

involved in the hydrogen-bond system must be in a disordered state as observed in the structure of ice. Since the difference Fourier map did not give any definite peaks for the disordered H atoms, in the present analysis we assumed that the H atoms of each water molecule occupied four tetrahedral positions around the O atom with an equal probability, although several disordered models of the hydrogen bonds could be considered.

#### References

- HAFLIGER, F. & BURCKHARDT, V. (1964). *Psychopharmacological Agents*, Vol. I, pp. 35–101. New York: Academic Press.
- HARDING, M. M. (1983). *Acta Cryst.* C39, 397–399.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- KRICKA, L. J. & LEDWITH, A. (1974). *Chem. Rev.* 74, 101–123.
- MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCO, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. of York, England, and Louvain, Belgium.
- MARGULIS, T. N. (1965). *Acta Cryst.* 19, 857–859.
- PAULUS, E. F. (1978). *Acta Cryst.* B34, 1942–1947.
- POST, M. L., KENNARD, O. & HORN, A. S. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1008–1013.
- REBOUL, J. P., CRISTAU, B., ESTIENNE, J. & ASTIER, J. P. (1980). *Acta Cryst.* B36, 2108–2112.
- REBOUL, J. P., CRISTAU, B., SOYFER, J. C. & ASTIER, J. P. (1981). *Acta Cryst.* B37, 1844–1848.
- REBOUL, J. P., CRISTAU, B., SOYFER, J. C. & ESTIENNE, J. (1980). *Acta Cryst.* B36, 2683–2688.
- SALMON, R. G., FOLTING, K., STREIB, W. E. & KOCHL, J. K. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1145–1151.
- SPEK, A. L., DUISENBERG, A. J. M., TIMMERMANS, P. J. J. A. & MACKOR, A. (1985). *Acta Cryst.* C41, 111–113.
- TAGA, T., HIGASHI, T. & IZUKA, H. (1985). *KPPXRAY. Kyoto Program Package for X-ray Crystal Structure Analysis*. Kyoto Univ., Japan.

*Acta Cryst.* (1986). C42, 843–847

## Structure du Complexe Dihydro-5,6 Pyrimidino[5,4-c]carbazole–[Bis(dihydro-5,6 Pyrimidino[5,4-c]carbazole)–Tétracyano-7,7,8,8 *p*-Quinodiméthane]–Eau (2/1/2)

PAR NGUYEN-HUY DUNG

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

BERNARD VIOSSAT

Laboratoire de Chimie Générale, UER de Médecine et Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes, 86034 Poitiers 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 24 janvier 1985, accepté le 16 janvier 1986)

**Abstract.**  $2C_{14}H_{11}N_3 \cdot [2C_{14}H_{11}N_3 \cdot C_{12}H_4N_4] \cdot 2H_2O$ ,  $M_r = 1125.3$ ,  $P2_1/c$ ,  $a = 11.04$  (1),  $b = 15.146$  (9),  $c = 19.52$  (5) Å,  $\beta = 120.8$  (1)°,  $V = 2804$  (9) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_m = 1.31$ ,  $D_x = 1.33$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Mo K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 0.091$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1176$ , room temperature, final  $R = 0.043$ ,  $wR = 0.051$  for 2523 independent reflections with  $I > 3\sigma(I)$ . The structure is composed of alternating stacks of two DPC molecules and one TCNQ molecule. The stacking direction is nearly parallel to the crystallographic  $a$  axis. The sandwich-like TCNQ molecules (between two DPC molecules), positioned on centres of symmetry are planar while the cyclohexadiene ring in the DPC molecule remains in a skew-chair conformation. The overlapping is rather large, essentially between the

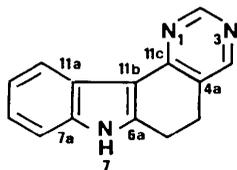
pyrrole (of the DPC molecule) and the quinonoid (of the TCNQ molecule) rings. Moreover, another DPC molecule acts as a solvate and one water molecule is also inserted. Bond lengths in TCNQ show that the constituent molecules are essentially neutral.

**Introduction.** Les dérivés du dihydro-5,6 pyrimidino[5,4-c]carbazole (en abrégé DPC) à visée oncostatique et inspirés du modèle de l'ellipticine se sont montrés, au cours d'essais préliminaires, actifs sur la leucémie P388 de la souris. C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris une étude radiocristallographique des différentes variétés polymorphiques, monocliniques I et II du DPC (Nguyen-Huy Dung, Viossat, Lancelot & Robba, 1984*a,b*).

Parallèlement, nous avons été conduits à étudier une éventuelle modification des propriétés pharmacologiques de ce bioligand en effectuant la synthèse de composés de coordination avec des oligoéléments tels que  $Co^{II}$ ,  $Zn^{II}$  comme ion métallique central. Nous avons montré que dans le dihydro-5,6 pyrimidino-[5,4-*c*]carbazole-méthanol-nitrate de bis(dihydro-5,6 pyrimidino[5,4-*c*]carbazole-*N*<sup>3</sup>)tetrakis(méthanol)-cobalt(II) (2/2/1) (en abrégé Co-4DPC), le DPC joue un double rôle de ligand et de solvate (Viossat, Nguyen-Huy Dung, Lancelot & Robba, 1984).

Par ailleurs, le carbazole, composé faiblement donneur d'électrons, s'est révélé apte à former un complexe de transfert de charge avec le tétracyano-7,7,8,8 *p*-quinodiméthane ou TCNQ (Kobayashi, 1973).

Il nous a paru intéressant d'effectuer la synthèse et d'entreprendre l'étude structurale d'un complexe susceptible de se former entre le DPC et le TCNQ dans le but de mettre en évidence un éventuel transfert de charge et par conséquent, des propriétés conductrices nouvelles de ce composé par suite de l'adjonction du cycle pyrimidinique au dihydrocarbazole. Ces propriétés électriques dépendent en partie du mode d'empilement des molécules donneur (*D*) et accepteur (*A*) d'électrons. On sait que dans les complexes du TCNQ avec divers composés donneurs d'électrons (Herbstein, 1971), le type d'empilement alterné *ADADAD* ne conduit pas au même comportement électrique que le type ségrégué *...AAAA...* et *...DDDD...* dans lequel les molécules forment des colonnes distinctes.



Formule développée du DPC

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.** Après dissolution de DPC et de TCNQ dans l'acétonitrile, les solutions obtenues sont mélangées de telle sorte que les réactifs soient en partie égale; après évaporation lente à température ambiante, les cristaux noirs de forme parallélépipédique sont recueillis. L'analyse élémentaire indique un rapport DPC/TCNQ = 4 et met en évidence l'existence d'une molécule d'eau solvate.

Mesure de la masse volumique par flottaison; dimensions du cristal: 300 × 250 × 200 μm; dimensions de la maille déterminées sur monocristal à partir de

16 réflexions avec le rayonnement  $Mo K\alpha$  ( $4,89 < \theta < 11,99^\circ$ ); diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius, balayage  $\omega-2\theta$  d'amplitude  $S^\circ = 0,8 + 0,35 \text{ tg}\theta$ ;  $1^\circ < \theta < 25^\circ$ ;  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $0 \leq k \leq 18$ ,  $-13 \leq l \leq 22$ ; pas de corrections d'absorption; réflexions choisies pour contrôler les intensités 606, 040, 004; écart-type relatif moyen sur les intensités de ces réflexions: 0,05; nombre de réflexions indépendantes mesurées 5000; nombre de réflexions considérées comme observées [ $I > 3\sigma(I)$ ]: 2523; résolution de la structure: méthodes directes à l'aide de *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980); affinement basé sur *F* à l'aide du programme à matrice complète de Busing (1971); les coordonnées des atomes d'azote, de carbone et d'oxygène et leurs facteurs d'agitation thermique, d'abord isotrope puis anisotrope affiné; les coordonnées des atomes d'hydrogène qui sont soit localisées avec la série de Fourier des différences ( $F_o - F_c$ ), soit calculées avec le programme *FINDH* (Raymond, Corfield & Ibers, 1968), ne sont pas affinées; le facteur d'agitation thermique de l'atome d'hydrogène est laissé fixe et correspond à celui de l'atome porteur;  $R = 0,043$ ;  $wR = 0,051$  ( $w_F = 1/\sigma_F^2$ ),  $S = 0,19$ , valeur max. du  $\Delta/\sigma$  0,25; valeurs max. et min. de la densité électronique de la série de Fourier des différences ( $F_o - F_c$ ) au terme de l'affinement 0,28 et  $-0,11 \text{ e \AA}^{-3}$ ; facteurs de diffusion utilisés de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) et corrigés de la dispersion; au cours de l'affinement, il a été tenu compte des corrections réelles de diffusion anormale pour C,N,O; calcul des longueurs de liaisons, des angles valentiels et de torsion à l'aide de *ORFFE3* (Busing, Martin & Levy, 1971), calcul des distances des atomes aux plans moyens avec *NRC* (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966).

**Discussion.** Les coordonnées atomiques relatives sont rassemblées dans le Tableau 1;\* les principales distances interatomiques et les angles de liaisons sont représentés dans le Tableau 2.

#### DPC

L'unité asymétrique comprend une molécule d'eau solvate, une demi-molécule de TCNQ et deux molécules de DPC cristallographiquement indépendantes. L'une joue un rôle de solvate: les atomes sont alors numérotés de 1 à 17. L'autre forme un complexe de transfert de

\* Les listes des facteurs de structure, facteurs d'agitation thermique anisotrope, coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène, principaux angles de torsion, équations des différents plans moyens, distances des atomes à ces plans et angles dièdres entre ces plans, des longueurs des liaisons hydrogène et principales distances de van der Waals ( $< 3,50 \text{ \AA}$ ) ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42773: 25 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.

charge avec le TCNQ: les atomes de ce tétrahétéro-cycle sont numérotés de 21 à 37. Les conformations respectives des cycles pyrimidinique (*A*), pyrrolique (*C*) et benzénique (*D*) ne diffèrent pas de façon significative, dans les variétés monocliniques I et II comme dans le composé de coordination Co-4DPC ou dans le complexe DPC-TCNQ. Le Tableau 3 résume les valeurs comparatives de quelques paramètres intervenant dans la géométrie du noyau cyclohexadiényle *B* ainsi que les valeurs du  $\chi^2$  permettant d'évaluer l'écart à la planéité de ce cycle non aromatique. Nous pouvons noter que le noyau cyclohexadiényle *B*, tout en conservant la conformation demi-chaise, présente un écart à la planéité moins grand dans la forme complexe que dans la forme solvate du DPC. A titre de comparaison, nous rappelons les valeurs des  $\chi^2$  des cycles benzéniques des mêmes molécules qui, bien entendu, sont parfaitement plans. Par ailleurs, les distances des atomes C(5) et C(6) au plan moyen défini par le contour butadiényle C(15)-C(14)-C(13)-C(16)

sont à rapprocher des valeurs observées dans les variétés monocliniques I et II.

**TCNQ**

La molécule est située sur un centre de symétrie. Les distances et angles des liaisons sont tout à fait comparables à celles observées dans les complexes du TCNQ soit avec le tétraméthyl-4,4',5,5' bis- $\Delta^{2,2'}$ -disélénole-1,3 ou TMTSF (Kistenmacher, Emge, Bloch & Cowan, 1982), soit avec l'octaméthylène-3,4,3',4' tétrathia-2,2',5,5' fulvalène ou OMTTF (Chasseau, Gaultier, Fabre & Giral, 1982). L'importance de la charge portée par le TCNQ peut être évaluée par différentes méthodes. Flandrois & Chasseau (1977) ont utilisé pour la première fois les longueurs de liaisons pour

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

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

Molécule (I)	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
N(1)	1,1610 (2)	0,4035 (2)	0,2343 (1)	3,2 (1)
C(2)	1,2610 (3)	0,4270 (2)	0,2193 (2)	3,9 (1)
N(3)	1,2490 (3)	0,4796 (2)	0,1620 (2)	3,9 (1)
C(4)	1,1188 (3)	0,5115 (2)	0,1132 (2)	3,5 (1)
C(5)	0,8586 (3)	0,5228 (2)	0,0629 (2)	3,5 (1)
C(6)	0,7729 (3)	0,5413 (2)	0,1028 (2)	3,7 (1)
N(7)	0,7046 (2)	0,4401 (2)	0,1802 (1)	3,3 (1)
C(8)	0,7050 (3)	0,3183 (2)	0,2668 (2)	3,7 (1)
C(9)	0,7845 (4)	0,2493 (2)	0,3137 (2)	4,0 (1)
C(10)	0,9195 (4)	0,2325 (2)	0,3274 (2)	3,8 (1)
C(11)	0,9779 (3)	0,2839 (2)	0,2936 (2)	3,2 (1)
C(12)	0,8990 (3)	0,3545 (2)	0,2453 (2)	2,7 (1)
C(13)	0,9174 (3)	0,4175 (2)	0,1966 (2)	2,7 (1)
C(14)	1,0322 (3)	0,4365 (2)	0,1843 (2)	2,6 (1)
C(15)	1,0058 (3)	0,4919 (2)	0,1206 (2)	2,9 (1)
C(16)	0,7962 (3)	0,4673 (2)	0,1582 (2)	3,0 (1)
C(17)	0,7633 (3)	0,3701 (2)	0,2326 (2)	3,0 (1)
<b>Molécule (II)</b>				
N(21)	0,4446 (3)	0,6475 (2)	0,6066 (2)	4,2 (1)
C(22)	0,4763 (4)	0,7319 (3)	0,6260 (2)	5,3 (2)
N(23)	0,4420 (3)	0,7999 (2)	0,5765 (2)	5,3 (2)
C(24)	0,3700 (4)	0,7795 (2)	0,4988 (2)	4,7 (2)
C(25)	0,2495 (5)	0,6753 (3)	0,3847 (2)	6,1 (2)
C(26)	0,2460 (4)	0,5832 (2)	0,3588 (2)	4,4 (1)
N(27)	0,2611 (3)	0,4302 (2)	0,4119 (2)	3,9 (1)
C(28)	0,3112 (4)	0,3018 (2)	0,5035 (2)	5,1 (2)
C(29)	0,3639 (4)	0,2807 (3)	0,5822 (3)	5,9 (2)
C(30)	0,4102 (4)	0,3448 (3)	0,6415 (2)	5,6 (2)
C(31)	0,4050 (3)	0,4337 (2)	0,6226 (2)	4,5 (1)
C(32)	0,3544 (3)	0,4575 (2)	0,5436 (2)	3,3 (1)
C(33)	0,3349 (3)	0,5391 (2)	0,5020 (2)	3,2 (1)
C(34)	0,3717 (3)	0,6286 (2)	0,5289 (2)	3,1 (1)
C(35)	0,3327 (3)	0,6951 (2)	0,4713 (2)	3,6 (1)
C(36)	0,2782 (3)	0,5196 (2)	0,4233 (2)	3,4 (1)
C(37)	0,3076 (3)	0,3906 (2)	0,4850 (2)	3,9 (1)
<b>TCNQ</b>				
C(41)	0,0321 (3)	0,4205 (2)	0,5439 (2)	3,6 (1)
C(42)	0,0706 (4)	0,5049 (2)	0,5835 (2)	4,2 (1)
C(46)	-0,0396 (4)	0,4203 (2)	0,4582 (2)	4,2 (1)
C(47)	0,0627 (4)	0,3440 (2)	0,5862 (2)	4,0 (1)
C(49)	0,0203 (4)	0,2597 (2)	0,5487 (2)	4,5 (1)
C(50)	0,1366 (4)	0,3430 (2)	0,6711 (2)	4,5 (1)
N(51)	-0,0155 (4)	0,1921 (2)	0,5195 (2)	6,5 (2)
N(52)	0,1947 (4)	0,3411 (2)	0,7388 (2)	6,3 (1)
OXY	0,4535 (3)	0,5217 (2)	0,1224 (2)	6,5 (1)

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

Les écarts-type sont mis entre parenthèses.

N(1)-C(2)	1,326 (4)	N(21)-C(22)	1,329 (5)
N(1)-C(14)	1,343 (3)	N(21)-C(34)	1,335 (4)
C(2)-N(3)	1,323 (4)	C(2)-N(23)	1,327 (5)
N(3)-C(4)	1,344 (4)	N(23)-C(24)	1,340 (4)
C(4)-C(15)	1,361 (4)	C(24)-C(35)	1,365 (5)
C(5)-C(6)	1,529 (4)	C(25)-C(26)	1,478 (5)
C(5)-C(15)	1,501 (4)	C(25)-C(35)	1,482 (5)
C(6)-C(16)	1,485 (4)	C(26)-C(36)	1,477 (4)
N(7)-C(16)	1,349 (4)	N(27)-C(36)	1,370 (4)
N(7)-C(17)	1,383 (4)	N(27)-C(37)	1,381 (4)
C(8)-C(9)	1,369 (4)	C(28)-C(29)	1,373 (5)
C(8)-C(17)	1,384 (4)	C(28)-C(37)	1,385 (5)
C(9)-C(10)	1,396 (5)	C(29)-C(30)	1,393 (6)
C(10)-C(11)	1,376 (4)	C(30)-C(31)	1,388 (5)
C(11)-C(12)	1,396 (4)	C(31)-C(32)	1,392 (4)
C(12)-C(13)	1,432 (4)	C(32)-C(33)	1,432 (4)
C(12)-C(17)	1,408 (4)	C(32)-C(37)	1,412 (4)
C(13)-C(14)	1,434 (4)	C(33)-C(34)	1,435 (4)
C(13)-C(16)	1,376 (4)	C(33)-C(36)	1,363 (4)
C(14)-C(15)	1,402 (4)	C(34)-C(35)	1,403 (4)
C(41)-C(42)	1,441 (4)	C(47)-C(49)	1,427 (5)
C(41)-C(46)	1,437 (4)	C(47)-C(50)	1,425 (5)
C(41)-C(47)	1,361 (4)	C(49)-N(51)	1,139 (4)
C(42)-C(46)	1,332 (5)	C(50)-N(52)	1,136 (4)
<b>Angles (°)</b>			
C(2)-N(1)-C(14)	115,6 (2)	C(22)-N(21)-C(34)	116,5 (3)
N(1)-C(2)-N(3)	127,8 (3)	N(21)-C(22)-N(23)	127,2 (3)
C(2)-N(3)-C(4)	115,1 (3)	C(22)-N(23)-C(24)	115,3 (3)
N(3)-C(4)-C(15)	123,5 (3)	N(23)-C(24)-C(35)	123,1 (3)
C(4)-C(5)-C(15)	112,8 (2)	C(26)-C(25)-C(35)	118,2 (3)
C(5)-C(6)-C(16)	108,1 (2)	C(25)-C(26)-C(36)	111,8 (3)
C(16)-N(7)-C(17)	109,0 (2)	C(36)-N(27)-C(37)	108,4 (3)
C(9)-C(8)-C(17)	117,3 (3)	C(29)-C(28)-C(37)	117,1 (4)
C(8)-C(9)-C(10)	121,5 (3)	C(28)-C(29)-C(30)	122,2 (3)
C(9)-C(10)-C(11)	121,4 (3)	C(29)-C(30)-C(31)	120,5 (3)
C(10)-C(11)-C(12)	118,3 (3)	C(30)-C(31)-C(32)	118,9 (4)
C(11)-C(12)-C(13)	135,0 (3)	C(31)-C(32)-C(33)	135,1 (3)
C(11)-C(12)-C(17)	119,1 (3)	C(31)-C(32)-C(37)	119,0 (3)
C(13)-C(12)-C(17)	105,7 (2)	C(33)-C(32)-C(37)	105,9 (3)
C(12)-C(13)-C(14)	133,0 (3)	C(32)-C(33)-C(34)	132,6 (3)
C(12)-C(13)-C(16)	107,3 (2)	C(32)-C(33)-C(36)	107,5 (3)
C(14)-C(13)-C(16)	119,7 (3)	C(34)-C(33)-C(36)	119,9 (3)
N(1)-C(14)-C(15)	120,2 (2)	N(21)-C(34)-C(35)	120,7 (3)
N(1)-C(14)-C(17)	121,9 (2)	N(21)-C(34)-C(37)	121,1 (3)
C(13)-C(14)-C(15)	117,9 (2)	C(33)-C(34)-C(35)	118,2 (3)
C(4)-C(15)-C(5)	123,5 (3)	C(24)-C(35)-C(25)	121,6 (3)
C(4)-C(15)-C(14)	116,1 (3)	C(24)-C(35)-C(34)	116,7 (3)
C(5)-C(15)-C(14)	120,4 (2)	C(25)-C(35)-C(34)	121,7 (3)
C(6)-C(16)-N(7)	125,7 (3)	C(26)-C(36)-N(27)	123,7 (3)
C(6)-C(16)-C(13)	124,6 (3)	C(26)-C(36)-C(33)	126,3 (3)
N(7)-C(16)-C(13)	109,7 (2)	N(27)-C(36)-C(33)	110,0 (3)
N(7)-C(17)-C(8)	129,4 (3)	N(27)-C(37)-C(28)	129,4 (3)
N(7)-C(17)-C(12)	108,2 (2)	N(27)-C(37)-C(32)	108,3 (3)
C(8)-C(17)-C(12)	122,4 (3)	C(28)-C(37)-C(32)	122,3 (3)
C(42)-C(41)-C(46)	117,4 (3)	C(41)-C(47)-C(50)	122,2 (3)
C(42)-C(41)-C(47)	121,1 (3)	C(41)-C(47)-C(49)	122,4 (3)
C(46)-C(41)-C(47)	121,5 (3)	C(49)-C(47)-C(50)	115,4 (3)
C(41)-C(42)-C(46)	120,9 (3)	C(47)-C(49)-N(51)	178,4 (4)
C(41)-C(46)-C(42)	121,7 (3)	C(47)-C(50)-N(52)	179,1 (4)

Tableau 3. Valeurs comparatives de quelques paramètres intervenant dans la géométrie du noyau cyclohexadiényle (B) ainsi que les valeurs du  $\chi^2$  permettant d'évaluer l'écart à la planéité de ce noyau non aromatique

	Co-4DPC		DPC-TCNQ			
	Monoclinique I	Monoclinique II	DPC ligand	DPC solvate	DPC solvate	DPC
Distance C(5)-C(6) (Å)	1,528 (4)	1,472 (6)	1,527 (6)	1,431 (9)	1,529 (4)	1,478 (5)
Angle C(16)-C(6)-C(5) (°)	108,4 (2)	113,0 (3)	110,5 (5)	112,9 (6)	108,1 (2)	111,8 (3)
Angle C(6)-C(5)-C(15) (°)	112,8 (3)	116,2 (4)	114,0 (5)	121,4 (6)	112,8 (2)	118,2 (3)
Angle de torsion C(15)-C(14)-C(13)-C(16) (°)	15,2 (4)	5,1 (4)	7,5 (9)	-2 (1)	-13,8 (4)	7,3 (4)
Distance (Å) au plan moyen défini par le contour C(15)-C(14)-C(13)-C(16) de l'atome C(5)	-0,424 (4)	-0,231 (5)	0,321 (7)	0,11 (1)	0,371 (3)	0,193 (6)
de l'atome C(6)	0,194 (3)	0,142 (4)	-0,173 (7)	-0,068 (1)	-0,242 (3)	-0,104 (5)
Valeurs du $\chi^2$ relatives au contour atomique						
C(15)-C(14)-C(13)-C(16)	1237	161	68	4	887	165
au noyau cyclohexadiényle B	13494	3443	2144	140	16570	1564
au noyau benzénique D	10,3	9,3	1,3	0,6	3,3	7,0

calculer le taux de transfert dans les sels de TCNQ. Kistenmacher, Emge, Bloch & Cowan (1982) ont préconisé l'utilisation du rapport  $c/(b+d)$  des longueurs de liaisons caractéristiques du TCNQ (Fig. 1). Par comparaison avec les valeurs calculées dans le TCNQ libre (Long, Sparks & Trueblood, 1965) et dans le complexe phénazine-TCNQ (Goldberg & Shmueli, 1973), nous pouvons déduire que, dans le composé cité en titre, le transfert de charge est voisin de zéro.

Le complexe de transfert de charge proprement dit est formé de couches doubles de molécules de DPC donneur prenant en sandwich une molécule de TCNQ accepteur d'électrons (Fig. 1). L'organisation structurale est caractérisée par un empilement de ces complexes le long d'une direction quasi parallèle à [100] avec la séquence ...DPC-TCNQ-DPC-DPC-TCNQ-DPC.... En effet, les normales aux plans moyens des molécules de DPC (noyau indolique) et de TCNQ (noyau quinonique) font avec la direction *a* des angles de 9,3 et 3,5° respectivement (Fig. 2).

Le recouvrement des molécules fait intervenir essentiellement les noyaux pyrroliques de deux molécules de DPC et le noyau quinonique de la molécule de TCNQ. La très faible valeur (6°) de l'angle dièdre entre les deux 'plans moyens' des noyaux pyrroliques et quinoniques, nous autorise à estimer une 'distance interplanaire' (calculée à partir de la distance d'un centre de symétrie au 'plan moyen' du noyau pyrroliques et évaluée à 3,58 Å). Cette valeur est habituellement observée dans les complexes de transfert de charge; elle est cependant plus grande que celle de 3,34 Å calculée entre plans moyens homologues par Kobayashi (1973) dans le complexe carbazole-TCNQ où coexistent des domaines ordonnés et désordonnés. Par ailleurs, la distance entre les plans moyens de deux noyaux indoliques appartenant à deux molécules de DPC homologues liées par le centre de symétrie vaut 3,72 Å montrant une interaction de moyenne portée (Fig. 1). Rappelons que dans la variété monoclinique II du DPC, les distances entre plans moyens valent respectivement 3,51 et 3,95 Å.

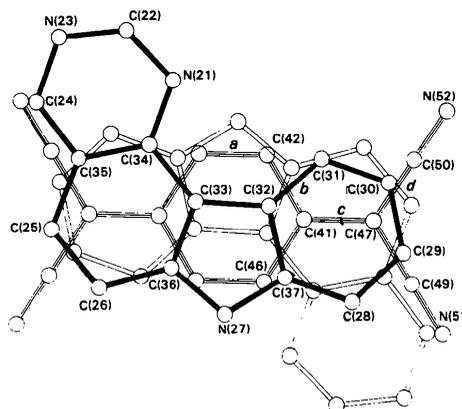
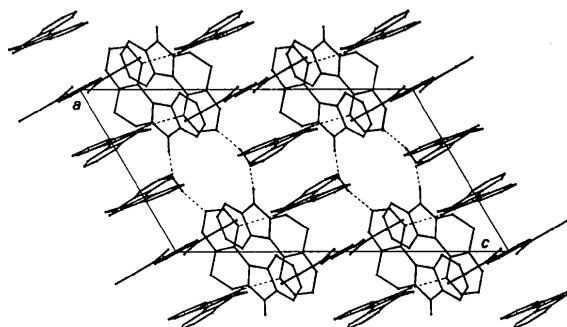


Fig. 1. Recouvrement des molécules de DPC et de TCNQ formant des colonnes infinies parallèles à {100}.

Fig. 2. Projection de la structure selon la direction *b*. Les liaisons hydrogène sont représentées.

La cohésion cristalline du DPC-TCNQ (Fig. 2) est assurée par des liaisons hydrogène mettant en jeu:

- soit directement des molécules de DPC solvate et complexe dont les plans moyens des noyaux indoliques sont quasi perpendiculaires,
- soit une molécule d'eau d'insertion avec l'une ou l'autre des molécules de DPC au niveau de l'atome H(7) ou des doublets libres des atomes N(3) et N(23).

Ces liaisons hydrogène sont caractérisées par:

– les distances: N(1)–N(27<sup>i</sup>) 3,080 (3); N(3)–OXY<sup>i</sup> 2,808 (3); N(7)–OXY 2,699 (3); et N(23)–OXY<sup>ii</sup> 2,828 (4) Å;

– les angles: N(1)–H(N27<sup>i</sup>)–N(27<sup>i</sup>) 158; N(3)–H(OXB<sup>i</sup>)–OXY<sup>i</sup> 164; et N(23)–H(OXA<sup>ii</sup>)–OXY<sup>ii</sup> 175°;

avec le code de symétrie: (i)  $1 + x, y, z$  et (ii)  $x, \frac{3}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ .

Rappelons que dans les variétés monocliniques I et II, les doublets libres des atomes N(3) n'interviennent pas dans les liaisons hydrogène. D'autre part, il existe de nombreuses liaisons de van der Waals qui contribuent à la bonne cohésion du cristal.

En conclusion, l'adjonction du cycle pyrimidinique ne modifie pas l'aptitude du dihydrocarbazole à la formation de complexes par transfert de charge. Il est probable que la conformation du noyau cyclohexadiényle-1,3 n'entraîne pas de perturbations importantes puisque ce dernier cycle évolue d'une conformation demi-chaise vers une quasi-planéité, comme nous avons pu le montrer dans les différentes études structurales antérieures de ce tétrahétérocycle.

L'organisation structurale de type alterné, ainsi que le degré de transfert de charge voisin de zéro permettent de prévoir un comportement électrique isolant pour le composé cité en titre.

Nos remerciements vont au Professeur R. Chevalier de l'Université de Clermont-Ferrand qui a bien voulu effectuer les mesures des intensités des réflexions.

#### 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.
- 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.
- CHASSEAU, D., GAULTIER, J., FABRE, J. M. & GIRAL, L. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1632–1635.
- FLANDROIS, S. & CHASSEAU, D. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2744–2750.
- GOLDBERG, I. & SHMUELI, U. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 440–448.
- HERBSTSTEIN, F. H. (1971). *Perspect. Struct. Chem.* pp. 166–395. *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KISTENMACHER, T. J., EMGE, T. J., BLOCH, A. N. O. & COWAN, D. O. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1193–1199.
- KOBAYASHI, H. (1973). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 2675–2683.
- LONG, R. E., SPARKS, R. A. & TRUEBLOOD, K. N. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 932–939.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- NGUYEN-HUY DUNG, VIOSSAT, B., LANCELOT, J. C. & ROBBA, M. (1984a). *Acta Cryst.* **C40**, 997–999.
- NGUYEN-HUY DUNG, VIOSSAT, B., LANCELOT, J. C. & ROBBA, M. (1984b). *Acta Cryst.* **C40**, 1602–1605.
- RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1362–1373.
- VIOSSAT, B., NGUYEN-HUY DUNG, LANCELOT, J. C. & ROBBA, M. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 935–938.

*Acta Cryst.* (1986). **C42**, 847–849

### Tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptane-1,5-dicarbonitrile

BY HERMANN IRNGARTINGER, REINER JAHN AND HANS RODEWALD

*Organisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg, Federal Republic of Germany*

AND CONRAD T. KIERS AND HENK SCHENK

*Laboratory for Crystallography, University of Amsterdam, Nieuwe Achtergracht 129, 1018 WV Amsterdam, The Netherlands*

(Received 4 February 1985; accepted 17 March 1986)

**Abstract.** C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>,  $M_r = 142.16$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.693$  (1),  $b = 8.400$  (1),  $c = 12.239$  (1) Å,  $\alpha = 73.98$  (1),  $\beta = 89.59$  (1),  $\gamma = 75.51$  (1)°,  $V = 734.4$  (2) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.286$  g cm<sup>-3</sup>,  $Mo K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu = 0.743$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 296$ ,  $T = 295$  K. The structure was solved by symbolic addition and refined to final  $R = 0.054$  for 2208 observed

reflections [ $I > 3\sigma(I)$ ]. There are two molecules in the asymmetric unit. The range of the C–C–C angles, between 58.3 (2) and 130.8 (2)°, in contrast to the tetrahedral angle (109.5°), indicates that the title compound is a strained organic molecule. The electron-withdrawing cyano groups show characteristic influences on the cyclopropane bonds.