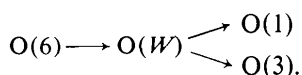


Tableau 5. Longueurs des liaisons courtes intermoléculaires (Å)

Aphanastatine		Amoorastatine		Hydroxy-12 amoorastatine	
O(9)···O(12)	2,919 (6)	O(5)···O(9)	2,871 (6)	O(6)···O(10)	2,914 (9)
$\frac{1}{2} - x, 2 - y, \frac{1}{2} + z$		$2 - x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$		$x - 1, y, z$	
O(3)···O(8)	2,884 (6)	O(6)···O(W)*	2,839 (6)	O(6)···O(W)	2,811 (9)
$1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$		O(W)···O(1)	2,824 (6)	$1 - x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$	
		$x - 1, y, z$		O(W)···O(1)	2,854 (9)
		O(W)···O(3)	2,811 (6)	$-x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$	
		$1 - x, \frac{1}{2} + y, 2 - z$		O(W)···O(3)	2,836 (10)
				$x, y + 1, z + 1$	

* La lettre W indique la molécule d'eau.

La molécule d'eau est liée par le même schéma de liaisons hydrogène dans les deux molécules d'amooras-tatine:



Dans l'aphanastatine et l'hydroxy-12 amoorastatine il existe une liaison hydrogène entre l'hydroxyle porté par le carbone 7 et celui porté par le carbone 12 d'une autre molécule.

Les auteurs tiennent à remercier Mme J. Polonsky pour les fructueuses discussions échangées au cours de ce travail.

Références

- BRAUN, B. P., HORNSTRA, J. & LEENHOUTS, J. L. (1969). *Philips Res. Rep.* **24**, 85–118.
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 POLONSKY, J., VARON, Z., ARNOUX, B., PASCARD, C., PETTIT, G. R. & SCHMIDT, J. H. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7731–7733.
 POLONSKY, J., VARON, Z., ARNOUX, B., PASCARD, C., PETTIT, G. R., SCHMIDT, J. M. & LANGE, L. M. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2575.
 POLONSKY, J., VARON, Z., MARAZANO, C., ARNOUX, B., PETTIT, G. R., SCHMIDT, J. M. & OCHI, M. (1979). *Experientia*, **35**, 987–989.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 2715–2719

Le [α -(*p*-Méthoxyphényl-5 méthylthio-3 thiényl-2)benzylidène]-2 Propanedinitrile

PAR FRANÇOIS MATHIEU

Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 23 avril 1979, accepté le 27 mai 1980)

Abstract

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}_2$, $M_r = 388.51$, is triclinic, $P\bar{1}$, with $a = 13.451$ (3), $b = 7.854$ (2), $c = 10.376$ (3) Å, $\alpha = 109.21$ (2), $\beta = 112.23$ (2), $\gamma = 77.11$ (2)°, $Z = 2$, $d_m = 1.35$, $d_x = 1.356$ Mg m⁻³, $\mu = 0.253$ mm⁻¹ [$\lambda(\text{Mo } K\alpha)$]. The structure was solved by the heavy-atom method and refined by least-squares calculations to $R = 0.049$ and $R_w = 0.048$ for 3700 reflections. Delocalization of the π electrons over the 2-methylene-propanedinitrile group was observed. The value of the dipolar moment [$\mu = (23.3 \pm 0.7) \times 10^{-30}$ Cm (7.0 ±

0.2 D)] shows that the meso-ionic character approximates that of malononitriles conjugated with aryl groups.

Introduction

La condensation d'ions méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium sur des éthylidène-2 propanedinitriles dans l'acide acétique en présence de pyridine conduit à des [(dithiole-1,2 ylidène-3)-2 éthylidène]-2 propanedinitriles (A) (Catel & Mollier, 1976); l'étude cristallographique

0567-7408/80/112715-05\$01.00

© 1980 International Union of Crystallography

d'un de ces composés a déjà été réalisée (Nguyen-Huy-Dung & Etienne, 1978). La même réaction effectuée dans le chlorure de méthylène en présence de triéthylamine fournit à côté des produits (A), essentiellement des composés de réarrangement (B) (Catel & Mollier, en préparation) qui peuvent avoir les structures isomères suivantes:



La présence d'une fonction thiol est notamment établie par action de l'iodure de méthyle en milieu basique: on obtient ainsi les dérivés méthylés (C) ($X = \text{CH}_3$) tel que (C₁) ($R = p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$).

L'établissement de la structure des composés (B) ou (C) ne peut être complètement résolue par les méthodes physiques (IR, RMN, moments dipolaires) et par la mesure de leur réactivité chimique. Néanmoins ces méthodes montrent clairement qu'il n'y a pas de mélange d'isomères. Afin d'établir avec certitude la structure et la conformation privilégiée de ces composés, nous avons effectué une analyse par diffraction X du composé (C₁).

Le composé (C₁) cristallise par évaporation lente d'une solution dans l'acétonitrile et les cristaux se présentent sous la forme d'aiguilles aplaties de couleur jaune orangé. L'étude cristallographique préliminaire réalisée sur chambre de précession de Buerger a permis de déterminer la symétrie triclinique et les valeurs des paramètres cristallins qui ont été précisés ensuite sur diffractomètre (voir *Abstract*).

L'enregistrement des intensités diffractées a été réalisé sur un diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) isolé par un monochromateur à lame de graphite. Les mesures ont été faites jusqu'à l'angle de Bragg $\theta = 33^\circ$ avec un balayage $\omega-2\theta$ d'amplitude $\Delta = (1,00 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$ et une ouverture de compteur de $(3,00 + 0,80 \text{ tg } \theta) \text{ mm}$. La vitesse de balayage était ajustée de façon à avoir $\sigma(I)/I = 0,018$ pour un temps de mesure limité à 60 s. La mesure de trois réflexions de contrôle effectuée toutes les 6000 s a permis de constater la stabilité du produit au rayonnement X. Le cristal utilisé, de forme prismatique, avait pour dimensions $0,4 \times 0,4 \times 0,5 \text{ mm}$. 3700 réflexions indépendantes répondant au critère $I \geq 3\sigma(I)$ ont servi à résoudre et affiner la structure. Elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, les phénomènes d'absorption ayant été négligés ($\mu r = 0,12$).

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Une fonction de Patterson a permis de localiser les deux atomes de soufre, tandis qu'une série de

synthèses de Fourier a permis de localiser progressivement tous les atomes de carbone, d'oxygène et d'azote. Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes autres que ceux d'hydrogène ont été affinés par une méthode de moindres carrés avec une matrice complète. A ce stade les indices résiduels R et R_w étaient 0,134 et 0,144 respectivement. Les facteurs de diffusion atomique ont été calculés à partir des tables de Cromer & Waber (1965) en tenant compte de la dispersion anormale du soufre (Cromer, 1965). L'affinement de la structure par la méthode de moindres carrés en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope a conduit les indices résiduels aux valeurs de 0,062 et 0,095 respectivement. A ce stade de la résolution, les sections d'une synthèse de Fourier différence ont permis de localiser les atomes d'hydrogène. L'introduction de ceux-ci dans les calculs

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^4$; $\times 10^3$ pour les H) et facteurs d'agitation thermique B_{eq} (Å^2)

	x	y	z	B_{eq}
S(1)	240 (1)	2655 (1)	74 (1)	2,6
C(2)	-800 (1)	2275 (2)	-1588 (2)	2,3
C(3)	-458 (1)	793 (3)	-2591 (2)	2,4
C(4)	619 (2)	51 (3)	-1994 (2)	2,7
C(5)	1105 (2)	907 (3)	-563 (2)	2,4
C(6)	1837 (1)	3352 (2)	-1820 (2)	2,3
C(7)	-2284 (2)	4280 (3)	756 (2)	2,5
C(8)	-3309 (2)	5374 (3)	-1045 (2)	3,0
N(9)	-4134 (2)	6244 (4)	-1192 (3)	4,7
C(10)	-1800 (2)	4296 (3)	735 (2)	2,9
N(11)	-1444 (2)	4412 (4)	1953 (2)	4,3
C(12)	-2424 (1)	3546 (3)	-3308 (2)	2,3
C(13)	-1884 (2)	4159 (3)	-3956 (2)	2,8
C(14)	-2400 (2)	4355 (4)	-5348 (3)	3,6
C(15)	-3448 (2)	3909 (4)	-6106 (3)	3,9
C(16)	-3993 (2)	3315 (4)	-5463 (2)	3,5
C(17)	-3490 (2)	3139 (3)	-4062 (2)	2,8
S(18)	-1294 (1)	-151 (1)	-4349 (1)	3,1
C(19)	-509 (2)	-2271 (4)	-4869 (3)	4,1
C(20)	2198 (1)	466 (3)	377 (2)	2,4
C(21)	2985 (2)	-575 (3)	-222 (2)	3,0
C(22)	4021 (2)	-1062 (3)	652 (2)	3,2
C(23)	4278 (2)	-496 (3)	2148 (2)	3,0
C(24)	3505 (2)	565 (3)	2765 (2)	3,2
C(25)	2478 (2)	1038 (3)	1887 (2)	2,9
O(26)	5250 (2)	-928 (3)	3105 (2)	4,4
C(27)	6083 (2)	-1901 (6)	2541 (4)	5,2
H(C4)	113 (6)	117 (10)	242 (8)	2,2
H(C19)	12 (8)	-204 (13)	-495 (10)	3,5
H'(C19)	-92 (8)	-278 (13)	-565 (10)	3,5
H''(C19)	-47 (8)	-288 (13)	-430 (10)	3,5
H(C13)	-122 (7)	441 (12)	-351 (9)	3,0
H(C14)	-203 (7)	473 (12)	-583 (9)	3,0
H(C15)	-378 (7)	406 (12)	-708 (9)	3,0
H(C16)	-467 (7)	299 (12)	-587 (9)	3,0
H(C17)	-394 (7)	269 (12)	-363 (9)	3,0
H(C21)	310 (7)	-110 (12)	-125 (9)	3,0
H(C22)	463 (7)	-175 (12)	28 (9)	3,0
H(C24)	371 (7)	91 (12)	379 (9)	3,0
H(C25)	205 (7)	162 (12)	254 (9)	3,0
H(C27)	621 (8)	-114 (14)	189 (11)	3,8
H'(C27)	667 (8)	-210 (14)	338 (11)	3,8
H''(C27)	593 (8)	-315 (14)	189 (11)	3,8

d'affinement et l'utilisation d'une pondération déduite de l'étude de la courbe $\langle wAF \rangle$ en fonction de zones de $\langle \sin \theta / \lambda \rangle$ à l'aide du programme *NANOVA* de Hamilton ont conduit aux facteurs $R = 0,049$ et $R_w = 0,048$. Pour ce dernier calcul nous avons fixé les valeurs des facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène aux valeurs de ces mêmes facteurs des atomes de carbone sur lesquels ils sont fixés ou à leurs valeurs moyennes dans les cycles benzéniques et le cycle thiénylle.

Le Tableau 1 rassemble les paramètres atomiques.*

Discussion

La Fig. 1 représente la projection de la molécule suivant la direction [010] sur un plan perpendiculaire à cet axe. Les principales distances interatomiques et les principaux angles sont résumés dans le Tableau 2.

Les atomes de carbone et d'hydrogène des cycles benzéniques ne s'écartent pas significativement de leurs plans moyens. De même l'atome d'hydrogène H(C4) ne s'écarte pas du plan moyen du cycle thiénylle. La Fig. 2 visualise les positions relatives de ces différents plans et le Tableau 3 indique les valeurs des angles dièdres qu'ils forment.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ainsi que les équations des principaux plans moyens de la molécule ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35447: 24 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.

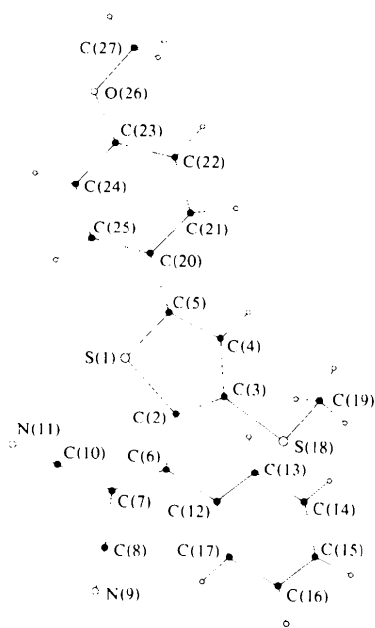


Fig. 1. Projection de la structure suivant la direction [010].

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles (°)

S(1)–C(2)	1,744 (4)	C(12)–C(13)	1,396 (4)
C(2)–C(3)	1,406 (3)	C(13)–C(14)	1,389 (4)
C(3)–C(4)	1,415 (4)	C(14)–C(15)	1,388 (5)
C(4)–C(5)	1,374 (4)	C(15)–C(16)	1,388 (5)
C(5)–S(1)	1,717 (3)	C(16)–C(17)	1,391 (4)
C(3)–S(18)	1,753 (4)	C(17)–C(12)	1,401 (4)
S(18)–C(19)	1,798 (4)	C(6)–C(12)	1,486 (4)
C(2)–C(6)	1,441 (4)		
C(6)–C(7)	1,374 (4)	C(20)–C(21)	1,398 (4)
C(7)–C(8)	1,434 (4)	C(21)–C(22)	1,394 (4)
C(8)–N(9)	1,151 (4)	C(22)–C(23)	1,391 (4)
C(7)–C(10)	1,430 (4)	C(23)–C(24)	1,397 (4)
C(10)–N(11)	1,150 (4)	C(24)–C(25)	1,385 (4)
		C(25)–C(20)	1,401 (4)
		C(5)–C(20)	1,464 (4)
		C(23)–O(26)	1,360 (4)
		O(26)–C(27)	1,416 (5)
C(5)–S(1)–C(2)	93,1 (1)	C(13)–C(12)–C(6)	118,2 (2)
S(1)–C(2)–C(3)	109,5 (1)	C(6)–C(12)–C(17)	122,0 (2)
S(1)–C(2)–C(6)	122,8 (1)	C(17)–C(12)–C(13)	119,8 (2)
C(6)–C(2)–C(3)	127,7 (2)	C(12)–C(13)–C(14)	120,1 (2)
C(2)–C(3)–C(4)	112,6 (2)	C(13)–C(14)–C(15)	120,0 (3)
C(2)–C(3)–S(18)	124,1 (2)	C(14)–C(15)–C(16)	120,1 (3)
S(18)–C(3)–C(4)	123,1 (2)	C(15)–C(16)–C(17)	120,4 (2)
C(3)–C(4)–C(5)	113,9 (2)	C(16)–C(17)–C(12)	119,5 (2)
C(4)–C(5)–S(1)	111,0 (2)	C(3)–S(18)–C(19)	101,8 (1)
C(4)–C(5)–C(20)	127,8 (2)	C(21)–C(20)–C(5)	120,3 (2)
C(20)–C(5)–S(1)	121,3 (2)	C(5)–C(20)–C(25)	121,4 (2)
C(2)–C(6)–C(7)	124,7 (2)	C(25)–C(20)–C(21)	118,4 (2)
C(7)–C(6)–C(12)	118,5 (2)	C(20)–C(21)–C(22)	121,2 (2)
C(12)–C(6)–C(2)	116,7 (2)	C(21)–C(22)–C(23)	119,5 (2)
C(6)–C(7)–C(8)	122,2 (2)	C(22)–C(23)–C(24)	120,1 (2)
C(8)–C(7)–C(10)	112,5 (2)	C(22)–C(23)–O(26)	124,6 (2)
C(10)–C(7)–C(6)	125,2 (2)	O(26)–C(23)–C(24)	115,3 (2)
C(7)–C(8)–N(9)	175,4 (3)	C(23)–C(24)–C(25)	120,0 (2)
C(7)–C(10)–N(11)	175,8 (3)	C(24)–C(25)–C(20)	120,9 (2)
		C(23)–O(26)–C(27)	117,5 (3)

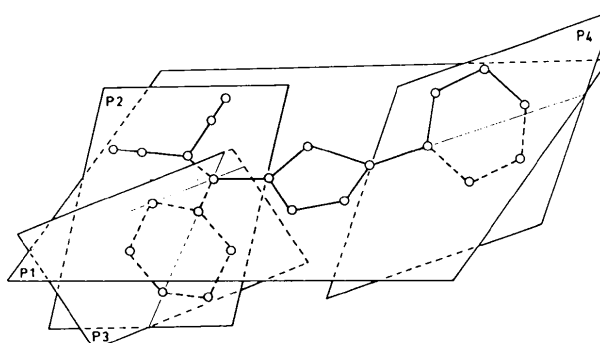


Fig. 2. Positions relatives des principaux plans moyens de la molécule. P1: plan S(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(5) contenant aussi C(6), C(7) et C(20). P2: plan C(2)–C(6)–C(7)–C(8)–N(9)–C(10)–N(11)–C(12). P3: plan du phényle C(12) à C(17) contenant aussi C(2). P4: plan du phényle C(20) à C(25) contenant aussi C(5).

Dans les cycles aromatiques, les distances C–C, comprises entre 1,385 (4) et 1,401 (4) Å, ont pour valeur moyenne 1,393 Å tandis que les angles de liaisons varient de 118,4° à 121,2° avec une moyenne de 120,0°.

Tableau 3. Angles entre les principaux plans moyens de la molécule (°)

(L'écart type moyen est de 1°.)

	P2	P3	P4
P1	27	70	20
P2		55	11
P3			53

Il est à remarquer que les longueurs des liaisons C(2)–C(6) = 1,441 (4) Å, C(7)–C(8) = 1,434 (4) Å et C(7)–C(10) = 1,430 (4) Å, bien que significativement différentes de celle de la liaison C(6)–C(7) = 1,374 (4) Å, compte tenu de leurs écarts types, traduisent une légère délocalisation des électrons π de la double liaison C(6)–C(7) dans tout le système méthylène-2 propanedinitrile. Le calcul de l'indice π par la méthode d'Allinger & Graham (1973) conduit d'ailleurs aux valeurs de 0,42 pour C(2)–C(6), 0,80 pour C(6)–C(7), 0,46 pour C(7)–C(8) et 0,48 pour C(7)–C(10). D'autre part la géométrie de ce groupement (longueurs et angles de liaisons) est proche de celle observée dans les groupes dicyanométhylène du TCNQ (Phillips, Kistenmacher, Bloch, Ferraris & Cowan, 1977; Iwasaki & Aihara, 1970; Kobayashi, Ohashi, Marumo & Saito, 1970; Chasseau, Comberton, Gaultier & Hauw, 1978) où les valeurs moyennes des longueurs des liaisons C=C, C–C et C≡N sont respectivement 1,38, 1,43 et 1,15 Å, et dans le [phényl-1 (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 éthyldène]-2 propanedinitrile orthorhombique (Nguyen-Huy-Dung & Etienne, 1978).

Dans le cycle thiénylène, bien que la longueur de la liaison C(4)–C(5) soit significativement plus courte que les deux autres, on peut considérer qu'il y a délocalisation des électrons π sur l'ensemble du cycle dont la géométrie: angles et distances, ne diffère pas très sensiblement de celle du thiophène (Gronowitz & Hoffman, 1958) ou de ces dérivés (Gronowitz & Hoffman, 1958; Streurman & Schenk, 1970; Griffé, Durant & Piéret, 1972; Mathew & Palenik, 1969).

En conclusion de cette étude nous constatons d'abord que les faibles valeurs des angles entre les plans P1 et P2, P1 et P4, P2 et P4 sont en faveur de la délocalisation des électrons π le long de l'enchaînement [(aryl-5 thiényl-2) méthylène]-2 propanedinitrile. D'autre part l'analogie des distances interatomiques du groupement dicyanométhylène et du *p*-méthoxyphényle (Auvray, 1969; Rabinovich & Schmidt, 1970) indiquent que le caractère mésoionique de (C₁) est probablement du même ordre que celui des malononitriles conjugués avec des groupements aryles, ce que confirme d'ailleurs la valeur du moment dipolaire en accord avec celle calculée pour de tels nitriles conjugués (Agranat, Rappoport & Weiler-Feilchenfeld, 1970; Rivet-Le Guellec & Sanquer, 1967).

En solution dans un solvant peu polaire (CHCl₃ ou CDCl₃) les spectres de RMN (Catel & Mollier, en préparation) (en particulier les carbones des nitriles et du méthylène présentent un seul signal) et les spectres IR (Catel & Mollier, en préparation) (une seule bande ν_{CN} dont la largeur à mi-hauteur est comparable à celle de malononitriles conjugués ne présentant qu'une seule conformation) sont en faveur d'une seule conformation pour le groupement [α -(méthylthio-3 thiényl-2)-benzylidène]-2 propanedinitrile du composé (C₁).

Les moments dipolaires des composés (C₁) et (C₂) (R = Ar = phényle) (Catel & Mollier, en préparation) ont été déterminés dans le benzène par la méthode de Halverstadt & Kumler (1942) [(C₂): $\mu = (21,55 \pm 0,03) \times 10^{-30}$ Cm (6,46 \pm 0,01 D); (C₁): $\mu = (23,3 \pm 0,7) \times 10^{-30}$ Cm (7,0 \pm 0,2 D)]. Le moment dipolaire de (C₂) peut être calculé à partir des moments de groupement [dicyanométhylène, $\mu = 18,45 \times 10^{-30}$ Cm (5,53 D), thiophène, $\mu = 1,80 \times 10^{-30}$ Cm (0,54 D), méthylthiobenzène, $\mu = 4,47 \times 10^{-30}$ Cm (1,34 D)] et de la géométrie déterminée pour (C₁). On obtient ainsi pour (C₂) une valeur de $23,55 \times 10^{-30}$ Cm (7,06 D) en bon accord avec le moment expérimental. Pour le composé (C₁), le substituant *p*-méthoxy peut prendre deux positions symétriques dans le plan P4 par rapport à la liaison C(23)–O(26), à ces deux conformations correspondent deux moments calculés, selon la méthode précédente [*p*-méthoxybenzène, $\mu = 4,27 \times 10^{-30}$ Cm (1,28 D)], soit $\mu_{\text{I}} = 27,56 \times 10^{-30}$ Cm (8,26 D) et $\mu_{\text{II}} = 21,08 \times 10^{-30}$ Cm (6,32 D). Le moment expérimental étant intermédiaire entre ces deux valeurs, on peut admettre qu'en solution le composé (C₁) présente, au niveau du *p*-méthoxyphényle, deux conformations privilégiées.

La synthèse des composés décrits dans cette étude, notamment de (C₁), ainsi que les études spectroscopiques et réactionnelles ont été réalisées dans l'équipe du Pr. Mollier du Laboratoire des Composés Thio-organiques (Université de Caen). C'est au sein de l'équipe de cristallographie du Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, LA 251 (Université de Caen), que j'ai pu en mener à bien l'étude structurale. Je tiens à les remercier de leur collaboration.

Références

- AGRANAT, I., RAPPOPORT, Z. & WEILER-FEILCHENFELD, H. (1970). *Trans. Faraday Soc.* **66**, 769–773.
 ALLINGER, N. L. & GRAHAM, J. C. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2523–2526.
 AUVRAY, P. (1969). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **268**, 1236–1239.
 CATEL, J. M. & MOLLIER, Y. (1976). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **282**, 361–363.

- CHASSEAU, D., COMBERTON, G., GAULTIER, J. & HAUW, C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 689–691.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- GRIFFE, M., DURANT, F. & PIÉRET, A. F. (1972). *Bull. Soc. Chim. Belge*, **81**, 319–332.
- GRONOWITZ, S. & HOFFMAN, R. A. (1958). *Ark. Kemi*, **13**, 279–293.
- HALVERSTADT, I. F. & KUMLER, W. D. (1942). *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 2988–2992.
- IWASAKI, F. & AIHARA, A. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 91–97.
- KOBAYASHI, H., OHASHI, Y., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 459–467.
- MATHEW, M. & PALENIK, G. J. (1969). *Chem. Commun.* p. 1086.
- NGUYEN-HUY-DUNG & ETIENNE, J. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 683–686.
- PHILLIPS, T. E., KISTENMACHER, T. J., BLOCH, A. N., FERRARIS, J. P. & COWAN, D. O. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 422–428.
- RABINOVICH, D. & SCHMIDT, G. M. J. (1970). *J. Chem. Soc. B*, pp. 6–10.
- RIVET-LE GUELLEC, P. & SANQUER, M. (1967). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **264**, 743–746.
- STREURMAN, H. J. & SCHENK, H. (1970). *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **89**, 392–394.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 2719–2726

Neutron Structure at 40 K of an Organic Semiconductor, the Ion Radical Salt of Triethylammonium with 7,7,8,8-Tetracyano-*p*-quinodimethane: $\text{TEA}^+(\text{TCNQ})_2^-$

BY A. FILHOL

Laboratoire de Cristallographie, LA144, Université de Bordeaux I, 33405 Talence, France

C. M. E. ZEYEN AND P. CHENAVAS

Institut Laue-Langevin, 156 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

J. GAULTIER

Laboratoire de Cristallographie, LA144, Université de Bordeaux I, 33405 Talence, France

AND P. DELHAES

Centre de Recherche Paul Pascal, Domaine Universitaire, 33405 Talence, France

(Received 21 January 1980; accepted 22 April 1980)

Abstract

The $\text{TEA}^+(\text{TCNQ})_2^-$ structure at 40 K has been determined from neutron diffraction measurements on single crystals. The cell is triclinic, space group $P\bar{1}$, with $a = 14.215(6)$, $b = 7.826(3)$, $c = 13.192(3)$ Å, $\alpha = 69.67(3)$, $\beta = 84.11(3)$, $\gamma = 73.66(3)^\circ$, $Z = 2$. The refinement gave a final R of 0.08 for 4054 observed reflections. The 40 K structure is not very different from the 300 K structure, but at the low temperature the twofold disorder of the cation could be resolved: the TEA cation is disordered over two equi-populated positions and each of these counter ions shares a hydrogen bond with either TCNQ(A) or TCNQ(B). Interplanar distances between TCNQ are: $AA' = 3.13$, $BB' = 3.26$, $AB = 3.11$ Å. The charge transfer, estimated from the bond lengths, is about 0.5 e for both TCNQ anions.

Introduction

Several of the best one-dimensional organic metals known belong to the large family of tetracyanoquinodimethane (TCNQ) salts and charge-transfer complexes, which are therefore of considerable interest.

Although the more conductive salts have been the most extensively investigated, the ion radical salt of triethylammonium (TEA) and TCNQ with stoichiometry $\text{TEA}^+(\text{TCNQ})_2^-$, which is a good semiconductor ($\sigma_{300\text{K}} = 570 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$), has also been the subject of detailed studies. A reason for this is that large single crystals of $\text{TEA}^+(\text{TCNQ})_2^-$ may be grown rather easily, which is not often the case for metallic salts.

Physical properties, measured over a wide temperature range on powder samples of $\text{TEA}^+(\text{TCNQ})_2^-$, have been reported: electric con-