  et la section de Harker  $x\frac{1}{2}y$  conduisaient à quatre hypothèses possibles pour la position des deux atomes de brome. Un calcul de facteurs de structure a sélectionné l'hypothèse correcte, l'indice  $R$  prenant la valeur 0,40. Les sections de densité électronique calculées à partir des phases imposées par les atomes de brome ont fait apparaître des maxima très élargis, peu élevés et mal résolus. Néanmoins, tous les atomes de la molécule ont été identifiés.

Les paramètres atomiques (Tableau 2) ont été affinés en même temps que les facteurs d'échelle par la méthode des moindres carrés en minimisant la quantité  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ . Les facteurs de diffusion atomique ont été relevés dans les *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). La déviation standard  $\sigma(F_o)$  utilisée pour pondérer les observations ( $w = 1/\sigma^2$ ) a été calculée à partir des erreurs sur les intensités mesurées, évaluées à 10% environ par interpolation sur une courbe empirique [ $\delta = f(I)$ ]. Une vérification *a posteriori* de ce système de pondération a montré qu'il était satisfaisant,  $w\Delta^2$  restant indépendant de la valeur de  $F_o$  pour plus de 1500 réflexions (des écarts sont observés pour les valeurs extrêmes de  $F_o$ ). L'affinement portant uniquement sur les réflexions non nulles a été mené en trois étapes successives, abaissant progressivement la valeur de  $R$ . Dans un premier temps, les atomes d'hydrogène étaient exclus des calculs et les autres atomes, sauf les atomes de brome, étaient maintenus

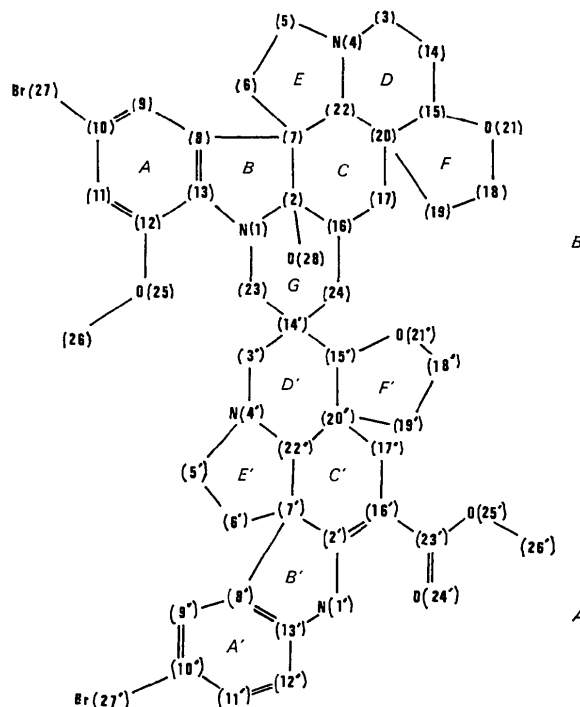


Fig. 2. Formule développée de la dibromo-vobtusine. Numérotation des atomes. Nomenclature des cycles.

isotropes. Le coefficient  $B$  dont les valeurs ont été reportées sur le Tableau 2(a) peut atteindre jusqu'à 10 et même  $15 \text{ \AA}^2$  pour certains atomes. L'indice  $R$  s'est abaissé jusqu'à 0,131. Quand l'anisotropie des 55 atomes 'lourds' de la molécule a été prise en considération,  $R$  a pris la valeur 0,089. Enfin après avoir introduit dans les calculs 40 atomes d'hydrogène dont la position a été calculée puis affinée, on a obtenu:  $R = 0,078$ . Le test de Hamilton (1965) indique que l'abaissement de l'indice  $R$  est significatif.\*

A partir des paramètres atomiques affinés, les séries de Fourier ont été recalculées. Sur la série directe, les atomes apparaissent avec un diamètre de l'ordre de 1,6 à 1,8  $\text{\AA}$ . La hauteur des maxima a été reportée sur le Tableau 2(a) à titre indicatif. Elle n'excède pas 2 à 3 e  $\text{\AA}^{-3}$  pour les atomes les plus 'agités'. La série différence présente des résidus de 0,3 à 0,4 e  $\text{\AA}^{-3}$ . Six d'entre eux atteignent la valeur 0,5 e  $\text{\AA}^{-3}$  et deux seulement 0,6 e  $\text{\AA}^{-3}$ . Leur emplacement ne suggère aucune interprétation logique et ne correspond pas aux atomes d'hydrogène non localisés.

La Fig. 1 donne une représentation en perspective de la molécule effectuée parallèlement à l'axe  $Oy$ . Pour plus de clarté, les deux fractions  $A$  et  $B$  ont été représentées séparément. Elles ont en commun l'atome de carbone  $C_{AB}$ .

\* La liste des facteurs de structure est disponible à la National Lending Library, Angleterre (Publication Supplémentaire No. SUP 30166, 14 pp.) On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

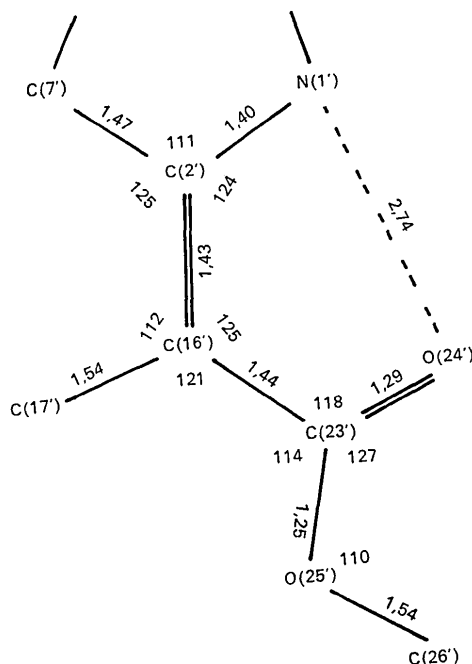


Fig. 3. Géométrie du système de doubles liaisons conjuguées de A.

## Stéréochimie moléculaire

La formule développée de la dibromo-vobtusine a été schématisée sur la Fig. 2 qui indique la nomenclature des positions atomiques et des différents cycles. Comme il avait été prévu, les deux fractions  $A$  et  $B$  appartiennent au groupe aspidospermine et les atomes O(21) et O(21') établissent un pont éther entre C(15) et C(18) d'une part, C(15') et C(18') d'autre part. La jonction des deux monomères est assurée par le carbone spiro C(14') qui établit deux liaisons avec C(23) et C(24),

Tableau 3. Longueurs de liaison et angles de valence

(a) Longueurs de liaison ( $\text{\AA}$ ). Les valeurs caractéristiques  $L^*$  sont données par Sutton (1965).

$C_{sp^3}-C_{sp^3} \quad L^* = 1,54 \text{ \AA}$			
C(5)—C(6)	1,54 (4)	C(5')—C(6')	1,48 (3)
C(6)—C(7)	1,65 (3)	C(6')—C(7')	1,59 (3)
C(7)—C(22)	1,50 (3)	C(7')—C(22')	1,59 (2)
C(22)—C(20)	1,50 (3)	C(22')—C(20')	1,43 (2)
C(20)—C(17)	1,50 (3)	C(20')—C(17')	1,57 (2)
C(20)—C(19)	1,38 (3)	C(20')—C(19')	1,46 (2)
C(19)—C(18)	1,63 (4)	C(19')—C(18')	1,59 (3)
C(20)—C(15)	1,58 (3)	C(20')—C(15')	1,60 (2)
C(15)—C(14)	1,54 (5)	C(15')—C(14')	1,53 (2)
C(14)—C(3)	1,55 (5)	C(14')—C(3')	1,50 (2)
C(16)—C(17)	1,52 (3)	C(14')—C(23)	1,65 (2)
C(16)—C(24)	1,52 (3)	C(14')—C(24)	1,57 (2)
C(16)—C(2)	1,49 (3)	C(2)—C(7)	1,54 (3)
$C_{sp^3}-C_{sp^2} \quad L^* = 1,51 \text{ \AA}$			
C(7)—C(8)	1,51 (2)	C(7')—C(8')	1,56 (3)
C(16')—C(17')	1,53 (2)	C(7')—C(2')	1,47 (2)
$C_{sp^2}-C_{sp^2} \quad L^* = 1,47 \text{ \AA}$		$C_{sp^2}-C_{sp^2} \quad L^* = 1,34 \text{ \AA}$	
C(16')—C(23')	1,44 (2)	C(16')—C(2')	1,43 (2)
$C_{ar}-C_{ar} \quad L^* = 1,39 \text{ \AA}$			
C(8)—C(9)	1,41 (3)	C(8')—C(9')	1,25 (3)
C(9)—C(10)	1,43 (3)	C(9')—C(10')	1,37 (3)
C(10)—C(11)	1,32 (3)	C(10')—C(11')	1,28 (4)
C(11)—C(12)	1,39 (2)	C(11')—C(12')	1,34 (3)
C(12)—C(13)	1,41 (2)	C(12')—C(13')	1,37 (3)
C(13)—C(8)	1,39 (2)	C(13')—C(8')	1,42 (3)
$Br-C_{ar} \quad L^* = 1,85 \text{ \AA}$			
Br(27)—C(10)	1,93 (2)	Br(27')—C(10')	1,94 (2)
$N-C_{sp^3} \quad L^* = 1,47 \text{ \AA}$			
N(4)—C(3)	1,55 (3)	N(4')—C(3')	1,48 (2)
N(4)—C(5)	1,44 (4)	N(4')—C(5')	1,41 (2)
N(4)—C(22)	1,56 (3)	N(4')—C(22')	1,43 (2)
N(1)—C(2)	1,46 (2)	N(1')—C(23)	1,45 (2)
$N-C_{ar} \quad L^* = 1,43 \text{ \AA}$			
N(1)—C(13)	1,40 (2)	N(1')—C(13')	1,40 (2)
		N(1')—C(2')	1,40 (2)
$O-C_{sp^3} \quad L^* = 1,43 \text{ \AA}$			
O(25)—C(26)	1,46 (2)	O(25')—C(26')	1,54 (3)
O(21)—C(15)	1,34 (5)	O(21')—C(15')	1,46 (2)
O(21)—C(18)	1,42 (5)	O(21')—C(18')	1,50 (2)
O(28)—C(2)	1,44 (2)		
$O-C_{sp^2} \quad L^* = 1,31 \text{ \AA}$			
O(25)—C(12)	1,37 (2)	O(25')—C(23')	1,25 (3)
$O-C_{sp^2} \quad L^* = 1,23 \text{ \AA}$			
O(24')—C(23')	1,29 (2)		

Tableau 3 (suite)

(b) Angles de valence (°).

Autour des atomes C <sub>sp3</sub>			
N(4)—C(3)—C(14)	110,1 (2,7)	N(4')—C(3')—C(14')	109,9 (1,3)
N(4)—C(5)—C(6)	107,4 (2,4)	N(4')—C(5')—C(6')	97,0 (1,6)
C(7)—C(6)—C(5)	101,0 (2,0)	C(7')—C(6')—C(5')	102,3 (1,8)
C(8)—C(7)—C(2)	97,6 (1,4)	C(8')—C(7')—C(2')	101,4 (1,3)
C(8)—C(7)—C(6)	103,5 (1,5)	C(8')—C(7')—C(6')	115,0 (1,5)
C(8)—C(7)—C(22)	121,3 (1,7)	C(8')—C(7')—C(22')	116,6 (1,3)
C(2)—C(7)—C(6)	117,1 (1,6)	C(2')—C(7')—C(6')	111,8 (1,5)
C(2)—C(7)—C(22)	112,9 (1,6)	C(2')—C(7')—C(22')	112,0 (1,3)
C(6)—C(7)—C(22)	104,9 (1,7)	C(6')—C(7')—C(22')	100,6 (1,4)
C(20)—C(15)—C(14)	112,9 (2,4)	C(20')—C(15')—C(14')	116,8 (1,2)
C(20)—C(15)—O(21)	109,0 (2,8)	C(20')—C(15')—O(21')	99,2 (1,1)
C(14)—C(15)—O(21)	119,4 (3,1)	C(14')—C(15')—O(21')	106,4 (1,2)
C(16)—C(17)—C(20)	110,8 (2,0)	C(16')—C(17')—C(20')	111,0 (1,2)
C(22)—C(20)—C(17)	108,5 (1,8)	C(22')—C(20')—C(17')	110,9 (1,2)
C(22)—C(20)—C(15)	108,0 (2,0)	C(22')—C(20')—C(15')	111,2 (1,1)
C(22)—C(20)—C(19)	109,6 (1,9)	C(22')—C(20')—C(19')	114,6 (1,3)
C(17)—C(20)—C(15)	116,6 (2,0)	C(17')—C(20')—C(15')	108,3 (1,1)
C(17)—C(20)—C(19)	116,2 (2,0)	C(17')—C(20')—C(19')	109,5 (1,2)
C(15)—C(20)—C(19)	97,3 (2,0)	C(15')—C(20')—C(19')	101,9 (1,2)
C(20)—C(19)—C(18)	109,6 (2,5)	C(20')—C(19')—C(18')	107,3 (1,5)
C(19)—C(18)—O(21)	99,2 (3,0)	C(19')—C(18')—O(21')	100,9 (1,4)
N(4)—C(22)—C(7)	97,7 (1,6)	N(4')—C(22')—C(7')	101,3 (1,1)
N(4)—C(22)—C(20)	113,9 (1,8)	N(4')—C(22')—C(20')	110,7 (1,2)
C(7)—C(22)—C(20)	120,7 (1,9)	C(7')—C(22')—C(20')	115,3 (1,2)
C(3)—C(14)—C(15)	108,2 (2,9)	C(3')—C(14')—C(15')	113,7 (1,2)
C(2)—C(16)—C(24)	107,3 (1,5)	C(24)—C(14')—C(23)	103,4 (1,2)
C(2)—C(16)—C(17)	109,3 (1,7)	C(24)—C(14')—C(15')	109,0 (1,2)
C(24)—C(16)—C(17)	113,6 (1,7)	C(24)—C(14')—C(3')	114,0 (1,3)
C(16)—C(24)—C(14')	111,1 (1,4)	C(23)—C(14')—C(15')	104,6 (1,1)
N(1)—C(23)—C(14')	112,6 (1,2)	C(23)—C(14')—C(3')	111,2 (1,2)
O(28)—C(2)—N(1)	107,2 (1,4)	O(28)—C(2)—C(7)	111,7 (1,5)
O(28)—C(2)—C(16)	113,3 (1,5)	N(1)—C(2)—C(16)	109,4 (1,5)
N(1)—C(2)—C(7)	104,1 (1,4)	C(7)—C(2)—C(16)	110,6 (1,5)
Autour des atomes C <sub>sp2</sub>			
C(9)—C(8)—C(13)	120,0 (1,8)	C(9')—C(8')—C(13')	121,1 (1,9)
C(9)—C(8)—C(7)	127,7 (1,8)	C(9')—C(8')—C(7')	133,5 (1,8)
C(13)—C(8)—C(7)	111,4 (1,6)	C(13')—C(8')—C(7')	103,9 (1,5)
C(8)—C(9)—C(10)	116,0 (2,0)	C(8')—C(9')—C(10')	118,7 (2,1)
Br(27)—C(10)—C(9)	116,5 (1,6)	Br(27')—C(10')—C(9')	119,9 (1,7)
Br(27)—C(10)—C(11)	119,1 (1,5)	Br(27')—C(10')—C(11')	116,7 (1,8)
C(9)—C(10)—C(11)	123,6 (2,0)	C(9')—C(10')—C(11')	123,4 (2,2)
C(10)—C(11)—C(12)	118,9 (1,7)	C(10')—C(11')—C(12')	119,9 (2,4)
N(1)—C(13)—C(8)	107,6 (1,4)	N(1')—C(13')—C(8')	113,3 (1,6)
N(1)—C(13)—C(12)	132,4 (1,5)	N(1')—C(13')—C(12')	129,5 (1,8)
C(8)—C(13)—C(12)	120,0 (1,5)	C(8')—C(13')—C(12')	117,2 (1,8)
C(2')—C(16')—C(17')	112,2 (1,4)	O(24')—C(23')—O(25')	127,2 (1,9)
C(2')—C(16')—C(23')	124,7 (1,6)	O(24')—C(23')—C(16')	118,3 (1,7)
C(17')—C(16')—C(23')	121,3 (1,5)	O(25')—C(23')—C(16')	114,3 (1,7)
C(11)—C(12)—C(13)	120,0 (1,5)	C(11')—C(12')—C(13')	119,0 (2,3)
O(25)—C(12)—C(11)	125,1 (1,4)	N(1')—C(2')—C(7')	110,8 (1,5)
O(25)—C(12)—C(13)	114,7 (1,3)	N(1')—C(2')—C(16')	123,8 (1,6)
		C(7')—C(2')—C(16')	125,3 (1,6)
Autour des atomes N			
C(5)—N(4)—C(22)	109,9 (1,9)	C(5')—N(4')—C(22')	110,3 (1,3)
C(5)—N(4)—C(3)	119,8 (2,2)	C(5')—N(4')—C(3')	117,7 (1,3)
C(3)—N(4)—C(22)	110,9 (1,9)	C(3')—N(4')—C(22')	112,7 (1,2)
C(13)—N(1)—C(2)	107,9 (1,3)	C(13')—N(1')—C(2')	105,4 (1,5)
C(13)—N(1)—C(23)	125,3 (1,3)		
C(2)—N(1)—C(23)	115,6 (1,3)		
Autour des atomes O			
C(15)—O(21)—C(18)	112,1 (3,1)	C(15')—O(21')—C(18')	110,9 (1,2)
C(12)—O(25)—C(26)	116,2 (1,2)	C(23')—O(25')—C(26')	110,0 (1,8)

formant ainsi un cycle supplémentaire (G). Enfin le groupement hydroxyle O(27')H est relié au carbone C(2'), position qui n'avait pu être précisée et que semblaient contredire certains résultats chimiques.

Les longueurs de liaison et les angles de valence sont rassemblés sur le Tableau 3. On notera que les écarts-type peuvent être assez importants, ce qui ne doit pas surprendre, étant donné la valeur élevée des coefficients

d'agitation thermique. Les liaisons faisant intervenir les atomes d'hydrogène n'ont pas été reportées. On trouvera également sur le Tableau 3(a), les longueurs de liaison caractéristiques des différents types de liaisons impliquées dans la molécule (Sutton, 1965). Dans certains cas, les longueurs et les angles s'écartent notablement des valeurs caractéristiques, mais, si l'on applique le critère de Cruickshank (1949), les écarts observés ne sont généralement pas significatifs.

Les deux moitiés indoliques présentent une stéréochimie extrêmement voisine. La jonction des cycles (E)-(C), (C)-(D) et (D)-(F), comme celle des cycles (E')-(C'), (C')-(D') et (D')-(F') a une conformation *cis* autour d'une liaison C-C, tandis que la jonction des cycles (E)-(D) et (E')-(D') est en conformation *trans* autour d'une liaison N-C.

Les 4 atomes d'azote adoptent une configuration  $sp^3$ , mais la distance de N au plan des 3 atomes auxquels il est lié est plus grande pour N(4) et N(4') (0,37 et 0,39 Å) que pour N(1) et N(1') (0,28 et 0,20 Å). On peut supposer que dans le cas de l'atome N(1) et plus encore dans le cas de N(1'), une conjugaison partielle s'établit entre le doublet de l'atome d'azote et les électrons des groupements insaturés voisins.

Des différences stéréochimiques entre A et B apparaissent au niveau des cycles (C) et (C'). En ce qui concerne la partie B, on précisera seulement que les cycles (B) et (C) sont reliés comme les autres cycles par une liaison C-C *cis*.

Dans la partie A, la géométrie particulière du système conjugué (Fig. 3) fait apparaître une délocalisation des électrons  $\pi$ . De plus, la distance courte N...O (2,74 Å) laisse supposer la présence d'une liaison hydrogène du type NH...O. Cette dernière interaction qu'avaient laissée prévoir les spectres de i.r. et r.m.n., ainsi que divers arguments chimiques, vient renforcer la résonance du système insaturé et les dif-

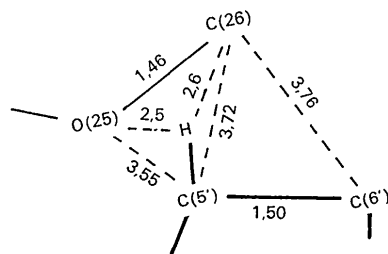


Fig. 4. Distances interatomiques (Å) des groupes O(25)-C(26) de B et C(5')-C(6') de A. L'écart-type est d'environ 0,02 à 0,03 Å.

férents atomes du cycle ainsi formé sont à peu près coplanaires (Tableau 4).

Au niveau du motif de jonction entre A et B, on trouve le cycle supplémentaire (G) qui, contrairement aux autres cycles de la molécule, est relié par une liaison *trans* C-C au cycle (C) et par une liaison *cis* N-C au cycle (B). La jonction spiro des cycles (G) et (D') n'entraîne aucune distorsion moléculaire importante. Seule la liaison C(14')-C(23) est un peu longue (1,65 Å). Les angles de valence autour de C(14') (de 104 à 114°) et les angles de torsion autour des liaisons C(14')-C(3'), C(14')-C(15'), C(14')-C(23) et C(14')-C(24) (de 42 à 58°) ont des valeurs couramment observées.

Enfin, il faut remarquer les distances relativement courtes qui séparent O(25)-C(26) de B et C(5')-C(6') de A (Fig. 4). L'un des atomes d'hydrogène lié à C(5') serait au contact de van der Waals avec O(25). On peut se demander si ce résultat inattendu que ne laissait pas prévoir la construction d'un modèle moléculaire est imputable à l'empilement cristallin et à l'énergie réticulaire, ou s'il faut admettre l'existence d'une interaction faible entre ces deux groupes d'atomes. Rappelons que les spectres de r.m.n. présentent pour l'un des protons d'un groupe >CH<sub>2</sub> un déplacement important du signal vers les champs plus faibles (Poisson *et al.*, 1966).

#### Empilement cristallin

Les contacts intermoléculaires les plus intéressants se situent aux extrémités de la molécule (Fig. 5). Ce sont d'abord les atomes de brome: Br(27) que l'on trouve à 3,46 Å du groupement méthylique C(26')H<sub>3</sub> et Br(27') à 3,45 Å du groupement méthylique C(26)H<sub>3</sub>. Des distances intermoléculaires Br...CH<sub>3</sub> aussi courtes ont rarement été observées et correspondent à un contact de van der Waals assez étroit. Le groupement C(26)H<sub>3</sub> en particulier est bloqué entre l'atome Br(27') d'une molécule voisine et les atomes C(5') et C(6') de la même molécule.

L'atome C(14) présente une interaction intéressante avec le groupe carbonyle C(23')=O(24') [Fig. 5(c)]. Il se trouve à 3,6 Å de ces deux derniers atomes et les plans formés par C(14), C(23'), O(24') et C(16'), C(23'), O(24') font un angle dièdre de 83°.

Enfin, l'atome O(25) du groupement hydroxyle de B à 3,2 Å de N(1') [Fig. 5(a)] établit vraisemblablement une liaison hydrogène faible avec N(1') qui serait ainsi en même temps donneur et accepteur de proton.

La disposition des molécules dans le réseau cristallin a été schématisée sur la Fig. 6. Les atomes se répartissent

Tableau 4. Plan moyen du groupe d'atomes N(1'), C(2'), C(16'), C(23'), O(24') : équation du plan dans un repère orthonormé et distances des atomes au plan

$$0,31x - 0,56y - 0,77z - 8,51 = 0$$

Atomes	N(1')	C(2')	C(16')	C(23')	O(24')
Distances	-0,049 (18)	0,042 (19)	0,025 (16)	-0,113 (21)	0,058 (17) Å

Tableau 5. Distances (Å) intermoléculaires courtes

Les \* désignent les interactions qui se produisent entre 2 zones successives (Fig. 6).

Br(27)···C(26')	3,46 (3)
O(28)···N(1')	3,24 (2)
C(26)···Br(27')	3,45 (2)
C(6)····C(26')	3,93 (4)
C(3)····C(18')	3,75 (4)*
C(14)····C(18')	3,69 (4)*
C(18)····Br(27')	3,74 (4)
Br(27')···C(6')	3,74 (2)*
Br(27')···C(18')	3,82 (2)
Br(27')···C(19')	3,86 (2)
C(9')····C(15')	3,61 (3)
C(17')····C(18')	3,88 (3)
C(14)····C(23')	3,64 (4)*

sent approximativement dans des zones groupées autour des plans (20 - 2) et (-202). Sur le Tableau 5, les liaisons intermoléculaires les plus courtes ont été reportées. La cohésion apparaît plus grande à l'intérieur d'une zone qu'entre 2 zones successives (liaisons marquées d'une \* sur le Tableau 5). Sans doute, cette disposition particulière est-elle responsable du désordre de déplacement qui provoque les phénomènes de diffusion observés sur les clichés.

L'auteur remercie Monsieur Poisson qui lui a suggéré cette étude et lui a procuré les cristaux nécessaires, ainsi que Mademoiselle Stora pour l'intérêt constant qu'elle y a porté.

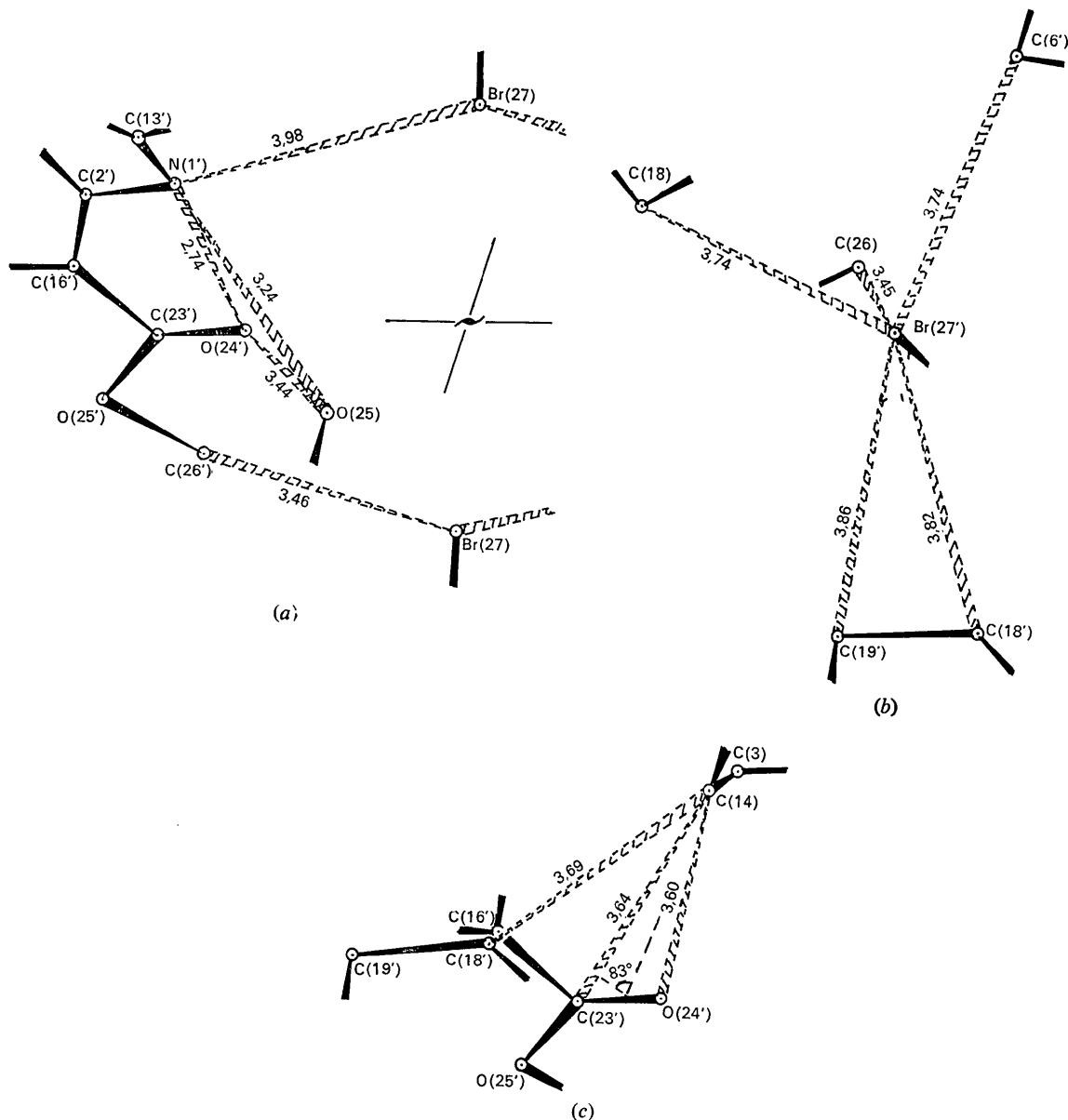


Fig. 5. Liaisons intermoléculaires (Å).



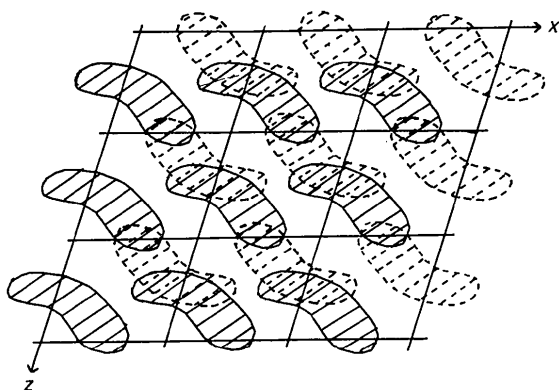


Fig. 6. Disposition schématique des molécules dans le réseau cristallin.

### Références

- AGWADA, V., GORMAN, A. A., HESSE, M. & SCHMIDT, H. (1967). *Helv. Chim. Acta*, **50**, 1939–1960.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1969). *Acta Cryst.* **2**, 65–82.
- DE RANGO, C., TSUCARIS, G., ZELWER, C. & BAUDOUR, J. L. (1964). *Bull. Soc. Sci. Bretagne*, **39**, 155–161.
- GORMAN, A. A., AGWADA, V., HESSE, M., RENNER, U. & SCHMIDT, H. (1966). *Helv. Chim. Acta*, **49**, 2072–2098.
- GOUTAREL, R., RASSAT, A., PLAT, M. & POISSON, J. (1959). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 893–895.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
- International Tables for X-ray Crystallography*. (1962). Vol. III, pp. 202–203. Birmingham: Kynoch Press.
- JANOT, M.-M. & GOUTAREL, R. (1955). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **240**, 1719–1721.
- KUNESCH, N., DAS, B. C. & POISSON, J. (1970). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 4370–4375.
- LEFEBVRE-SOUBEYRAN, O. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, S12.
- PÉCHER, J. & GEERLANDT, H. (1966). Mémoire de Licence-ès-Sciences Chimiques, Bruxelles.
- PHILLIPS, D. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 746–751.
- PIPPY, M. E. & AHMED, F. R. (1967). NRC12, NRC22, National Research Council of Canada.
- PLAT, M., KUNESCH, N., POISSON, J., DJERASSI, C. & BUDZIKIEWICZ, H. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2669–2672.
- POISSON, J., PLAT, M., BUDZIKIEWICZ, H., DURHAM, L. J., & DJERASSI, C. (1966). *Tetrahedron*, **22**, 1075–1094.
- RICHE, C. (1969). Diplôme d'Etudes Supérieures, Université de Paris.
- SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. London: The Chemical Society.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151–152.

*Acta Cryst.* (1973). B29, 2863

## The Crystal Structure of the 1:1 Complex of *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylenediamine and 1,2,4,5-Tetracyanobenzene

BY YUJI OHASHI

Laboratory of Chemistry for Natural Products, Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

(Received 28 May 1973; accepted 19 July 1973)

The crystal structure of the 1:1 complex formed between *N,N*-dimethyl-*p*-phenylenediamine (DMPD;  $C_8H_{12}N_2$ ) and 1,2,4,5-tetracyanobenzene (TCNB;  $C_6H_2N_4$ ) has been determined by X-ray diffraction techniques. The crystal is monoclinic, with four formula units of the complex in a cell of dimensions  $a = 29.117$  (11),  $b = 7.785$  (2),  $c = 7.250$  (4) Å and  $\beta = 95.30$  (5)°. The space group is  $P2_1/a$ . The intensity data were collected on a linear diffractometer. The structure was deduced from a three-dimensional Patterson synthesis and refined by block-diagonal least-squares methods. The final  $R$  was 0.075 for 1711 observed reflexions. The constituent molecules are stacked alternately in infinite columns along the  $c$  axis. The structure indicates the  $n-\pi$  interaction between the nitrogen atoms of the DMPD molecule and the ring carbon atoms to which the cyano groups of the acceptor are attached. This  $n-\pi$  interaction was observed in the complexes between TCNB and *N,N,N',N'*-tetramethyl-*p*-phenylenediamine, and between TCNB and *p*-phenylenediamine. The strength of the  $n-\pi$  interaction corresponds with that of the electron-donating power of the donor molecule.

### Introduction

Recently the crystal structures of the charge-transfer complexes formed by 1,2,4,5-tetracyanobenzene (TCNB) as an acceptor have been reported (Ohashi, Iwasaki & Saito, 1967; Kumakura, Iwasaki & Saito,

1967; Niimura, Ohashi & Saito, 1968; Tsuchiya, Marumo & Saito, 1972; Tsuchiya, Marumo & Saito, 1973). The structures of naphthalene, anthracene and hexamethylbenzene complexes exhibited usual  $\pi-\pi$  interaction and were consistent with the structure predicted by the theoretical calculation involving  $\pi-\pi$