

Acta Cryst. (1984). **C40**, 935–938

Structure du Dihydro-5,6 Pyrimidino[5,4-*c*]carbazole–Méthanol–Nitrates de Bis(dihydro-5,6 Pyrimidino[5,4-*c*]carbazole-*N*³)tétrakis(méthanol)cobalt(II) (2/2/1),
 $2C_{14}H_{11}N_3 \cdot 2CH_4O \cdot [Co(C_{14}H_{11}N_3)_2(CH_4O)_4](NO_3)_2$

PAR BERNARD VIOSSAT

Laboratoire de Chimie Générale, UER de Médecine et Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes, 86034 Poitiers CEDEX, France

NGUYEN-HUY DUNG

Laboratoire de Chimie Minérale et Structurale, UER des Sciences Pharmaceutiques, 1 rue Vaubénard, 14032 Caen CEDEX, France

ET JEAN-CHARLES LANCELOT ET MAX ROBBA

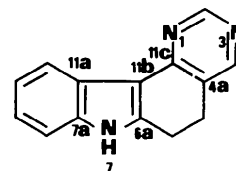
Laboratoire de Chimie Thérapeutique, UER des Sciences Pharmaceutiques, 1 rue Vaubénard, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 27 octobre 1983, accepté le 27 janvier 1984)

Abstract. $M_r = 1260.3$, $P\bar{1}$, $a = 14.43$ (2), $b = 10.70$ (1), $c = 13.966$ (7) Å, $\alpha = 111.94$ (5), $\beta = 92.77$ (6), $\gamma = 124.9$ (1)°, $V = 1541$ (3) Å³, $Z = 1$, $D_m = 1.42$ (4), $D_x = 1.36$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 0.370$ mm⁻¹, $F(000) = 661e$, 294 (1) K, R is 0.053 for 2929 independent reflections. The structure contains $[Co(C_{14}H_{11}N_3)_2(CH_3OH)_2]^{2+}$, NO_3^- ions, two $C_{14}H_{11}N_3$ {5,6-dihydropyrimidino[5,4-*c*]carbazole (DPC)} and two CH_3OH molecules. The cobalt atom is surrounded by two nitrogen atoms which belong to two DPC molecules and four oxygen atoms of four methanol molecules. The octahedral arrangement is almost regular. The 1,3-cyclohexadiene rings of the two different molecules of DPC remain in a skew chair conformation but with a large tendency towards planarity and with an inversion of relative positions of atoms C(5) and C(6) about the mean plane compared with the homologous ring of the monoclinic form (I) of this molecule. So the polymorphism of the various DPC molecules might be explained by the flexibility of this 1,3-cyclohexadiene ring. Many hydrogen bonds take part in the cohesion of the structure of the title compound.

Introduction. Dans un mémoire apparenté, nous avons décrit la structure cristalline de la variété monoclinique I du dihydro-5,6 pyrimidino[5,4-*c*]carbazole (Nguyen-Huy Dung, Viossat, Lancelot & Robba, 1984*a*). Nous avons pu obtenir une deuxième variété de cet hétérocycle (monoclinique II), dont nous venons de résoudre la structure (Nguyen-Huy Dung, Viossat, Lancelot & Robba, 1984*b*). Les molécules présentent la même conformation d'un polymorphe à l'autre et forment des rubans liés par des liaisons hydrogène.

Cependant, la disposition des rubans dans la forme II est telle qu'elle engendre des interstices dans lesquels les distances entre deux atomes d'azote homologues liés par l'axe binaire permettent d'envisager une complexation avec des éléments 3*d* comme Ni, Co ou Zn. C'est pourquoi, nous avons cherché à synthétiser de nouveaux composés formés entre les ions de ces oligoéléments et le tétrahétérocycle dans le but de mettre en évidence une éventuelle modification des propriétés pharmacologiques de la molécule organique lorsqu'elle joue un rôle de ligand.



Les atomes C(4a), C(6a), C(7a), C(11a), C(11b), C(11c) dans la numérotation de l'IUPAC seront désignés respectivement par C(15), C(16), C(17), C(12), C(13) et C(14) dans ce mémoire.

Partie expérimentale. Préparation en dissolvant à chaud $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dans une solution méthanolique de dihydro-5,6 pyrimidino[5,4-*c*]carbazole dans un rapport ligand/Co = 5. La solution est mise à évaporer lentement, et les cristaux qui se forment sont mis en tube de Lindemann en présence de la solution mère pour éviter une très rapide dégradation à l'air. D_m sur monocristal par flottaison; échantillon parallélépipédique: $300 \times 250 \times 180$ μm; dimensions de la maille déterminées sur monocristal lors de la mesure des

intensités avec 15 réflexions telles que $5,75 \leq \theta \leq 15,21^\circ$; diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4, balayage $\theta-2\theta$ d'amplitude $s(\circ) = 0,85 + 0,70 \operatorname{tg} \theta$; $0 \leq 2\theta \leq 44^\circ$; $-15 \leq h \leq 15$, $-11 \leq k \leq 11$, $0 \leq l \leq 14$; aucune correction d'absorption; réflexions de contrôle des intensités: 202, 116, 204, $\langle \sigma(I)/I \rangle = 0,04$; nombre de réflexions mesurées: 3784 (réflexions indépendantes); nombre de réflexions inobservées [$I < 2\sigma(I)$]: 855; résolution de la structure: méthode de la multiresolution à l'aide du programme *MULTAN* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980); affinement de la structure basé sur les F et réalisé avec le programme à matrice complète de Busing (1971); facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) corrigés des f' et f'' ; positions des atomes d'hydrogène liés aux atomes des différents cycles calculées avec le programme *FINDH* (Raymond, Corfield & Ibers, 1968); autres atomes d'hydrogène: essai de localisation grâce à la série de Fourier des différences ($F_o - F_c$); cependant, les hydrogènes du groupement méthyle appartenant à la molécule de méthanol non liée à l'atome de cobalt n'ont pu être localisés; paramètres affinés: x , y , z et β_{ij} des atomes non-hydrogène; extinction secondaire, supposée isotrope, traitée selon la méthode de Becker & Coppens (1975); $R = 0,053$; $R_w = 0,060$; $w = 1/\sigma^2(F)$; * valeur max. du $\Delta/\sigma = 0,333$, valeur max. et min. de la densité électronique dans la série de Fourier finale des ΔF : 0,25 et $-0,24 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Calcul des distances, des angles valenciels et des angles de torsion: programme *ORFFE3* (Busing, Martin & Levy, 1971); distances des atomes aux plans moyens: programme *NRC* (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966).

Discussion. Les coordonnées atomiques relatives sont rassemblées dans le Tableau 1, les principales distances interatomiques et les angles des liaisons dans le Tableau 2.

La Fig. 1 réalisée avec le programme *ORTEP* (Johnson, 1965) représente une vue stéréoscopique du contenu de la maille; celle-ci renferme une unité formulaire $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$. Le cobalt est situé au centre de symétrie; il est entouré de deux molécules de DPC et de quatre molécules de méthanol dans un environnement octaédrique. Cet ensemble est

Tableau 1. *Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température équivalents et écarts-type*

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

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Co	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2,87 (3)
N(1)	0,6874 (3)	0,6659 (5)	0,8358 (3)	3,3 (1)
C(2)	0,6192 (4)	0,5750 (6)	0,7305 (4)	3,4 (1)
N(3)	0,6276 (3)	0,6384 (5)	0,6616 (3)	3,1 (1)
C(4)	0,7182 (4)	0,8103 (6)	0,7035 (3)	3,2 (1)
C(5)	0,8995 (4)	1,1050 (6)	0,8521 (4)	4,0 (1)
C(6)	0,9367 (4)	1,2215 (6)	0,9749 (4)	4,2 (2)
N(7)	0,9755 (3)	1,2050 (5)	1,1466 (3)	4,1 (1)
C(9)	0,8998 (5)	0,9464 (9)	1,2890 (5)	5,4 (2)
C(8)	0,9585 (5)	1,0969 (8)	1,2817 (4)	5,0 (2)
C(10)	0,8189 (5)	0,7815 (8)	1,1958 (4)	5,0 (2)
C(11)	0,7954 (4)	0,7645 (7)	1,0918 (4)	4,1 (2)
C(12)	0,8521 (4)	0,9136 (6)	1,0815 (3)	3,2 (1)
C(13)	0,8473 (4)	0,9485 (6)	0,9915 (3)	2,9 (1)
C(14)	0,7754 (4)	0,8390 (6)	0,8773 (3)	2,8 (1)
C(15)	0,7948 (4)	0,9163 (6)	0,8100 (3)	2,9 (1)
C(16)	0,9236 (4)	1,1274 (6)	1,0362 (3)	3,4 (1)
C(17)	0,9331 (4)	1,0784 (6)	1,1772 (4)	3,7 (1)
N(21)	0,6401 (4)	0,0764 (5)	-0,0598 (3)	4,1 (1)
C(22)	0,5842 (5)	-0,0191 (7)	-0,1683 (4)	4,5 (2)
N(23)	0,5037 (4)	-0,1904 (6)	-0,2283 (3)	4,4 (1)
C(24)	0,4761 (5)	-0,2777 (7)	-0,1733 (4)	4,5 (2)
C(25)	0,5028 (9)	-0,2969 (8)	-0,0005 (5)	10,3 (3)
C(26)	0,5453 (5)	-0,2101 (7)	0,1171 (5)	5,3 (2)
N(27)	0,7047 (4)	0,0946 (6)	0,2763 (3)	4,6 (2)
C(28)	0,8690 (5)	0,4178 (8)	0,3898 (4)	5,0 (2)
C(29)	0,9343 (5)	0,5656 (8)	0,3825 (5)	5,5 (2)
C(30)	0,9165 (5)	0,5666 (7)	0,2828 (5)	5,0 (2)
C(31)	0,8297 (5)	0,4110 (7)	0,1865 (4)	4,4 (2)
C(32)	0,7616 (4)	0,2572 (7)	0,1912 (4)	3,8 (2)
C(33)	0,6687 (4)	0,0745 (6)	0,1120 (4)	3,6 (1)
C(34)	0,6114 (4)	-0,0154 (6)	-0,0056 (4)	3,4 (1)
C(35)	0,5271 (4)	-0,1987 (6)	-0,0616 (4)	4,1 (2)
C(36)	0,6382 (4)	-0,0172 (6)	0,1677 (4)	3,8 (2)
C(37)	0,7818 (4)	0,2625 (7)	0,2929 (4)	3,9 (2)
N(41)	0,2688 (4)	-0,0382 (7)	0,4958 (4)	5,4 (2)
O(42)	0,3303 (4)	0,1012 (5)	0,5852 (3)	6,3 (1)
O(43)	0,2512 (4)	-0,1679 (6)	0,4897 (4)	7,1 (2)
O(44)	0,2241 (6)	-0,0465 (6)	0,4148 (4)	11,2 (2)
O(51)	0,4799 (3)	0,6893 (4)	0,5595 (2)	4,0 (1)
C(52)	0,4216 (6)	0,7343 (9)	0,5116 (5)	5,8 (2)
O(61)	0,3619 (3)	0,3568 (4)	0,5564 (2)	3,9 (1)
C(62)	0,2536 (5)	0,3335 (8)	0,5467 (4)	5,3 (2)
O(71)	0,8342 (5)	0,4384 (6)	0,7238 (5)	10,5 (2)
C(72)	0,7520 (7)	0,3645 (10)	0,7736 (7)	8,5 (3)

représenté sur la Fig. 2, réalisée avec le programme *ORTEP* (Johnson, 1965) qui précise la numérotation adoptée pour désigner les atomes situés dans la même unité asymétrique. En particulier, les atomes d'azote et de carbone du tétrahétérocycle sont numérotés de 1 à 17. De plus, l'unité asymétrique contient un groupement nitrate non directement lié au cobalt, une molécule de DPC et une molécule de méthanol jouant, l'une et l'autre, le rôle de 'solvate'. Les atomes d'azote et de carbone du DPC sont numérotés de 21 à 37, les atomes d'oxygène et de carbone de CH₃OH sont nommés respectivement O(71) et C(72).

Le polyèdre de coordination de l'atome de cobalt est un octaèdre légèrement déformé, constitué d'une part par quatre atomes d'oxygène provenant des molécules de méthanol dans le plan équatorial et d'autre part, par deux atomes d'azote appartenant aux deux molécules de DPC en position apicale.

L'angle de liaison autour du cobalt formé avec deux atomes en position *cis* s'écarte au maximum de $3,2 (2)^\circ$ de la valeur théorique de 90° .

* Les listes des facteurs de structure observés et calculés, des paramètres thermiques anisotropes, coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène, équations des différents plans moyens, distances des atomes à ces plans et angles dièdres entre ces plans, principaux angles de torsion des deux types de molécules à l'exclusion des noyaux cyclohexadiényle B et B' et principales liaisons de van der Waals ($< 3,50 \text{ Å}$) ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39232: 35 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. Distances interatomiques (Å), angles de liaison (°), angles de torsion (°) et distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogènes avec écarts-type

Co—O(51)	2,077 (5)	N(21)—C(22)	1,332 (6)
—O(61)	2,121 (3)	N(21)—C(34)	1,352 (9)
—N(3)	2,158 (3)	C(22)—N(23)	1,317 (7)
N(1)—C(2)	1,332 (5)	N(23)—C(24)	1,328 (10)
N(1)—C(14)	1,348 (5)	C(24)—C(35)	1,372 (7)
C(2)—N(3)	1,345 (8)	C(25)—C(26)	1,431 (9)
N(3)—C(4)	1,344 (5)	C(25)—C(35)	1,49 (1)
C(4)—C(15)	1,367 (5)	C(26)—C(36)	1,487 (7)
C(5)—C(6)	1,527 (6)	N(27)—C(36)	1,357 (5)
C(5)—C(15)	1,498 (6)	N(27)—C(37)	1,378 (8)
C(6)—C(16)	1,491 (10)	C(28)—C(29)	1,35 (1)
N(7)—C(16)	1,360 (6)	C(28)—C(37)	1,393 (5)
N(7)—C(17)	1,379 (9)	C(29)—C(30)	1,41 (1)
C(8)—C(9)	1,38 (1)	C(30)—C(31)	1,389 (6)
C(8)—C(17)	1,397 (8)	C(31)—C(32)	1,384 (9)
C(9)—C(10)	1,397 (7)	C(32)—C(33)	1,444 (5)
C(10)—C(11)	1,394 (9)	C(32)—C(37)	1,409 (9)
C(11)—C(12)	1,387 (9)	C(33)—C(34)	1,445 (6)
C(12)—C(13)	1,448 (8)	C(33)—C(36)	1,368 (9)
C(12)—C(17)	1,412 (5)	C(34)—C(35)	1,405 (7)
C(13)—C(14)	1,431 (5)	N(41)—O(42)	1,249 (5)
C(13)—C(16)	1,377 (7)	N(41)—O(43)	1,23 (1)
C(14)—C(15)	1,410 (8)	N(41)—O(44)	1,221 (10)
		O(51)—C(52)	1,43 (1)
		O(61)—C(62)	1,426 (9)
		O(71)—C(72)	1,39 (1)

O(51)—Co—O(61)	88,0 (2)	C(8)—C(17)—C(12)	122,5 (6)
O(51)—Co—N(3)	86,8 (2)	C(22)—N(21)—C(34)	115,3 (5)
O(61)—Co—N(3)	88,2 (1)	N(21)—C(22)—N(23)	128,1 (7)
C(2)—N(1)—C(14)	116,8 (5)	C(22)—N(23)—C(24)	115,5 (5)
N(1)—C(2)—N(3)	126,8 (4)	N(23)—C(24)—C(35)	123,6 (5)
C(2)—N(3)—C(4)	115,5 (4)	C(26)—C(25)—C(35)	121,4 (6)
N(3)—C(4)—C(15)	122,9 (6)	C(25)—C(26)—C(36)	112,9 (6)
C(6)—C(5)—C(15)	114,0 (4)	C(36)—N(27)—C(37)	109,0 (5)
C(5)—C(6)—C(16)	110,5 (5)	C(29)—C(28)—C(37)	116,8 (6)
C(16)—N(7)—C(17)	109,4 (4)	C(28)—C(29)—C(30)	122,7 (4)
C(8)—C(9)—C(10)	121,5 (6)	C(29)—C(30)—C(31)	120,0 (6)
C(9)—C(8)—C(17)	117,3 (4)	C(30)—C(31)—C(32)	118,7 (6)
C(9)—C(10)—C(11)	120,7 (7)	C(31)—C(32)—C(33)	135,3 (5)
C(10)—C(11)—C(12)	119,3 (4)	C(31)—C(32)—C(37)	119,4 (4)
C(11)—C(12)—C(13)	135,2 (3)	C(33)—C(32)—C(37)	105,3 (5)
C(11)—C(12)—C(17)	118,7 (5)	C(32)—C(33)—C(34)	132,0 (6)
C(13)—C(12)—C(17)	106,0 (5)	C(32)—C(33)—C(36)	107,5 (4)
C(12)—C(13)—C(14)	133,2 (4)	C(34)—C(33)—C(36)	120,5 (4)
C(12)—C(13)—C(16)	106,8 (4)	N(21)—C(34)—C(33)	120,1 (4)
C(14)—C(13)—C(16)	119,8 (6)	N(21)—C(34)—C(35)	121,4 (4)
N(1)—C(14)—C(13)	120,5 (5)	C(33)—C(34)—C(35)	118,5 (6)
N(1)—C(14)—C(15)	120,6 (4)	C(24)—C(35)—C(25)	123,6 (5)
C(13)—C(14)—C(15)	118,8 (4)	C(24)—C(35)—C(34)	116,1 (6)
C(4)—C(15)—C(5)	121,4 (5)	C(25)—C(35)—C(34)	120,1 (5)
C(4)—C(15)—C(14)	117,3 (4)	C(26)—C(36)—N(27)	125,2 (6)
C(5)—C(15)—C(14)	121,1 (4)	C(26)—C(36)—C(33)	125,1 (4)
C(6)—C(16)—N(7)	124,9 (4)	N(27)—C(36)—C(33)	109,7 (4)
C(6)—C(16)—C(13)*	125,0 (4)	N(27)—C(37)—C(28)	129,1 (6)
N(7)—C(16)—C(13)	109,8 (5)	N(27)—C(37)—C(32)	108,5 (4)
N(7)—C(17)—C(8)	129,5 (4)	C(28)—C(37)—C(32)	122,4 (6)
N(7)—C(17)—C(12)	108,0 (5)	O(42)—N(41)—O(43)	120,1 (7)
		O(42)—N(41)—O(44)	120,0 (8)
		O(43)—N(41)—O(44)	119,9 (5)

Cycle B cyclohexadiényle

C(13)C(16)C(6)C(5)	-24,2 (9)
C(14)C(13)C(16)C(6)	2 (1)
C(15)C(14)C(13)C(16)	7,5 (9)
C(5)C(15)C(14)C(13)	8,6 (9)
C(6)C(5)C(15)C(14)	-31,9 (9)
C(16)C(6)C(5)C(15)	36,9 (8)

Cycle B' cyclohexadiényle

C(33)C(36)C(26)C(25)	10 (1)
C(34)C(33)C(36)C(26)	-1 (1)
C(35)C(34)C(33)C(36)	-2 (1)
C(25)C(35)C(34)C(33)	-3 (1)
C(26)C(25)C(35)C(34)	12 (1)
C(36)C(26)C(25)C(35)	-15 (1)

N(7)—O(71 ^h)	2,785 (5)	N(7)—H(N7)...O(71 ^h)	171
N(27)—O(43 ^h)	3,003 (7)	N(27)—H(N27)...O(43 ^h)	138
N(27)—O(42 ^h)	3,209 (9)	N(27)—H(N27)...O(42 ^h)	164
O(51)—N(23 ^{hh})	2,664 (5)	O(51)—H(O51)...N(23 ^{hh})	158
O(61)—O(42)	2,695 (8)	O(61)—H(O61)...O(42)	172
O(61)—O(44)	3,149 (6)	O(61)—H(O61)...O(44)	126
O(71)—O(43 ^h)	2,812 (7)	O(71)—H(O71)...O(43 ^h)	155

Code de symétrie: (i) 2-x, 2-y, 2-z; (ii) 1-x, -y, 1-z; (iii) x, 1+y, 1+z.

Les distances Co—O sont voisines des longueurs couramment observées dans ce type de liaison; leur moyenne vaut 2,099 (4) Å. L'atome de cobalt est lié à la molécule du tétrahétérocycle par le doublet libre de l'atome d'azote N(3) hybridé sp^2 . Le doublet de l'atome N(1) est beaucoup moins donneur par suite de l'encombrement stérique causé par H(C11). La distance Co—N, égale à 2,158 (3) Å, correspond à une distance tout à fait habituelle pour ce type de liaison.

Les molécules de DPC liées directement au cobalt ont une géométrie que nous pouvons comparer à la forme monoclinique I du tétrahétérocycle décrite par Nguyen-Huy Dung *et al.* (1984a).

Les cycles pyrimidinique (A), pyrrolique (C) et benzénique (D) sont peu différents d'un tétrahétérocycle à l'autre. En revanche, les différences essentielles portent sur le contour butadiényle C(16), C(13), C(14), C(15) du noyau cyclohexadiényle (B).

L'angle de torsion est de 7,5° au lieu de 15,1° dans la forme monoclinique I. Les atomes C(5) et C(6) hybridés sp^3 sont situés de part et d'autre du contour polygonal non plan à des distances respectives de 0,321 (7) et -0,173 (7) Å au lieu de -0,424 (4) et +0,194 (3) Å pour la forme monoclinique I. Il est à noter que les positions respectives des atomes C(5) et C(6) par rapport au pseudoplan moyen sont inversés

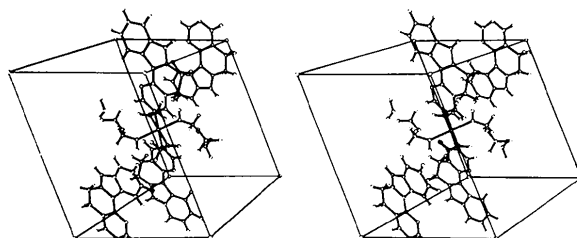


Fig. 1. Vue stéréoscopique du contenu de la maille.

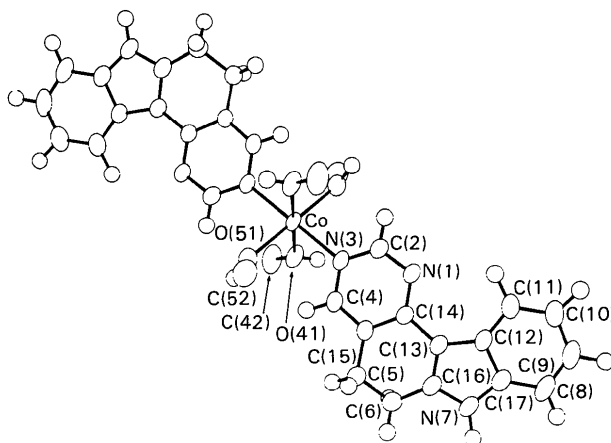


Fig. 2. Environnement de l'atome de cobalt. Numérotation des atomes.

dans les deux structures. Cependant, la conformation reste toujours demi-chaise telle qu'elle est décrite dans le cyclohexadiène-1,3 par Trætterberg (1968) et Oberhammer & Bauer (1968).

Quant aux molécules de l'hétérocycle jouant le rôle de solvate, les cycles homologues (numérotés *A'*, *B'*, *C'* et *D'*) ont une conformation très voisine du ligand DPC à l'exception du noyau cyclohexadiényle *B'*. En particulier, l'angle de torsion C(35), C(34), C(33), C(36) vaut $-2(1)^\circ$; les distances des atomes C(25) et C(26) au pseudoplan moyen sont égales respectivement à 0,11(1) et $-0,068(9)$ Å. La conformation demi-chaise tend donc vers la quasi planéité, comme le montre de façon significative les valeurs des différents χ^2 calculées à partir des structures des différentes variétés polymorphiques (à condition qu'elles soient résolues avec une précision similaire).

Dans le Tableau 3 sont consignées les valeurs des χ^2 en fonction des différents types de DPC (forme monoclinique I, ligand ou solvate), et du nombre de degrés de liberté. A titre de comparaison, nous rappelons également les valeurs des χ^2 des cycles benzéniques homologues des mêmes molécules qui, bien entendu, sont parfaitement plans. Remarquons en outre que l'agitation thermique anisotrope de l'atome C(25) du solvate DPC est bien plus grande que celle de l'atome C(5) du ligand DPC.

Il faut également noter une diminution de l'angle dièdre compris entre les cycles pyrimidiniques et cyclohexadiényle: $13,2(6)^\circ$ dans la forme monoclinique I, $8,4(4)^\circ$ dans l'hétérocycle lié au cobalt et $0,6(1)^\circ$ dans celui jouant le rôle de solvate. Les groupements nitrate sont plans, puisque la somme des angles O—N—O est égale à $360(2)^\circ$; les longueurs de liaisons N—O sont très voisines et comparables aux valeurs rapportées par Wyckoff (1964) pour leurs homologues.

Contrairement à ce que nous avons pu observer dans la structure du DPC monoclinique I, il n'existe pas dans ce composé du cobalt de liaison hydrogène reliant directement entre elles différentes molécules de DPC pour former des rubans infinis. Les liaisons hydrogènes vont assurer ici la cohésion entre les différents groupements moléculaires rencontrés dans le complexe. Ainsi, l'un ou l'autre type de DPC est lié aux ions nitrate ou aux molécules de méthanol par l'intermédiaire des atomes d'azote N(7), N(23) ou N(27). Les ions nitrate jouent un rôle similaire comme il est indiqué dans le Tableau 2.

D'autre part, il existe de nombreuses liaisons de van der Waals qui contribuent à la bonne cohésion cristalline.

Le calcul des plans moyens obtenu à partir de tous les atomes de chaque tétrahétérocycle montre que les deux types de DPC forment des plans presque parallèles

Tableau 3. Différentes valeurs du χ^2 du contour butadiényle, du cyclohexadiène-1,3; du noyau cyclohexadiène-1,3 et du noyau benzénique des différentes variétés de DPC

	DPC forme monoclinique I	DPC ligand	DPC solvate
C(16)—C(13)—C(14)—C(15)	1237,3	67,9	4,1
Noyau cyclohexadiényle-1,3 (B)	13494	2144	140
Noyau benzénique (D)	10,3	1,3	0,6

entre eux puisque l'angle dièdre vaut $3,3(2)^\circ$. Il existe par ailleurs un recouvrement assez important au niveau des atomes contenus dans l'un ou l'autre de ces plans moyens. La distance moyenne entre deux molécules est alors de $3,5$ Å.

La résolution de la structure cristalline du composé cité en titre a permis de comprendre le mode de filiation des différentes variétés polymorphiques du dihydro-5,6 pyrimidino[5,4-*c*]carbazole: en effet, le noyau cyclohexadiényle-1,3 passe très progressivement d'une conformation demi-chaise à une conformation quasi plane. D'autres variétés polymorphiques existent probablement, que nous nous proposons d'explorer.

De plus, nous avons pu synthétiser un deuxième type de complexe avec le cobalt dans un rapport probable ligand/cobalt = 2. La structure cristalline est actuellement à l'étude.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System, World List of Crystallographic Computer Programs*, p. 52. Utrecht: Oosthoek.
- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1971). *ORFFE3*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCO, J.-P. & WOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- NGUYEN-HUY DUNG, VIOSSAT, B., LANCELLOT, J. C. & ROBBA, M. (1984a). *Acta Cryst.* **C40**, 997–999.
- NGUYEN-HUY DUNG, VIOSSAT, B., LANCELLOT, J. C. & ROBBA, M. (1984b). *Acta Cryst.* **C40**. Sous presse.
- OBERHAMMER, H. & BAUER, S. H. (1968). *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1, 10–16.
- RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1362–1373.
- TRÆTTERBERG, M. (1968). *Acta Chem. Scand.* **22**, 2305–2312.
- WYCKOFF, R. W. G. (1964). *Crystal Structures*, Tome II, 2ème éd., p. 359. New York: Interscience.