

Composés Organiques à Caractère Métallique: Structure du Complexe Perchlorate de Bis(diméthyl-4,5 2H-1,3-dithiolylidène-2)-1,4 Cyclohexadiène-2,5, (TMCHDT)₂ClO₄

PAR J. L. GALIGNÉ

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, Groupe de Dynamique des Phases Condensées, LA 223, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

B. LIAUTARD, S. PEYTAVIN, G. BRUN ET M. MAURIN

Laboratoire de Chimie Minérale C, ERA 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

ET J. M. FABRE, E. TORREILLES ET L. GIRAL

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 23 avril 1979, accepté le 19 novembre 1979)

Abstract

The organic conductor (C₁₆H₁₆S₄)₂ClO₄, $M_r = 771.5$, hereafter called (TMCHDT)₂ClO₄, crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$, with $a = 7.103$ (5), $b = 7.430$ (3), $c = 17.002$ (8) Å, $\alpha = 78.30$ (4), $\beta = 95.08$ (6), $\gamma = 107.02$ (6)°, $V = 839.3$ (8) Å³, $d_x = 1.524$ Mg m⁻³. Intensities for 1888 reflexions were collected on an automated diffractometer. The structure was solved by Fourier methods and refined by least-squares calculations to a final R value of 0.055. The TMCHDT units are nearly perpendicular to \mathbf{a} and repeat by a pseudo-translation of 3.55 Å. The molecules are not crystallographically equivalent. The perchlorate ions present disorder around the symmetry centre. Both physical properties [$\sigma_{RT} = 5 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$] and structural results are very similar to those of the TMTTF equivalent radical salts.

Introduction

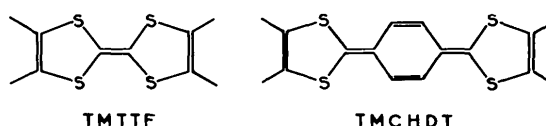
Depuis que les propriétés physiques particulièrement intéressantes du complexe TTF–TCNQ ont été observées, de nombreux autres composés sont venus s'ajouter à cette classe de solides organiques à caractère métallique.

La plupart de ces nouveaux matériaux sont constitués de composants analogues au TTF, obtenus soit en remplaçant les hétéroatomes du cycle (TSeF), soit en modifiant les substituants (TMTTF, TETTF, HMTTF...), soit les deux à la fois. Ces diverses

modifications moléculaires entraînent des changements importants au niveau de la structure cristalline et perturbent profondément les propriétés du complexe résultant de l'association de ces composés avec le TCNQ. De sorte que l'on ne doit pas seulement évaluer les effets des perturbations électroniques résultant des modifications moléculaires, mais aussi celles qui résultent des modifications structurales.

A cet effet, il est intéressant de considérer des séries de composés dans lesquelles les changements structuraux sont très faibles. On rencontre toujours des chaînes de molécules parallèles et sensiblement équidistantes; seul l'arrangement des chaînes et le décalage des molécules à l'intérieur d'une chaîne peuvent changer d'une série à l'autre. Nous avons ainsi étudié les composés du type (TMTTF)₂X (Galigné, Liautard, Peytavin, Brun, Maurin, Fabre, Torreilles & Giral, 1979a,b).

Dans ces études, les variations étaient introduites par la nature et la forme différente du contre-ion. L'étude que nous avons réalisée dans l'exemple qui suit, concerne un composé dont la structure est très semblable à celle des composés de la série précédente, mais avec une partie cationique différente. Ce composé est similaire au TMTTF, il en diffère par la présence d'un cycle quinonique entre les hétérocycles soufrés.



Il s'agit d'un perchlorate de bis(diméthyl-4,5 2H-1,3-dithiolylidène-2)-1,4 cyclohexadiène-2,5 que nous écrivons $(\text{TMCHDT})_2\text{ClO}_4$, obtenu par réduction polarographique du diperchlorate (Fabre, Torreilles & Giral, 1978). La stoechiométrie vérifiée par micro-analyse est également 2/1. Le nouveau radical ionique est une molécule plus allongée où la double liaison qui joignait les deux cycles du TMTTF a été remplacée par un cycle à six carbones. Il est évident que les propriétés électroniques de polarisabilité notamment devraient être sensiblement modifiées. L'intérêt de l'étude structurale n'apparaîtra complètement que lorsque les mesures des propriétés physiques auront pu être effectuées de façon plus approfondie.

Les mesures de conductivité électrique effectuées à la température ambiante sur les très petits cristaux disponibles donnent des valeurs $\sigma \sim 5 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ peu différentes de celles des $(\text{TMTTF})_2X$.

On observe également en infra-rouge, à 1260 et 400 cm^{-1} , les mêmes absorptions que celles rencontrées dans le composé $(\text{TMTTF})_2\text{BF}_4$ et qui ont été attribuées à un couplage électron-phonon (Montaner, Galtier, Benoit, Brun, Maurin, Torreilles & Giral, 1978).

L'étude structurale de ce composé était donc particulièrement intéressante.

Etude expérimentale – détermination de la structure

Les caractéristiques cristallographiques préliminaires sont reportées dans l'*Abstract*.

Les paramètres de maille ont été initialement déterminés à partir des clichés de chambre de Weissenberg et précisés lors de l'enregistrement des intensités de diffraction sur diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie $K\alpha$ du cuivre (méthode de balayage $\theta/2\theta$). Parmi les 1888 réflexions de $\theta < 50^\circ$ qui ont été mesurées, 1554 ont été utilisées au cours des affinements. Le cristal est orienté suivant son axe d'allongement a ; ses dimensions sont les suivantes: $0,5 \times 0,06 \times 0,04 \text{ mm}$.

L'examen des clichés de chambre de Weissenberg fait apparaître une ressemblance étroite avec les sels de la série $(\text{TMTTF})_2X$; deux paramètres, a et b , sont sensiblement les mêmes, le troisième, c , est notablement plus grand. On peut donc s'attendre à une type d'empilement des molécules de TMCHDT semblable à celui des molécules de TMTTF, la plus grande longueur des molécules de TMCHDT étant à l'origine de la valeur du paramètre c . Néanmoins, après correction des effets de Lorentz et polarisation, nous avons effectué une synthèse de Patterson tridimensionnelle. Les quatre atomes de soufre de la molécule de TMCHDT et l'atome de chlore ont pu être localisés. L'atome de chlore apparaît à la position $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ qui est un centre de symétrie dans le groupe $P\bar{1}$.

Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux donnés par Doyle & Turner (1968) pour S, C, O et Cl, et par Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour l'hydrogène.

Une synthèse de Fourier, effectuée à partir de ces positions, permet de déduire la position des atomes de carbone. Plusieurs cycles d'affinement des paramètres de position et d'agitation thermique isotrope des atomes de carbone et soufre abaissent le facteur d'accord $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$ jusqu'à 0,147.

Comme nous l'avons fait dans la série $(\text{TMTTF})_2X$, lorsque l'anion n'était pas centrosymétrique, nous vérifions au moyen d'une série différence effectuée dans le groupe $P1$, que l'anion ClO_4^- présente un désordre

Tableau 1. Paramètres de position et, pour les atomes non-hydrogène, $B_{\text{éq}}$ équivalent isotrope

Les écarts-type portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses. Un écart-type nul correspond à un paramètre non affiné.

	x	y	z	$B_{\text{éq}} (\text{Å}^2)$
S(1)	0,3791 (2)	0,4002 (2)	0,1997 (1)	3,4
S(2)	0,2643 (2)	0,0037 (2)	0,2805 (1)	3,3
C(3)	0,3056 (9)	0,1604 (8)	0,1897 (3)	3,1
C(4)	0,3274 (10)	0,1781 (9)	0,3420 (3)	3,5
C(5)	0,3811 (10)	0,3585 (9)	0,3043 (4)	3,6
C(6)	0,3178 (12)	0,1067 (10)	0,4307 (4)	5,0
C(7)	0,4420 (12)	0,5307 (10)	0,3442 (4)	4,9
S(11)	0,1525 (2)	-0,3237 (2)	-0,1165 (1)	3,5
S(12)	0,2547 (1)	0,0700 (1)	-0,1991 (1)	3,5
C(13)	0,2199 (9)	-0,0830 (8)	-0,1087 (3)	3,0
C(14)	0,2011 (9)	-0,1021 (9)	-0,2610 (3)	3,3
C(15)	0,1504 (10)	-0,2846 (9)	-0,2212 (3)	3,5
C(16)	0,2080 (10)	-0,0315 (9)	-0,3481 (3)	4,0
C(17)	0,0983 (12)	-0,4593 (10)	-0,2599 (4)	4,3
C(21)	0,2858 (9)	0,1041 (8)	0,1149 (3)	3,1
C(22)	0,3125 (10)	0,2352 (8)	0,0421 (3)	3,2
C(23)	0,2913 (10)	0,1758 (8)	-0,0299 (3)	3,3
C(24)	0,2406 (9)	-0,0238 (8)	-0,0348 (3)	3,1
C(25)	0,2129 (9)	-0,1531 (9)	0,0397 (3)	3,3
C(26)	0,2342 (10)	-0,0977 (9)	0,1113 (4)	3,8
Cl	0,0 (0)	0,5000 (0)	0,5000 (0)	5,9
O(1)	0,196 (2)	0,605 (2)	0,526 (1)	10,3
O(2)	0,035 (2)	0,367 (2)	0,462 (1)	8,8
O(3)	-0,069 (6)	0,612 (4)	0,461 (3)	23
O(4)	-0,071 (4)	0,381 (4)	0,577 (1)	18
H(221)	0,338 (7)	0,386 (6)	0,038 (2)	
H(231)	0,320 (7)	0,279 (6)	-0,080 (2)	
H(251)	0,192 (8)	-0,282 (8)	0,038 (3)	
H(261)	0,232 (8)	-0,184 (7)	0,161 (3)	
H(61)	0,320 (7)	-0,019 (6)	0,440 (2)	
H(62)	0,586 (7)	0,565 (6)	0,351 (2)	
H(63)	0,326 (7)	0,029 (6)	-0,364 (2)	
H(71)	0,143 (8)	-0,548 (8)	-0,229 (3)	
H(72)	0,220 (7)	0,102 (6)	0,451 (2)	
H(73)	0,436 (7)	0,180 (6)	0,458 (2)	
H(161)	0,404 (7)	0,502 (6)	0,402 (2)	
H(162)	0,400 (7)	0,631 (6)	0,313 (2)	
H(163)	0,129 (7)	0,066 (6)	-0,363 (2)	
H(171)	0,149 (7)	-0,131 (6)	-0,379 (2)	
H(172)	0,132 (8)	-0,431 (7)	-0,317 (3)	
H(173)	-0,047 (9)	-0,509 (7)	-0,261 (3)	

rétablissant le centre de symétrie; de ce fait, nous adopterons le groupe spatial $P\bar{1}$ pour la suite des affinements. Cette série différence nous permet de localiser les atomes d'oxygène de l'anion ClO_4^- affectés d'un facteur d'occupation $\frac{1}{2}$.

L'affinement est poursuivi en considérant que tous les atomes de C, S, Cl et O ont une agitation thermique anisotrope; il conduit à un facteur d'accord $R = 0,079$.

Une série différence de Fourier permet de situer la plupart des atomes d'hydrogène; un hydrogène par groupement méthyle étant localisé, les autres sont déduits par calcul. Ces atomes introduits dans l'affinement avec des coefficients d'agitation thermique isotropes égaux à 4 \AA^2 et maintenus constants, le facteur d'accord prend la valeur finale $R = 0,055$ pour 1554 réflexions non nulles.*

* Les facteurs de structure et les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35012: 12 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Plans moyens de la molécule de TMCHDT

(a) Equations de la forme $AX + BY + CZ = D$

	A	B	C	D
Plan 1: molécule entière	0,961	-0,271	0,050	1,770
Plan 2: atomes 1 à 7	0,952	-0,304	0,038	1,617
Plan 3: atomes 11 à 17	0,962	-0,270	0,040	1,817
Plan 4: atomes 21 à 26	0,969	-0,243	0,044	1,765
Angle plan 2-plan 3	2,04 (2)°			
Angle plan 2-plan 4	3,64 (2)			
Angle plan 3-plan 4	1,60 (2)			

(b) Distances (Å) des divers atomes aux plans moyens. Les écarts-type sont de 0,0015 Å pour les atomes de soufre et compris entre 0,005 et 0,008 Å pour les atomes de carbone

Plan 1

S(1)	-0,008	S(11)	-0,022	C(21)	0,003
S(2)	-0,070	S(12)	-0,054	C(22)	-0,023
C(3)	-0,040	C(13)	-0,041	C(23)	0,008
C(4)	-0,012	C(14)	0,033	C(24)	0,005
C(5)	0,027	C(15)	0,014	C(25)	0,024
C(6)	0,010	C(16)	0,021	C(26)	0,020
C(7)	0,090	C(17)	0,018		

Plan 2

S(1)	-0,013	S'(11)	3,55
S(2)	-0,006	S'(12)	3,47
C(3)	0,016	C'(13)	3,52
C(4)	0,008	C'(14)	3,52
C(5)	0,000	C'(15)	3,56
C(6)	0,004	C'(16)	3,52
C(7)	0,007	C'(17)	3,62

Le signe (') correspond à des atomes se déduisant de ceux définis dans le Tableau 1 par $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$.

Plan 3

S(11)	0,003	C(15)	-0,008
S(12)	0,003	C(16)	-0,009
C(13)	-0,007	C(17)	0,002
C(14)	0,016		

Description et discussion

Le Tableau 1 rassemble les paramètres de positions des atomes de soufre, carbone, oxygène et chlore.

Les données relatives aux plans moyens des molécules de TMCHDT sont contenues dans le Tableau 2.

Molécules de TMCHDT

Les écarts-type sur les positions atomiques sont de 0,0015 Å pour les atomes de soufre et compris entre 0,005 et 0,008 Å pour les atomes de carbone. De ce fait, les écarts-type sur les longueurs de liaisons sont compris entre les valeurs suivantes: 0,007 et 0,009 Å pour les distances S-C, et de l'ordre de 0,01 Å pour les distances C-C. Les écarts-type angulaires varient de 0,3 à 0,7°. Les distances et angles interatomiques, ainsi que la numérotation des atomes sont mentionnés sur la Fig. 1.

Contrairement aux molécules de TMTTF (Galigné *et al.*, 1979a,b), les molécules de TMCHDT ne peuvent pas être considérées comme parfaitement planes. La molécule peut être décomposée en trois parties: le cycle central et les deux cycles latéraux; chacun étant relativement plan, les distances des divers atomes à leur plan moyen ne dépassent pas 0,016 Å.

Par contre, les deux cycles externes (plans 2 et 3) font entre eux un angle de 2,04° et le cycle central fait avec ces plans des angles de respectivement 1,60 (2)° et 3,64 (2)° (Tableau 2).

La considération d'une part de l'ensemble constitué par les atomes C(21)-C(22)-C(23)-C(24)-C(25)-C(26)-C(3)-C(13) et d'autre part des moyennes des distances C-C équivalentes, permet de penser qu'il y a un phénomène de résonance important conférant à toutes ces liaisons un caractère prononcé de double

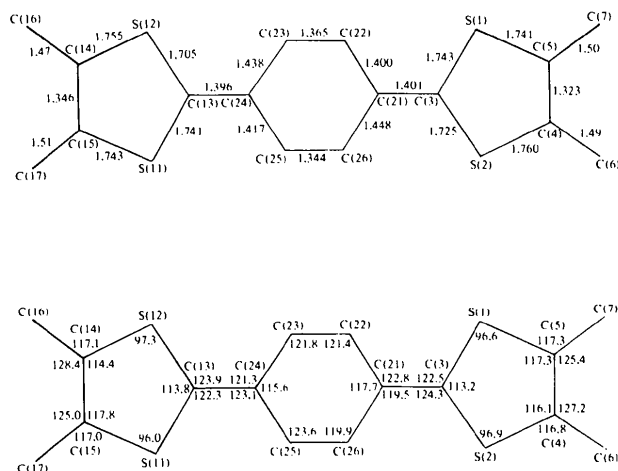


Fig. 1. $(\text{TMCHDT})_2\text{ClO}_4$ - longueurs (Å) et angles (°) de liaisons dans la molécule de TMCHDT.

liaison: l'ensemble précédent peut être assimilé à un cycle quinonique.

Si nous comparons les longueurs intercycles C(13)–C(24) et C(3)–C(21) avec les longueurs C(3)–C(13), dans les molécules de TMTTF précédemment étudiées (Galigné *et al.*, 1979*a,b*), nous constatons que dans TMCHDT ces liaisons sont légèrement plus longues. D'ailleurs, les longueurs de liaisons centrales C(13)–C(24) et C(3)–C(21) sont très proches de celles des liaisons voisines C(21)–C(22), C(21)–C(26) et C(24)–C(23), C(24)–C(25). Les liaisons C(23)–C(22) et C(25)–C(26) ont un caractère de double liaison bien prononcé, semblable à celui constaté dans les cycles pentagonaux pour les liaisons C(5)–C(4) et C(15)–C(14).

Ion ClO_4^-

Les mêmes phénomènes que ceux rencontrés dans le sel de $(\text{TMTTF})_2\text{BF}_4$ (Galigné *et al.*, 1979*a*) avec l'anion BF_4^- sont retrouvés ici. L'ion ClO_4^- occupe statistiquement des positions rétablissant un centre de symétrie. Il en résulte une localisation peu précise des atomes d'oxygène et des difficultés d'affinement. La mauvaise résolution entraîne des distances Cl–O différentes, deux distances apparaissent plus grandes que les deux autres.

Les atomes O(3) et O(4) présentent des 'ellipsoïdes d'agitation thermique' ayant des axes très différents (Tableau 3).

Sur les synthèses de Fourier qui nous ont permis de placer deux tétraèdres se correspondant par un centre de symétrie, quatre pics apparaissent très nets et quatre autres beaucoup plus élargis, traduisant un deuxième type de désordre de l'anion ClO_4^- . Une similitude très grande entre les mouvements des anions

Tableau 3. $(\text{TMCHDT})_2\text{ClO}_4$ – longueurs (Å) et cosinus directeurs des axes des ellipsoïdes d'agitation thermique des atomes de chlore et oxygène

Le trièdre trirectangle de référence a pour axes les directions \mathbf{a}^* , $\mathbf{a}^* \wedge \mathbf{c}$, \mathbf{c} .

	Axe	$(\overline{u^2})^{1/2}$	Cosinus directeurs		
Cl	1	0,313	0,659	0,625	–0,419
	2	0,276	0,749	–0,491	0,445
	3	0,228	0,072	–0,607	–0,792
O(1)	1	0,193	0,777	0,294	0,557
	2	0,461	0,596	–0,627	–0,501
	3	0,379	0,202	0,721	–0,662
O(2)	1	0,381	0,905	0,281	–0,319
	2	0,394	0,423	–0,663	0,618
	3	0,192	0,038	0,694	0,719
O(3)	1	0,820	0,740	0,146	–0,657
	2	0,314	0,527	–0,732	0,431
	3	0,349	0,418	0,665	0,619
O(4)	1	0,676	0,712	–0,592	0,377
	2	0,438	0,559	0,803	0,206
	3	0,224	0,425	–0,064	–0,903

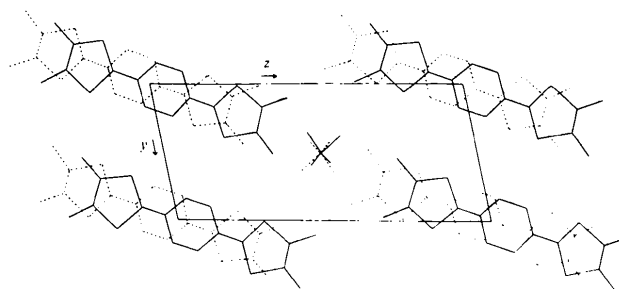


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan yOz parallèlement à Ox .

BF_4^- et ClO_4^- dans les composés TMTTF et TMCHDT ressort de cette étude. De ce fait, il ne nous a pas paru utile de définir plus précisément les mouvements possibles des atomes d'oxygène. Un phénomène d'oscillation de l'anion ClO_4^- reste probable, l'analyse aux rayons X ne permettant pas de préciser la fréquence de ce mouvement s'il existe.

Empilement

La projection de la structure cristalline sur le plan yOz est présentée sur la Fig. 2. Les molécules de TMCHDT sont perpendiculaires ($89,94^\circ$) à l'axe d'allongement du cristal, Ox , également axe de la chaîne. Les molécules sont décalées longitudinalement de 1,33 Å, c'est à dire d'une valeur légèrement inférieure à celle des liaisons doubles. De plus, ce décalage est alternativement positif et négatif donnant un empilement en 'zig-zag'. Il y aura donc également pour ce composé un recouvrement du type 'cycle double liaison'. La symétrie de la maille n'impose pas l'équidistance des molécules de TMCHDT dans la chaîne, cependant les distances entre deux plans sont de 3,54 et 3,55 Å. Ces valeurs sont très voisines de celles observées dans $(\text{TMTTF})_2\text{BF}_4$ à température ambiante (Galigné *et al.*, 1979*a*). Du fait que deux molécules superposées voisines se correspondent par une inversion, les parties de molécules en regard ne sont pas forcément parallèles: ainsi les plans moyens des parties latérales de la molécule (cycles pentagonaux plus les groupements méthyles) faisant entre eux un angle de $2,04^\circ$, les distances entre le plan moyen défini par les atomes de S(1) à C(7) et les atomes S(11) à C(17) de la molécule inférieure ($\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ par rapport au Tableau I) varient de 3,41 à 3,62 Å, ce qui confirme que la plus ou moins grande régularité de l'empilement ne doit pas être testée à partir de la seule considération des plans moyens.

Conclusion

Le composé $(\text{TMCHDT})_2\text{ClO}_4$ présente une structure cristalline semblable à celle des composés de la série

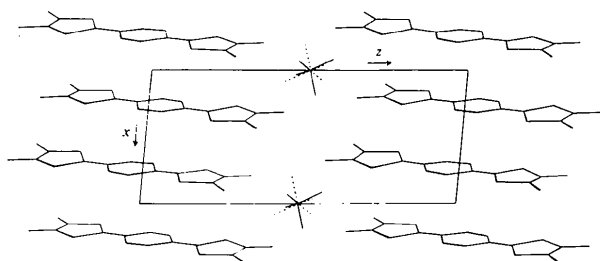


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan xOz parallèlement à Oy .

(TMTTF)₂X. Le paramètre c correspondant sensiblement au sens d'allongement de la molécule de TMCHDT est le seul qui soit profondément modifié.

Les distances interplanaires sont très voisines: 3,54 et 3,55 Å, mais cependant l'empilement ne peut être considéré comme régulier, les molécules de TMCHDT successives dans une même colonne se correspondant par inversion et non par translation.

Le décalage des molécules est longitudinal; sa valeur correspond à 1,33 Å, c'est à dire légèrement inférieur à la longueur d'une double liaison.

L'anion ClO_4^- se trouve dans une cavité centrosymétrique (Fig. 3); le désordre constaté rétablit le centre de symétrie. Un deuxième type de désordre, à caractère dynamique, existe probablement.

Le remplacement, dans la molécule de TMTTF, de la double liaison centrale par un cycle quinonique n'a pas apporté de modifications profondes dans l'édifice structural et dans les propriétés conductrices.

Références

- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 390–397.
- FABRE, J. M., TORREILLES, E. & GIRAL, L. (1978). *Tetrahedron Lett.* No. 39, pp. 3703–3706.
- GALIGNÉ, J. L., LIAUTARD, B., PEYAVIN, S., BRUN, G., MAURIN, M., FABRE, J. M., TORREILLES, E. & GIRAL, L. (1979a). *Acta Cryst.* B35, 1129–1135.
- GALIGNÉ, J. L., LIAUTARD, B., PEYAVIN, S., BRUN, G., MAURIN, M., FABRE, J. M., TORREILLES, E. & GIRAL, L. (1979b). *Acta Cryst.* B35, 2609–2613.
- MONTANER, A., GALTIER, M., BENOIT, C., BRUN, G., MAURIN, M., TORREILLES, E. & GIRAL, L. (1978). *Solid State Commun.* 28, 191–193.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.

Acta Cryst. (1980). B36, 1113–1117

Crystal Structure and Absolute Configuration of the Hydrochloride of a Dopamine-Receptor-Blocking Rigid Spiro Amine: (1*S*,4*R*)-3'-Chloro-*N,N*-dimethylspiro[2-cyclohexene-1,5'-[5*H*]dibenzo[*a,d*]cyclohepten]-4-amine*

BY ANNA WÄGNER

Department of Structural Chemistry, Arrhenius Laboratory, University of Stockholm, S-106 91 Stockholm, Sweden

(Received 17 August 1979; accepted 26 November 1979)

Abstract

The crystal structure and absolute configuration of (1*S*,4*R*)-3'-chloro-*N,N*-dimethylspiro[2-cyclohexene-1,5'-[5*H*]dibenzo[*a,d*]cyclohepten]-4-amine (A31472) hydrochloride have been determined. The compound, $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{ClN}^+\cdot\text{Cl}^-$, crystallizes in space group $P2_12_12_1$ with $a = 14.755$ (5), $b = 12.389$ (3), $c = 10.682$ (5) Å and $Z = 4$. The structure was refined to $R = 0.047$ for 1064 reflections. The e.s.d.'s in bond lengths vary between 0.008 and 0.016 Å. A comparison between

the present and other structurally related rigid spiro amines is presented.

Introduction

It has been shown that a novel series of tetracyclic spiro compounds (Carnmalm *et al.*, 1974), structurally related to the tricyclic antidepressants, block the apomorphine syndrome in rats (Carnmalm, Johansson, Råmsby, Stjernström, Ross & Ögren, 1976). The introduction of a Cl atom in the tricyclic moiety alters the pharmacological properties from antidepressant (*i.e.* noradrenaline-uptake inhibition) to neuroleptic (*i.e.* dopamine-receptor blockade). The isomer mixture of 3'-chloro-*N,N*-dimethylspiro[2-cyclohexene-1,5'-[5*H*]dibenzo[*a,d*]cyclohepten]-4-amine was resolved

* IUPAC recommended nomenclature. Author's original nomenclature: 3-chloro-*N,N*-dimethylspiro[5*H*-dibenzo[*a,d*]cycloheptene-5,1'(*S*)-cyclohex-2'-ene]-4'(*R*)-amine.