

Octaméthylène-3,4;3',4' Tétrathia-2,2',5,5' Fulvalène–Tétracyano-7,7,8,8 *p*-Quinodiméthane (OMTTF–TCNQ)

PAR D. CHASSEAU ET J. GAULTIER

Laboratoire de Cristallographie, LA 144, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

ET J. M. FABRE ET L. GIRAL

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

(Reçu le 3 novembre 1981, accepté le 15 décembre 1981)

Abstract. $C_{14}H_{16}S_4 \cdot C_{12}H_4N_4$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 13.730$ (4), $b = 6.832$ (2), $c = 7.081$ (2) Å, $\alpha = 105.00$ (5), $\beta = 78.48$ (5), $\gamma = 74.87$ (5)°, $V = 593.3$ Å³, $Z = 1$, $F(000) = 268$, $M_r = 516$, $d_c = 1.445$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 3.72$ mm⁻¹. The structure was solved by the heavy-atom method and refined to an R of 0.056 for the 1856 independent diffractometer-observed reflexions. OMTTF and TCNQ are alternately stacked along the [001] direction; the average perpendicular separation between the molecular planes is 3.53 Å. Bond lengths in TCNQ show that the constituent molecules in this compound are essentially neutral. The electrical conductivity of this compound, measured on single crystals, is $\sigma \simeq 10^{-5}$ Ω⁻¹ cm⁻¹.

Introduction. Le complexe OMTTF–TCNQ a été formé par réaction d'oxydo-réduction entre l'oxydant TCNQ, synthétisé selon la méthode décrite par Acker & Hertler (1962), et le réducteur OMTTF dont la synthèse a été réalisée selon le schéma réactionnel indiqué par Mas (1976); seule la méthode de diffusion évaporation a permis de cristalliser ce complexe. L'échantillon utilisé pour la mesure par diffraction X est un monocristal de couleur noire de dimensions 0,1 × 0,3 × 0,3 mm. Une étude sur chambre de Weissenberg a permis de déterminer la symétrie, le groupe spatial et les valeurs approchées des paramètres cristallins. Les valeurs affinées sont consignées dans l'*Abstract*.

Les intensités de 2164 réflexions indépendantes (1856 observées) ont été mesurées sur diffractomètre automatique Siemens, en utilisant la radiation Cu $K\alpha$. Ces intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation, mais aucune correction d'absorption n'a été effectuée. Les facteurs de diffusion des atomes S, O, N et C sont extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) tandis que pour les atomes d'hydrogène ont été retenues les valeurs de Stewart,

Davidson & Simpson (1965). Ceux des atomes de soufre ont été corrigés pour la dispersion anormale.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd, l'analyse de la fonction de Patterson ayant permis de placer les atomes de soufre. L'affinement de la structure a été conduit de la façon suivante: affinement avec agitation thermique isotrope ($R = 0,14$) puis anisotrope ($R = 0,07$) des positions des atomes S, N, O, C (les atomes de carbone des groupes méthylènes présentent un désordre de position; seuls les

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique*

Le taux d'occupation des atomes C(8), C(28), C(9) et C(29) est de 0,5.

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq} (Å ²)
S(1)	0,1540 (1)	-0,2522 (1)	-0,1399 (2)	3,9
S(2)	0,0921 (1)	0,2194 (1)	0,0057 (2)	3,8
C(3)	0,0504 (3)	-0,0069 (5)	-0,0263 (5)	3,2
C(4)	0,2553 (3)	-0,1405 (6)	-0,1663 (5)	3,4
C(5)	0,2268 (3)	0,0727 (6)	-0,0985 (6)	3,4
C(6)	0,3673 (3)	-0,2905 (7)	-0,2603 (6)	4,2
C(7)	0,3034 (3)	0,1960 (7)	-0,1085 (6)	4,2
C(8)	0,4456 (7)	-0,1692 (14)	-0,2113 (13)	4,5
C(28)	0,4400 (8)	-0,1642 (16)	-0,3198 (15)	5,2
C(9)	0,4138 (7)	0,0434 (14)	-0,2499 (13)	4,5
C(29)	0,4131 (8)	0,0526 (15)	-0,1496 (15)	5,2
C(11)	0,1067 (3)	-0,0111 (6)	0,4413 (5)	3,4
C(12)	0,0237 (3)	0,1920 (6)	0,5379 (6)	3,7
C(13)	-0,0776 (3)	0,2034 (6)	0,5921 (6)	3,7
C(17)	0,2092 (3)	-0,0232 (6)	0,3827 (5)	3,5
C(19)	0,2948 (3)	-0,2220 (7)	0,2851 (6)	4,1
C(20)	0,2397 (3)	0,1645 (6)	0,4111 (6)	4,1
N(23)	0,3645 (3)	-0,3757 (6)	0,2083 (6)	5,4
N(24)	0,2641 (3)	0,3160 (6)	0,4332 (6)	5,4
H(32)	0,045 (3)	0,317 (7)	0,561 (6)	5,7
H(33)	-0,138 (3)	0,353 (7)	0,663 (6)	6,7

paramètres de position et d'agitation thermique isotrope ont été affinés) puis introduction des deux atomes d'hydrogène du TCNQ sans affiner leurs paramètres dans l'affinement final ($R = 0,056$).* Le Tableau 1 rassemble les paramètres de position et d'agitation thermique de tous les atomes.

Discussion. Les longueurs de liaison et angles de valence sont reportés sur la Fig. 1. Les écarts-type moyens sont de 0,005 Å pour les distances S-C, de 0,008 Å pour les distances C-C et C-N; ils sont de 0,2° pour les angles dont le sommet est S, de 0,5° pour les autres. Pour OMTTF, les atomes C(8) et C(9) présentent un désordre de position; les valeurs des longueurs de liaison et angles de valence correspondant aux autres positions équiprobables C(28) et C(29) sont données entre parenthèses. Le Tableau 2 donne les écarts des atomes au plan moyen pondéré des cycles fulvalène et quinonique respectivement.

OMTTF. Si l'on ne prend pas en compte la partie extérieure du cycle octaméthylène désordonné, les longueurs de liaison et angles de valence traduisent la symétrie *mmm* de la molécule libre; la comparaison avec d'une part deux autres complexes comprenant la molécule d'OMTTF, l'OMTTF-DMTCNQ (Chasseau & Leroy, 1981) et l'OMTTF-DMEOTCNQ (Chasseau & Hauw, 1980), et d'autre part la molécule de TTF (Cooper, Edmonds, Wudl & Coppens, 1974) permet de tirer deux conclusions (Tableau 3):

* 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 36616: 15 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.

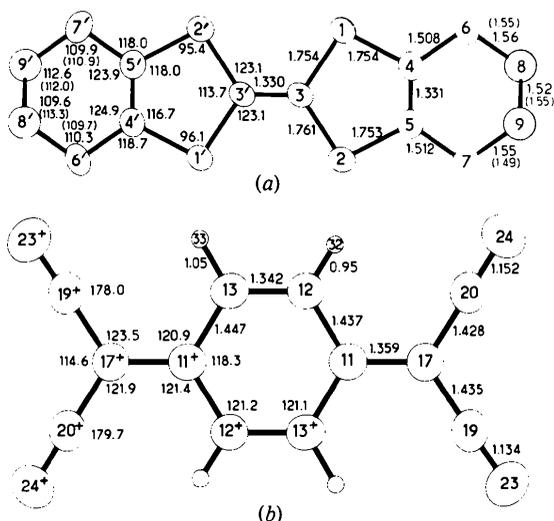


Fig. 1. Longueurs de liaison (Å) et angles de valence (°). (a) OMTTF; (°) symétrie $-x, -y, -z$. (b) TCNQ; (+) symétrie $-x, -y, 1-z$.

Tableau 2. Plans moyens des molécules et écarts des atomes à ces plans (Å)

(1) OMTTF: Plan moyen défini par les atomes S(1), S(2), C(3), C(4), C(5) et leurs homologues centrosymétriques

$$0,2645X - 0,3301Y - 0,9061Z = 0,000 \quad (\chi^2 = 25)$$

Ecart des atomes définissant le plan		Ecart des autres atomes	
S(1)	0,002 (1)	C(6)	-0,012 (5)
S(2)	0,000 (1)	C(7)	0,001 (5)
C(3)	0,010 (4)	C(8)	0,42 (1)
C(4)	-0,009 (4)	C(28)	-0,38 (1)
C(5)	0,003 (4)	C(9)	-0,33 (1)
		C(29)	0,36 (1)

(2) TCNQ: Plan moyen défini par les atomes C(11), C(12), C(13) et leurs homologues centrosymétriques

$$0,2672X - 0,3485Y + 0,8984Z = 3,5299 \quad (\chi^2 = 6,3)$$

Ecart des atomes définissant le plan		Ecart des autres atomes	
C(1)	-0,004 (4)	C(17)	-0,019 (4)
C(12)	0,005 (5)	C(19)	-0,029 (5)
C(13)	0,005 (5)	C(20)	-0,046 (5)
		N(23)	-0,036 (5)
		N(24)	-0,076 (5)

– il y a quasi identité entre toutes les molécules d'OMTTF: une molécule 'moyenne' d'OMTTF peut être proposée.

– la présence du cycle octaméthylène tend à rendre les liaisons S-C identiques alors qu'elles se différencient dans TTF [1,757 Å pour celles du type S(1)-C(3); 1,731 Å pour celles du type S(1)-C(4)]. La valeur moyenne de l'angle C-S-C passe de 94,4° dans le TTF à 95,8° dans la molécule moyennisée d'OMTTF.

Cette molécule moyenne, proche de celle du TTF, se différencie du cation TTF et de ses dérivés rencontré dans les complexes conducteurs de la même série tels que par exemple TTF-TCNQ (Kistenmacher, Phillips & Cowan, 1974), HMTTF-TCNQ (Chasseau, Comberton, Gaultier & Hauw, 1978), TTF-TCNQ (Chasseau, Gaultier, Hauw, Fabre, Giral & Torrelles, 1978) ou encore TMTTF₂-PF₆ (Chasseau, Filhol, Gallois, Gaultier, Hauw & Liatard, 1982) par le raccourcissement de la double liaison centrale et de C(4)-C(5) et l'allongement des liaisons S-C. Cette différence rend compte du caractère neutre de ce complexe par rapport aux différents taux de transfert de charge des complexes conducteurs.

Comme dans les deux autres complexes cités plus haut, le cycle octaméthylène est tel que chaque atome de la liaison C(8)-C(9) [ou C(28)-C(29)] se trouve de part et d'autre du plan moyen, sensiblement symétrique par rapport à ce plan (Tableau 2).

TCNQ. La symétrie de la molécule est conservée, contrairement au cas des deux autres complexes déjà cités, OMTTF-DMTCNQ et OMTTF-DMEOTCNQ; les angles C(11)-C(17)-C(19) et

Tableau 3. Longueurs de liaison (Å) et angles de valence (°) de TTF et OMTTF

Code de symétrie: (') $-x, -y, -z$.

	C(3)—C(3')	S(1)—C(3) ou S(2)—C(3)	S—C(4) ou S—C(5)	C(4)—C(5)	C—S—C		
TTF ^(a)	1,349 (3)	1,758 } 1,756 }	1,757 (2)	1,729 } 1,732 }	1,731 (2)	1,314 (3)	94,4 (1)
OMTTF-TCNQ ^(b)	1,330 (8)	1,754 } 1,761 }	1,758 (5)	1,754 } 1,753 }	1,754 (5)	1,331 (8)	95,7 (2)
OMTTF-DMEOTCNQ ^(c)	1,334 (7)	1,753 } 1,758 }	1,756 (5)	1,761 } 1,752 }	1,756 (5)	1,324 (7)	95,6 (2)
OMTTF-DMTCNQ ^(d)	1,316 (6)	1,768 } 1,761 }	1,764 (4)	1,751 } 1,754 }	1,753 (4)	1,336 (6)	96,1 (2)
'OMTTF'	1,326 (4)	1,759 (3)		1,754 (3)		1,330 (4)	95,8 (2)

Références: (a) Cooper, Edmonds, Wudl & Coppens (1974); (b) ce travail; (c) Chasseau & Hauw (1980); (d) Chasseau & Leroy (1981).

C(11)—C(17)—C(20) d'une part et les angles C(17)—C(19)—N(23) et C(17)—C(20)—N(24) d'autre part sont voisins. Ceci prouve bien que la dissymétrie relevée précédemment ($\Delta\alpha \approx 6^\circ$) dans les deux autres complexes avait bien une origine moléculaire, due à la gêne stérique provoquée par les substituants.

Le degré de transfert de charge, calculé par la méthode de Flandrois & Chasseau (1977), appliquée aux longueurs de liaison non corrigées des effets de libration, a une valeur indicative légèrement négative. Ce résultat, s'il peut surprendre, s'explique par la valeur relativement élevée des écarts-type (0,008 Å) et aussi par le fait que la molécule, placée sur un centre, n'offre que peu de longueurs de liaison indépendantes, il témoigne toutefois très nettement du caractère moléculaire du complexe, comme pour les deux cas précédents, et comme le suggèrent les longueurs de liaison de la molécule d'OMTTF.

La molécule n'est pas rigoureusement plane, du fait de sa position sur un centre de symétrie, elle prend une position 'chaise', néanmoins très peu marquée.

L'organisation structurale est illustrée Figs. 2 et 3; elle est caractérisée par l'existence de colonnes parallèles à *c* dans lesquelles alternent donneurs (OMTTF) et accepteurs (TCNQ). Les molécules sont quasi parallèles ($\alpha \approx 1,3^\circ$), la distance interplanaire est 3,53 Å, et les normales à leur plan font avec la direction *c* un angle voisin de $4,4^\circ$. Le mode de superposition est tel que la double liaison centrale du noyau fulvalène se projette au milieu de la diagonale du cycle quinonique qui se trouve dans le prolongement de C(11)—C(17). Il est différent de celui observé dans la structure du complexe DBTTF-TCNQ (Kistenmacher *et al.*, 1981) où la double liaison C(11)—C(17) du TCNQ se superpose partiellement à la double liaison centrale du DBTTF. Toutes les colonnes identiques s'organisent en feuillets plans de direction [010] distants de 6,8 Å; l'arrangement des molécules dans les feuillets rappelle celui rencontré pour le complexe OMTTF-DMTCNQ de même que la distance entre feuillets. Les inter-

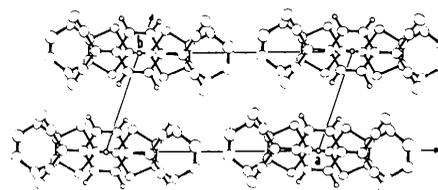


Fig. 2. Projection de la structure selon la direction *c*.

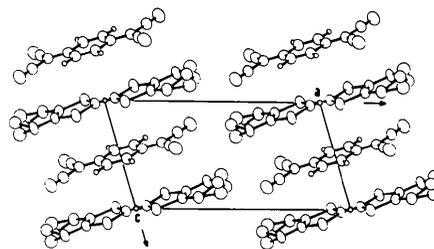


Fig. 3. Projection de la structure selon la direction *b*.

actions entre colonnes de feuillets voisins, distants de *b*, sont ici différentes et l'on peut noter des distances S...N de 3,36 Å qui, sans être aussi courtes que dans les complexes conducteurs de la même série (par exemple TTF-TCNQ, HMTTF-TCNQ et TTTF-TCNQ; Chasseau *et al.*, 1978), sont cependant de l'ordre de la distance de van der Waals et des distances S...S de 4,03 Å, supérieures à la distance de van der Waals. Cet arrangement est en revanche différent de celui observé pour DBTTF-TCNQ où deux molécules de DBTTF de deux colonnes distinctes se recouvrent légèrement par leur cycle benzyle.

Ces remarques tant sur le transfert de charge, voisin de zéro, que sur l'organisation structurale, de type alternée, s'accordent bien avec le comportement électrique isolant de ce composé.

Références

- ACKER, D. S. & HERTLER, W. A. (1962). *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3370–3372.
- CHASSEAU, D., COMBERTON, G., GAULTIER, J. & HAUW, C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 689–691.
- CHASSEAU, D., FILHOL, A., GALLOIS, B., GAULTIER, J., HAUW, C. & LIAUTARD, B. (1982). *Acta Cryst.* A paraître.
- CHASSEAU, D., GAULTIER, J., HAUW, C., FABRE, J. M., GIRAL, L. & TORREILLES, E. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2811–2818.
- CHASSEAU, D. & HAUW, C. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 3131–3133.
- CHASSEAU, D. & LEROY, F. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 454–456.
- COOPER, W. F., EDMONDS, J. W., WUDL, F. & COPPENS, P. (1974). *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 23–26.
- FLANDROIS, S. & CHASSEAU, D. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2744–2750.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 72–98. Birmingham: Kynoch Press.
- KISTENMACHER, T. J., EMGE, T. J., WIYGUL, F. M., BRYDEN, W. A., CHAPPELL, J. S., STOKES, J. P., CHIANG, L. Y., COWAN, D. D. & BLOCH, A. N. (1981). *Solid State Commun.* **39**, 415–417.
- KISTENMACHER, T. J., PHILLIPS, T. E. & COWAN, D. O. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 763–768.
- MAS, A. (1976). Thèse de 3ème, Cycle Montpellier.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1635–1637

1,1'-[Oxybis(methylene)]bis{4-[(hydroxyimino)methyl]pyridinium} Dichloride (Obidoxime Chloride)

BY W. VAN HAVERE, A. T. H. LENSTRA AND H. J. GEISE

University of Antwerp (UIA), Department of Chemistry, Universiteitsplein 1, B-2610 Wilrijk, Belgium

AND G. R. VAN DEN BERG AND H. P. BENSCHOP

Prins Maurits Laboratory TNO, Lange Kleiweg 137, 2288 GJ Rijswijk, The Netherlands

(Received 9 November 1981; accepted 22 December 1981)

Abstract. $C_{14}H_{16}Cl_2N_4O_3$, $M_r = 359.24$, monoclinic, $C2/c$, $Z = 4$, $a = 7.154$ (3), $b = 12.663$ (5), $c = 18.348$ (5) Å, $\beta = 98.07$ (4)°, $d_{calc} = 1.45$ Mg m⁻³; $\mu(Cu K\alpha) = 3.73$ mm⁻¹; $R_w = 0.06$ for 756 reflections. The structure was solved by conventional techniques. The compound, a potent antidote against nerve agents and organophosphate pesticides by reactivation of phosphorylated acetylcholinesterase, has the (*E,E*) configuration at the oxime moieties. The possibility of π localization in the pyridinium rings is discussed.

Introduction. Some pyridinium oximes are potent reactivators of the enzyme acetylcholinesterase (AcChoE) inhibited by organophosphates, thereby restoring the normal transmission of nerve impulses after intoxication with these anticholinesterases. Hence, pyridinium oximes are used or considered for use as antidotes against poisoning with organophosphates both of the pesticide and of the nerve-agent type (Ellin & Wills, 1964; Sidell, 1974).

The efficacy of the reactivation reaction depends in each case on the specific combination of the structure of the oxime and of the organophosphate moiety on the

enzyme. For example, monoquaternary 1-benzyl-2-[(hydroxyimino)methyl]pyridinium bromide (benzyl-P₂A bromide) and the bisquaternary 1,1'-[oxybis(methylene)]bis{4-[(hydroxyimino)methyl]pyridinium} dichloride (obidoxime, Toxogonin®) are highly effective reactivators of AcChoE inhibited with ethyl dimethylphosphoramidocyanidate (tabun; de Jong, Benschop, Van den Berg, Wolring & de Korte, 1981), whereas 4'-carbamoyl-2-[(hydroxyimino)methyl]-1,1'-[oxybis(methylene)]dipyridinium dichloride (HI-6) is effective against the enzyme inhibited with 1,2,2-trimethylpropyl methylphosphonofluoridate (soman; de Jong & Wolring, 1980). In a previous paper we reported the structure of benzyl-P₂A salts (Van Havere, Lenstra, Geise, Van den Berg & Benschop, 1982). We now report the structure of obidoxime.

Obidoxime [m.p. 484.5–485 K (dec.)] was obtained from E. Merck, Darmstadt, Federal Republic of Germany. Colourless single crystals were obtained by slow evaporation at room temperature of an aqueous solution of the product.

The structure has been determined from data obtained at room temperature on an Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer using Ni-filtered Cu $K\alpha$