

- BRITTON, D. & GLEASON, W. B. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3926–3928.
- BRITTON, D., KONNERT, J. & LAM, S. (1979). *Cryst. Struct. Commun.* **8**, 913–916.
- CASADO, J., NYGAARD, L. & SØRENSEN, G. O. (1971). *J. Mol. Struct.* **8**, 211–224.
- COLAPIETRO, M., DOMENICANO, A., MARCIANTE, C. & PORTALONE, G. (1980). Joint Italo–Swiss Meeting on Crystallography, Crystal Growth and Material Science, Trento, Italy. Abstracts, pp. 132–135.
- COLAPIETRO, M., DOMENICANO, A. & PELA CECCARINI, G. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 890–894.
- COLAPIETRO, M., DOMENICANO, A. & PORTALONE, G. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 354–358.
- DI RIENZO, F., DOMENICANO, A. & RIVA DI SANSEVERINO, L. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 586–591.
- DOMENICANO, A., FORESTI SERANTONI, E. & RIVA DI SANSEVERINO, L. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1664–1668.
- DOMENICANO, A. & MURRAY-RUST, P. (1979). *Tetrahedron Lett.* pp. 2283–2286.
- DOMENICANO, A., VACIAGO, A. & COULSON, C. A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 221–234.
- DRÜCK, U. & LITTKKE, W. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3095–3096.
- HIGASHI, T. & OSAKI, K. (1977a). *Acta Cryst.* **B33**, 607–609.
- HIGASHI, T. & OSAKI, K. (1977b). *Acta Cryst.* **B33**, 2337–2339.
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.
- RIJ, C. VAN & BRITTON, D. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1301–1303.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 394–398

Structure du Dihydro-10,11 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cycloheptène. Support Tricyclique d'Analogues Structuraux des Antidépresseurs Imipraminiques

PAR J. P. REBOUL ET B. CRISTAU

Laboratoire de Pharmacie Chimique, Faculté de Pharmacie, Université d'Aix-Marseille II, 27 boulevard Jean Moulin, 13385 Marseille CEDEX 4, France

ET G. PÈPE

Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline, Université d'Aix-Marseille III, Campus Luminy, Case 913, 13288 Marseille CEDEX 2, France

(Reçu le 15 avril 1980, accepté le 22 septembre 1980)

Abstract

As part of an investigation of tricyclic compounds and related psychotropic molecules, the structure of 10,11-dihydro-5*H*-dibenzo[*a,d*]cycloheptene ($C_{15}H_{14}$, $M_r = 194.58$) is reported. This study was undertaken to analyse the modifications induced when the N atom of iminodibenzyl is replaced by a C atom. Crystals are monoclinic, $P2_1/c$, with $a = 11.645$ (3), $b = 6.436$ (2), $c = 17.246$ (5) Å, $\beta = 122.76$ (3)°, $V = 1087.0$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.18$, $D_m = 1.19$ (2) Mg m⁻³, $F(000) = 416$, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 0.43$ mm⁻¹. The structure was determined by multiresolution direct methods and refined by full-matrix least squares to an R of 0.044 for 820 independently measured reflexions. The dihedral angle between the two planes of the benzene rings is 123.1 (2)°.

Introduction

Depuis 1977 nous conduisons des recherches d'ordre cristallographique sur certaines structures tricycliques

et sur les médicaments psychotropes qui en dérivent; à côté d'analyses paramétriques à visée pharmacochimique (Reboul & Cristau, 1977, 1978) nous avons récemment résolu la structure de l'iminodibenzyle (Reboul, Cristau, Estienne & Astier, 1980) et celle de l'iminostilbène (Reboul, Cristau, Soyfer & Estienne, 1980).

Dans le présent mémoire nous présentons la structure d'un composé apparenté, le dihydro-10,11 5*H*-dibenzo[*a,d*]cycloheptène (DDCH) dont un dérivé, l'amineptine (Tableau 1) est utilisé comme médicament antidépresseur.

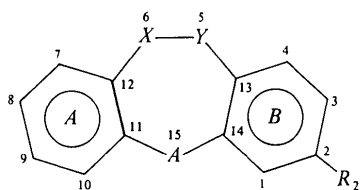
Données expérimentales

Le DDCH, fourni par Aldrich–Europe, a été dissous dans l'éthanol absolu (10 g/50 ml). L'évaporation lente à 273 K a fourni des cristaux incolores sous forme de plaquettes.

La maille cristalline et le groupe d'espace ont été déterminés sur chambre de précession avec la radiation Cu $K\alpha$. Les paramètres cristallins ont été affinés sur

Tableau 1. *Molécule étudiée et molécules apparentées*

La numérotation des cycles, non conforme aux règles de l'IUPAC, est celle des auteurs ayant étudié antérieurement des dérivés de substitution de l'imino-dibenzyle (Post, Kennard & Horn, 1975; Post & Horn, 1977; Paulus, 1978).



	A(15)	X(6)-Y(5)	R ₂
DDCH	C(15)-H ₂	C-C	H
Amineptine	C(15)-NH-(CH ₂) ₆ -COOH	C-C	H
Iminodibenzyle	N(15)-H	C-C	H
Imipramine	N(15)-(CH ₂) ₃ -N(CH ₃) ₃	C-C	H
Clomipramine	N(15)-(CH ₂) ₃ -N(CH ₃) ₃	C-C	Cl
Iminostilbène	N(15)-H	C=C	H
Dioxo-10,11	N(15)-H	C-C	H
dihydro-10,11		O	O
5 <i>H</i> -dibenzo- [b, <i>f</i>]azépine		O	O

diffractomètre automatique CAD-4 à l'aide de 25 réflexions indépendantes.

Le cristal utilisé pour les mesures a approximativement été taillé en cube de 0,25 mm d'arête. L'enregistrement des réflexions a été effectué à température ambiante (293K) en balayage $\omega/2\theta$. Le temps de balayage fut inversement proportionnel à l'intensité; quatre réflexions ont eu leurs intensités respectives contrôlées toutes les 2 h; elles n'ont pas montré de variation supérieure à 5%.

Les mesures ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation; 820 réflexions d'intensité $I > 3\sigma(I)$ [$\sigma(I)$ étant l'erreur due au comptage statistique] ont été retenues pour la détermination et l'affinement de la structure. Aucune correction d'absorption n'a été faite.

Résolution et affinement de la structure

La structure a été résolue par méthode de phasage directe à l'aide du programme *SHELX* (Sheldrick, 1976). Les facteurs de structure normalisés $E \geq 1,2$ ont été retenus pour la détermination de phase. La carte de densité électronique correspondant à la meilleure figure de mérite a fait apparaître le squelette carboné de la molécule.

L'affinement par moindres carrés à l'aide du même programme des paramètres relatifs aux atomes de carbones conduit à un indice résiduel $R = 0,11$.

Tableau 2. *Les coordonnées atomiques des atomes C multipliés par 10⁴ et les facteurs de température*

$$B_{eq} = (8\pi^2/3 \sin^2 \beta)(U_{11} + U_{22} \sin^2 \beta + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta).$$

	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
C(1)	9023 (3)	357 (6)	8400 (2)	4.35
C(2)	10013 (3)	-1076 (6)	8951 (2)	4.17
C(3)	10066 (3)	-2954 (6)	8594 (2)	4.98
C(4)	9134 (3)	-3366 (5)	7668 (2)	4.30
C(5)	7115 (3)	-2405 (6)	6107 (2)	4.40
C(6)	5675 (4)	-2773 (5)	5885 (3)	4.46
C(7)	3614 (3)	-1570 (6)	5825 (2)	4.43
C(8)	2834 (4)	-209 (6)	5966 (2)	5.02
C(9)	3380 (3)	1635 (6)	6407 (2)	4.99
C(10)	4715 (3)	2116 (5)	6700 (2)	4.20
C(11)	5524 (3)	773 (5)	6545 (2)	3.31
C(12)	4949 (3)	-1098 (5)	6100 (2)	3.50
C(13)	8132 (3)	-1949 (5)	7106 (2)	3.52
C(14)	8064 (3)	-55 (5)	7478 (2)	3.29
C(15)	6963 (3)	1479 (5)	6872 (2)	3.99

Une analyse de Fourier différence effectuée à ce niveau de la résolution fait apparaître l'ensemble des atomes d'hydrogène.

Quelques cycles d'affinement supplémentaires, sur l'ensemble des atomes (les atomes hydrogène étant affectés de facteurs d'agitation thermique isotrope et les atomes non hydrogène de facteurs de température anisotrope), permettent d'atteindre une convergence pour un indice résiduel pondéré $R_w = 0,045$, le poids des réflexions étant calculé à l'aide du schéma $w = 1/[\sigma^2(F_o) + K(F_o^2)]$ avec $K = 0,02$.

L'indice résiduel R final non pondéré est de 0,044. Les valeurs des paramètres atomiques avec leurs écarts types sont portées sur le Tableau 2.*

Conformation moléculaire; comparaison a l'imino-dibenzyle

La molécule de DDCH est représentée sur la Fig. 1. Les distances et angles interatomiques sont regroupés dans les Tableaux 3 et 4.

Les atomes C(1)-C(4) et C(13)-C(14) sont contenus dans un plan d'équation $0,1789x + 0,4371y - 0,8814z = -0,0981$; les atomes C(7)-C(12) le sont dans un plan d'équation $0,8829x + 0,4043y - 0,2388z = -0,4652$. La valeur du déplacement maximum des atomes des cycles à leur plan moyen (0,010 Å) traduit la planéité quasi parfaite de ces derniers. La distance des atomes C(5), C(6), C(15) au plan défini par les atomes C(1)-C(4) et C(13)-C(14) est respectivement

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35720: 10 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.

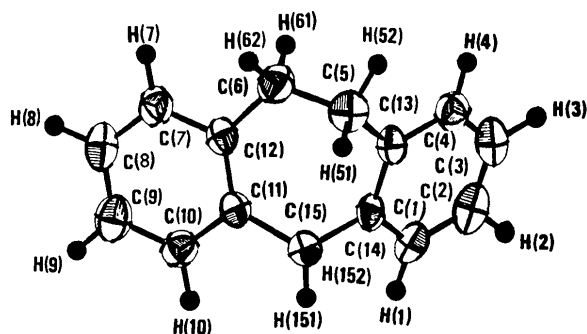


Fig. 1. Géométrie moléculaire du dihydro-10,11 5H-dibenzo[a,d]-cycloheptène obtenue à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965). Les ellipsoïdes de vibration des atomes non hydrogène ont une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des sphères noircies de rayon arbitraire.

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) avec écarts types dans le DDCH comparées à celles des deux molécules indépendantes d'imino-dibenzyle

	DDCH	Imino-dibenzyle I	Imino-dibenzyle II
C(1)–C(2)	1,377 (5)	1,375 (8)	1,371 (6)
C(1)–C(14)	1,387 (5)	1,388 (8)	1,386 (4)
C(2)–C(3)	1,383 (5)	1,380 (10)	1,380 (6)
C(3)–C(4)	1,387 (5)	1,386 (9)	1,367 (5)
C(4)–C(13)	1,382 (5)	1,398 (6)	1,390 (5)
C(5)–C(6)	1,523 (5)	1,509 (5)	1,519 (7)
C(5)–C(13)	1,500 (5)	1,504 (8)	1,499 (4)
C(6)–C(12)	1,535 (5)	1,511 (7)	1,507 (5)
C(7)–C(8)	1,374 (4)	1,390 (7)	1,375 (6)
C(7)–C(12)	1,391 (5)	1,396 (6)	1,394 (5)
C(8)–C(9)	1,367 (5)	1,384 (10)	1,384 (7)
C(9)–C(10)	1,383 (5)	1,367 (6)	1,371 (6)
C(10)–C(11)	1,408 (5)	1,393 (7)	1,399 (5)
C(11)–C(12)	1,389 (5)	1,402 (7)	1,406 (5)
C(11)–A(15)	1,520 (5)	1,406 (5)	1,393 (4)
C(13)–C(14)	1,400 (5)	1,405 (7)	1,391 (3)
C(14)–A(15)	1,504 (5)	1,393 (5)	1,399 (4)

de 0,008 (4), 1,308 (5), 0,033 (4) Å et de 0,077 (4), 0,005 (4), 0,033 (4) Å par rapport au cycle défini par les atomes C(7)–C(12).

L'angle α formé par ces deux plans est égal à 123,1 (2)° et montre que le squelette tricyclique est 'plié'. La distance entre les centres géométriques des cycles benzéniques est $\delta = 4,936 (4)$ Å. L'angle d'annélation [angle formé par la droite passant par C(12)–C(11) et C(13)–C(14)] est $\beta = 28,1 (1)$ °, quant à l'angle de torsion (traduisant le gauchissement de la molécule) $\gamma = 15,8 (2)$ ° il montre que le DDCH n'est pas symétrique. Ces paramètres stériques précisent la conformation spatiale du noyau tricyclique. Ils ont été calculés pour des dérivés et analogues structuraux du DDCH (Reboul, Cristau, Soyfer & Estienne, 1980; Reboul, Cristau, Estienne & Astier, 1980).

Tableau 4. Angles interatomiques (°) avec écarts types dans le DDCH comparés à ceux des deux molécules indépendantes d'imino-dibenzyle

	DDCH	Imino-dibenzyle I	Imino-dibenzyle II
C(1)–C(2)–C(3)	120,2 (2)	120,7 (4)	119,9 (5)
C(1)–C(14)–C(13)	118,7 (2)	119,2 (3)	119,5 (3)
C(1)–C(14)–A(15)	121,7 (2)	118,7 (3)	117,4 (2)
C(2)–C(3)–C(4)	119,1 (2)	119,4 (3)	119,5 (5)
C(2)–C(1)–C(14)	121,0 (2)	120,8 (3)	120,9 (4)
C(3)–C(4)–C(13)	121,2 (2)	120,7 (3)	121,6 (4)
C(4)–C(13)–C(14)	119,2 (2)	119,1 (3)	118,4 (3)
C(4)–C(13)–C(5)	121,2 (2)	120,4 (4)	120,5 (4)
C(5)–C(6)–C(12)	120,3 (2)	114,6 (3)	114,8 (4)
C(5)–C(13)–C(14)	119,4 (2)	120,5 (3)	121,1 (3)
C(6)–C(5)–C(13)	113,3 (2)	111,6 (5)	112,8 (2)
C(6)–C(12)–C(11)	125,2 (2)	125,0 (4)	125,0 (3)
C(6)–C(12)–C(7)	115,0 (2)	117,1 (3)	117,8 (3)
C(7)–C(12)–C(11)	119,5 (2)	117,9 (3)	117,2 (3)
C(7)–C(8)–C(9)	119,9 (2)	118,4 (4)	118,5 (3)
C(8)–C(7)–C(12)	121,4 (2)	122,5 (3)	123,4 (4)
C(8)–C(9)–C(10)	119,3 (2)	120,2 (5)	119,9 (3)
C(9)–C(10)–C(11)	121,8 (2)	121,8 (3)	121,6 (4)
C(10)–C(11)–C(12)	117,6 (2)	119,2 (4)	119,2 (3)
C(10)–C(11)–A(15)	117,5 (2)	115,8 (3)	115,1 (2)
C(11)–A(15)–C(14)	114,6 (2)	131,9 (4)	132,7 (3)
C(12)–C(11)–A(15)	124,6 (2)	124,9 (4)	125,7 (3)
C(13)–C(14)–A(15)	119,4 (2)	122,0 (3)	123,1 (3)

Une comparaison peut être conduite en confrontant les résultats obtenus pour le DDCH à ceux précédemment acquis pour l'imino-dibenzyle, proche composé dans lequel le pont –NH– est remplacé par la séquence –CH₂–.

Pour ces deux composés le cycle central prend une conformation en bateau *gauche*; les atomes C(5), C(6) et A(15) sont sensiblement dans le plan des cycles sur lesquels ils sont directement greffés.

Compte tenu des contraintes subies, le cycle central s'écarte notablement d'une structure plane (conjuguée). L'énergie de contrainte de ces molécules se dissipe essentiellement à travers la modification des angles de torsion τ_1 – τ_7 (Tableau 5) et les angles de valence du cycle heptaatomique (Tableau 6). Nous n'avons pas envisagé les déformations des longueurs de liaison dont les énergies sont relativement élevées pour être modifiées. Ainsi pour le cycle heptaatomique, 14 paramètres (sept angles de torsion et sept angles de valence) régissent la configuration du motif. Sachant par ailleurs que la présence des deux cycles benzéniques latéraux 'rigidifient' deux des angles de torsion à savoir τ_1 et τ_5 , 12 paramètres suffisent à décrire la molécule.

Dans le cas du DDCH, la décompression stérique se fait essentiellement par modification des angles de torsion τ_3 , τ_4 , τ_6 et τ_7 . La déformation τ_2 faible est compensée par la déformation de l'angle valentiel C(5)–C(6)–C(12) (dont la variation par rapport à 109,5° est de 10%). Les autres déformations restent

Tableau 5. Principaux angles de torsion dans le DDCH comparés à ceux calculés dans les deux molécules indépendantes de l'imino-dibenzyle ($^{\circ}$)

	DDCH	Imino-dibenzyle I	Imino-dibenzyle II
τ_1 A(15)-C(11)-C(12)-C(6)	1,3 (2)	2,2 (2)	1,6 (2)
τ_2 C(11)-C(12)-C(6)-C(5)	-3,8 (2)	-35,6 (2)	-35,4 (2)
τ_3 C(12)-C(6)-C(5)-C(13)	57,9 (2)	78,9 (2)	77,1 (2)
τ_4 C(14)-C(13)-C(5)-C(6)	-70,1 (2)	-63,3 (2)	-61,7 (2)
τ_5 C(13)-C(14)-A(15)-C(11)	66,9 (2)	43,9 (2)	38,3 (2)
τ_6 A(15)-C(14)-C(13)-C(5)	0,7 (2)	-1,1 (2)	0,6 (2)
τ_7 C(12)-C(11)-A(15)-C(14)	-53,2 (2)	-22,8 (2)	-18,2 (2)
C(1)-C(14)-A(15)-C(11)	-113,3 (2)	-140,4 (3)	-144,8 (3)
C(10)-C(11)-A(15)-C(14)	127,0 (2)	159,1 (3)	162,5 (3)
C(1)-C(14)-C(13)-C(5)	-179,1 (3)	-176,7 (3)	-176,1 (3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(6)	-178,9 (3)	-179,8 (3)	-179,1 (3)
C(4)-C(13)-C(14)-A(15)	-179,1 (2)	-179,6 (3)	-178,3 (3)
C(7)-C(12)-C(11)-A(15)	-179,4 (2)	-178,0 (3)	-176,9 (3)

Tableau 6. Comparaison des pourcentages de déformation (% def.) des angles valentiels ($^{\circ}$) intervenant dans le cycle central heptaatomique du DDCH et des deux molécules indépendantes d'imino-dibenzyle

	DDCH	% def.	I*	% def.	II†	% def.
C(11)-A(15)-C(14)	114,6	5	131,9	20	132,7	21
A(15)-C(14)-C(13)	119,4	1	122,0	2	123,1	3
C(14)-C(13)-C(5)	119,4	1	120,5	1	121,1	2
C(13)-C(5)-C(6)	113,3	3	111,6	2	112,8	3
C(5)-C(6)-C(12)	120,3	10	114,6	5	114,8	5
C(6)-C(12)-C(11)	125,2	4	125,0	4	125,0	4
C(12)-C(11)-A(15)	124,6	4	124,9	4	125,7	5

* Imino-dibenzyle I.

† Imino-dibenzyle II.

inférieures à 5% par rapport à la valeur angulaire induite par l'état d'hybridation de l'atome concerné (Tableau 6).

Dans le cas de l'imino-dibenzyle, la présence de l'atome d'azote (charnière atomique relativement souple) facilite la décompression stérique de la molécule. On observe en effet une déformation angulaire de 10-11% au niveau de l'atome d'azote par rapport à un atome d'azote hybridé sp^2 . Les autres angles de valence subissent des déformations faibles, inférieures à 5%. La décompression stérique se poursuit à travers les angles de torsion τ_2 , τ_3 , τ_4 , τ_6 et τ_7 . Il est à remarquer que le squelette entièrement carboné dans le DDCH fait que la décompression stérique se dissipe préférentiellement à travers les angles de torsion.

Les valeurs différentes observées pour les angles de pliage α (Tableau 7) font apparaître que les cycles A et B sont plus rapprochés dans le cas du DDCH ($\alpha = 123,1^{\circ}$) que pour l'imino-dibenzyle (α moyen = $152,7^{\circ}$). Dans le DDCH, le pliage moléculaire respecte une valeur angulaire $C(sp^2)-A-C(sp^2)$ ($114,6^{\circ}$) pro-

Tableau 7. Angle de pliage α et angle $C(sp^2)-A-C(sp^2)$ calculés pour le DDCH et pour quelques molécules apparentées

Le coefficient de corrélation de +0,97 entre ces deux paramètres traduit leur quasi parfaite solidarité.

Composés	α	$C(sp^2)-A-C(sp^2)$	Références
Dioxo-10,11 dihydro-10,11 5H-dibenzolb,f]-azépine	170,3 (2) $^{\circ}$	135,3 (2) $^{\circ}$	Denne & Mackay (1970)
Dihydro-10,11 5H-dibenzol[a,d]-cycloheptène (DDCH)	123,1 (2)	114,6 (2)	Présent travail
Imino-dibenzyle I	151,3 (5)	131,9 (3)	Reboul, Cristau, Estienne & Astier (1980)
Imino-dibenzyle II	154,1 (3)	132,7 (2)	Reboul, Cristau, Estienne & Astier (1980)
Iminostilbène	144,4 (1)	123,4 (1)	Reboul, Cristau, Soyfer & Estienne (1980)
Imipramine . HCl I	130,2 (2)	120,8 (2)	Post, Kennard & Horn (1975)
Imipramine . HCl II	123,0 (2)	115,7 (2)	Post, Kennard & Horn (1975)
Imipramine . HBr I	131,7 (6)	120,7 (7)	Paulus (1978)
Imipramine . HBr II	122,9 (6)	115,2 (7)	Paulus (1978)
Clomipramine . HCl	123,4 (2)	117,7 (2)	Post & Horn (1977)

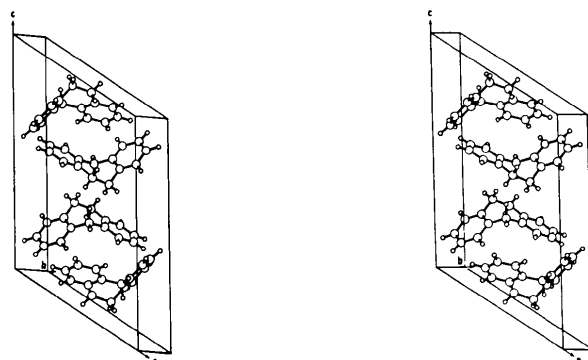


Fig. 2. Vue stéréoscopique du dihydro-10,11 5H-dibenzol[a,d]-cycloheptène montrant l'empilement moléculaire dans la maille cristalline.

che de celle d'un carbone hybridé sp^3 ($109,5^{\circ}$). L'ouverture plus marquée de cet angle dans le cas de l'imino-dibenzyle (valeur moyenne pour les deux molécules indépendantes $132,5^{\circ}$) peut s'expliquer par des considérations d'ordre électronique du même type que celles décrites en série phénothiazine (Malrieu & Pullman, 1964; Reboul & Cristau, 1978): par la position équatoriale de l'atome d'hydrogène, le doublet libre de l'azote, placé de ce fait en position axiale,* est apte à se conjuguer avec le système π des cycles benzéniques, ce qui contribue dans une certaine mesure à aplanir l'ensemble tricyclique, le phénomène étant facilité par la souplesse de la charnière azotée. Cette

* Ce qui n'est plus le cas pour des dérivés de substitution de l'imino-dibenzyle où on observe des valeurs d'angle de pliage et d'angle $C(sp^2)-A-C(sp^2)$ plus faibles (Tableau 7).

ouverture du cycle dans le cas de l'iminodibenzyle affecte en l'accentuant l'angle de torsion τ_3 propre au pont $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (Tableau 5).

Empilement moléculaire

Une vue stéréoscopique (Fig. 2) permet d'observer l'empilement moléculaire dans la maille cristalline.

Un calcul de distances interatomiques entre les molécules du cristal indique que les contacts intramoléculaires sont du type van der Waals.

Nous tenons à remercier Monsieur J. P. Astier pour l'enregistrement des intensités diffractées qui a été effectué au Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline, Université à Marseille.

Références

DENNE, W. A. & MACKAY M. F. (1970). *Tetrahedron*, **26**, 4435–4442.

JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

MALRIEU, J. P. & PULLMAN, B. (1964). *Theor. Chim. Acta*, **2**, 293–301.

PAULUS, E. F. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1942–1947.

POST, M. L. & HORN, A. S. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2590–2595.

POST, M. L., KENNARD, O. & HORN, A. S. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1008–1013.

REBOUL, J. P. & CRISTAU, B. (1977). *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.* **12**, 71–79.

REBOUL, J. P. & CRISTAU, B. (1978). *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **75**, 1110–1118.

REBOUL, J. P., CRISTAU, B., ESTIENNE, J. & ASTIER, J. P. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2108–2112.

REBOUL, J. P., CRISTAU, B., SOYFER, J. C. & ESTIENNE, J. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2683–2688.

SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, England.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 398–401

The Structure of the Tetrahydrated 1:1 Complex between 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridylium Dichloride and Hydroquinone

BY M. M. MAHMOUD* AND S. C. WALLWORK

Department of Chemistry, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, England

(Received 7 July 1980; accepted 27 October 1980)

Abstract

The complex, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2^{2+} \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 \cdot 2\text{Cl}^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 439.3$, is monoclinic, space group $P2_1/n$, with $a = 6.631$ (1), $b = 24.394$ (4), $c = 7.124$ (1) Å, $\beta = 103.63$ (1)°, $U = 1119.9$ (2) Å³, $Z = 2$, $F(000) = 464$. Final $R = 0.044$ for 1619 reflections. Hydroquinone molecules and dimethylbipyridylium ions are stacked alternately in infinite columns along c with an average perpendicular separation of 3.30 Å, suggesting charge-transfer interaction. Unlike the I^- in the corresponding diiodide complex, the Cl^- ions do not appear to take part in further charge-transfer interactions. They are, however, involved together with the water molecules in forming sheets parallel to (010) of alternately left- and right-handed, hydrogen-bonded spirals parallel to c .

* Present address: Physics Department, University of Sulaimaniyah, Sulaimaniyah, Iraq.

The hydroquinone molecules are also hydrogen bonded to water molecules in these spirals.

Experimental

Crystals suitable for X-ray study, in the form of dark-red laths, were obtained by recrystallizing a crude sample of the complex from water. The space group and approximate cell dimensions were obtained from oscillation and Weissenberg photographs with $\text{Cu K}\alpha$ radiation. The cell dimensions were refined and intensities measured on a Hilger & Watts computer-controlled four-circle diffractometer with $\text{Mo K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 0.328$ mm⁻¹), a scintillation counter and a $\theta/2\theta$ scan. Of the 1978 reflections with $\theta \leq 25^\circ$, 1619 had $I > 3\sigma(I)$ and were used in the structure analysis. They were corrected for Lorentz and polarization effects but not for absorption.