

depend de l'hétéro-atome: par exemple $Q = 0,35 \text{ \AA}$ dans le tétrahydrofuranne gazeux; $\varphi = 342^\circ$. Les angles dièdres internes du cycle ont les valeurs suivantes [autour de N(1)–C(17), puis C(17)–C(18), etc.]: $-25,7 (4)$; $9,6 (7)$; $10,5 (4)$; $-26,5 (4)$; et $32,0 (4)^\circ$. Les paramètres du cyclohexane sont: $Q = 0,589 (5) \text{ \AA}$, $\theta = 2,3 (5)^\circ$ et $\varphi = 335 (11)^\circ$ [cycle parfait pour $R(C-C) = 1,54 \text{ \AA}$: respectivement $0,63 \text{ \AA}$, 0° et 360°]. Sa conformation est donc du type chaise avec des angles dièdres compris entre $55,8 (5)$ et $59,4 (7)^\circ$.

La cohésion du cristal est assurée par les contacts de van der Waals et par une liaison hydrogène N–H...Cl ayant les caractéristiques suivantes: $d(N-H) =$

$1,08 (5)$, $d(H...Cl) = 1,98 (5)$, $d(N...Cl) = 3,049 (3) \text{ \AA}$ et $\angle N-H...Cl = 168 (2)^\circ$.

Références

- CREMER, D. & POPLE, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
 LUGER, P. & BÜLOW, R. (1983). *J. Appl. Cryst.* **16**, 431–432.
 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*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain-la-Neuve, Belgique.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 866–868

Dipyridiniomethan-Diiodid

VON IRENE BRÜDGAM UND HANS HARTL

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 9. Juli 1985, angenommen am 21. Februar 1986)

Abstract. C₁₁H₁₂N₂²⁺.2I⁻, $M_r = 426.04$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 17.504 (8)$, $b = 10.433 (6)$, $c = 7.856 (6) \text{ \AA}$, $V = 1434.66 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.97 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107 \text{ \AA}$, $\mu = 43.9 \text{ cm}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $F(000) = 724$, $R = 0.028$ for 1767 observed, independent reflexions. Crystals were obtained from CH₂I₂ and pyridine. The crystal structure shows short cation–iodide contacts [$3.620 (7)$ – $3.742 (9) \text{ \AA}$] suitable for charge-transfer processes in the solid state.

Einleitung. In der Vergangenheit sind eine Reihe von Strukturuntersuchungen von Iodiden mit Kationen, wie 1-Methylnicotinamid (Freeman & Bugg, 1974), *N*-Methylpyridinium (Lalancette, Furey, Constanzo, Hemmes & Jordan, 1978) oder *N,N*-substituiertem Bipyridylium (Russell & Wallwork, 1971) durchgeführt worden. Der Anlaß zur Ermittlung der Kristallstrukturen war häufig das Interesse an Eigenschaften dieser Verbindungen, wie 'Charge-Transfer'-Verhalten und elektrischer Leitfähigkeit in festem Zustand (MacFarlane & Williams, 1969) oder in Lösung (Brody & Fuoss, 1957).

Vergleichbare Gründe waren auch für die vorliegende Strukturuntersuchung ausschlaggebend. Wir haben festgestellt, daß Dipyridiniomethan, [py₂CH₂]²⁺, ein organisches Kation mit guten Kristallisationseigenschaften ist und z.B. die Stabilisierung ungewöhnlicher Iodometallationen, wie [Cu₂I₆]⁴⁻ (Hartl, Brüdgam & Mahdjour-Hassan-Abadi, 1985), [Cu₁₉I₂₇]⁸⁻ oder 2[Cu₆I₁₁]⁵⁻.I⁻ (Hartl & Mahdjour-Hassan-Abadi,

1985) zuläßt. Die Voraussetzungen zur Ausbildung von Ionenpaaren als günstige, strukturelle Vorbedingung für 'Charge-Transfer'-Wechselwirkungen sind gut: Die zweifach positive Ladung am Kation begünstigt als Folge der starken Coulomb-Wechselwirkungen die Ausbildung enger Kation–Anion-Kontakte. ESR-Signale der formal diamagnetischen, goldgelben Substanz liefern Hinweise auf das Auftreten von Radikal-Kationen [py₂CH₂]^{•+} in festem Zustand. Daneben ist noch erwähnenswert, daß [py₂CH₂]₂I₂ als wirksames Chemosterilant für Schraubenwurmfiegen (*Cochliomyia ovinivorax*) ausgetestet worden ist (Oliver & Crystal, 1972).

Experimentelles. Dipyridiniomethan-diiodid, (py₂CH₂)₂I₂, wurde durch Umsetzung von Diiodmethan mit Pyridin dargestellt und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Die Verbindung kristallisiert in goldgelben, blättchenförmigen Kristallen. Zur Strukturbestimmung wurden 2002 symmetrieeunabhängige Reflexe eines Kristalles mit den Abmessungen $0,16 \times 0,27 \times 0,51 \text{ mm}$ auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer vermessen: Mo K α -Strahlung, Zr-Filter, $\theta/2\theta$ -Abtastung, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$; $h \leq 23$, $k \leq 13$, $l \leq 10$, maximale Meßzeit 100 s pro Reflex; 2 Kontrollreflexe nach jeweils 20 Reflexen zeigten keine Veränderungen während der gesamten Meßzeit; 235 Reflexe mit einer Intensität $< 2\sigma(I)$ wurden als unbeobachtet eingestuft. Die Gitterparameter wurden aus 15 Reflexen im Beugungswinkelbereich $2\theta = 35$ bis 45° ermittelt. Die

Struktur wurde aus Patterson- und anschließenden Differenzfouriersynthesen ermittelt. Nach den üblichen Korrekturen der Intensitätswerte, einschließlich Absorptionskorrektur (Burnham, 1966; $\mu = 43,9 \text{ cm}^{-1}$; $0,311 < A < 0,504$), wurde die Struktur bei Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren für C, N und I, isotroper Temperaturfaktoren für H, eines isotropen Extinktionsfaktors ($0,33 \times 10^{-3}$) mit 184 variablen Parametern bis zu einem R -Wert von 2,8% verfeinert; Minimalisierung von $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ bis Parameterverschiebungen $< 0,3\sigma$; $w = x, y, z = 60/F_o$ für $F_o > 60$ bzw. $x = F_o/60$ für $F_o < 60$, $y = \sin\theta$ für $\sin\theta < 0,3$ bzw. $y = 1$ für $\sin\theta > 0,3$, $wR = 3,4\%$; Restelektronendichte: ein Wert $1,4 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, alle anderen Maxima $< 0,6 \text{ e } \text{Å}^{-3}$; Atomformfaktoren aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Die Lageparameter und die gemittelten Temperaturfaktoren sind in Tabelle 1, Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2 aufgelistet.* Die kristallographischen Berechnungen wurden mit Programmen des Systems XRAY76 durchgeführt (Stewart, 1976).

Diskussion. Die Ebenen der beiden Pyridinringe des Kations bilden einen Diederwinkel von $73,2^\circ$ und stehen nahezu senkrecht auf der Ebene N(1)—C(1)—N(2); die Diederwinkel hierzu betragen 78° (Ring I) bzw. $83,9^\circ$ (Ring II). Diese Konformation wird durch die Anwesenheit der beiden Methylen-H-Atome erzwingen. Diese sterisch begünstigte Struktur des Kations liegt ebenso in anderen $[\text{py}_2\text{CH}_2]^{2+}$ -Verbindungen vor (Hartl, Brüdgam & Mahdjour-Hassan-Abadi, 1985), und auch die C—C bzw. C—N-Abstände zeigen keine bemerkenswerten Unterschiede. Die maximalen Abweichungen der C- bzw. N-Atome von den zugehörigen Ringebenen liegen mit Werten von $< 0,01 \text{ Å}$ in der Größenordnung der Standardabweichungen.

Wie aufgrund von ESR- und UV-Messungen erwartet, stehen die I⁻-Ionen in engem Kontakt zu den Kationen (Tabelle 2). Die kürzesten Abstände werden in diesem Fall zu den beiden Stickstoffatomen der Pyridinringe und zum Methylen-C-Atom erhalten und nicht zu den Stickstoffatomen und den α -C-Atomen, wie im $[\text{py}_2\text{CH}_2]_2[\text{Cu}_2\text{I}_6]$ (Hartl, Brüdgam & Mahdjour-Hassan-Abadi, 1985) oder *N*-Methylpyridinium-iodid (Lalancette, Furey, Constanzo, Hemmes & Jordan, 1978). Die beiden nächsten benachbarten Iodatome I(1) und I(2) liegen auf der Seite der Methylen-H-Atome um 3,597 bzw. 3,478 Å über den Ebenen der zugehörigen Pyridinringe (Fig. 1). Ein auffälliger Einfluß der Anion—Kation-Kontakte auf

die intramolekularen Bindungsabstände im Kation (Tabelle 2) konnte nicht erkannt werden.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung. Für die ESR-Messungen und

Tabelle 1. *Fractionelle Atomkoordinaten und mittlere (für I, N u. C) bzw. isotrope (für H) Temperaturfaktoren von $[\text{py}_2\text{CH}_2]_2\text{I}_2$*

Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.

	x	y	z	$U_{\text{äq}}^\dagger$ bzw. $U(\text{Å}^2 \times 10^2)$
I(1)	0,25419 (4)	0,67270 (5)	0,08756 (8)	4,8
I(2)	0,00166 (4)	0,90597 (5)	0,18839 (7)	4,4
N(1)	0,0775 (4)	0,6412 (6)	0,6174 (8)	3,4
N(2)	0,1930 (4)	0,7410 (7)	0,5183 (9)	3,6
C(1)	0,1340 (5)	0,6452 (9)	0,4801 (12)	4,3
C(12)	0,0953 (7)	0,5805 (11)	0,7639 (14)	6,0
C(13)	0,0466 (7)	0,5773 (14)	0,8968 (15)	7,2
C(14)	-0,0241 (6)	0,6381 (12)	0,8820 (14)	6,3
C(15)	-0,0419 (7)	0,7011 (12)	0,7281 (17)	6,8
C(16)	0,0098 (5)	0,7000 (9)	0,5995 (13)	5,1
C(22)	0,1794 (6)	0,8636 (9)	0,4781 (14)	5,1
C(23)	0,2340 (7)	0,9552 (10)	0,5121 (17)	6,3
C(24)	0,3017 (6)	0,9187 (13)	0,5835 (15)	6,4
C(25)	0,3142 (6)	0,7928 (13)	0,6266 (14)	6,2
C(26)	0,2603 (5)	0,7040 (9)	0,5913 (12)	4,4
H(1)	0,156 (5)	0,565 (9)	0,473 (12)	4 (3)
H(2)	0,107 (5)	0,694 (9)	0,379 (12)	4 (3)
H(12)	0,139 (6)	0,551 (9)	0,794 (12)	4 (3)
H(13)	0,055 (6)	0,535 (11)	1,020 (15)	7 (3)
H(14)	-0,058 (8)	0,646 (14)	0,970 (19)	10 (5)
H(15)	-0,092 (7)	0,753 (13)	0,704 (17)	9 (4)
H(16)	-0,002 (8)	0,750 (14)	0,470 (16)	10 (4)
H(22)	0,131 (4)	0,879 (6)	0,433 (8)	0 (2)
H(23)	0,227 (10)	1,047 (18)	0,485 (24)	17 (7)
H(24)	0,331 (8)	0,965 (13)	0,613 (17)	8 (4)
H(25)	0,358 (6)	0,760 (10)	0,686 (13)	5 (3)
H(26)	0,268 (7)	0,618 (12)	0,643 (15)	8 (4)

$$\dagger U_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

Tabelle 2. *Atomabstände (Å) und Winkel ($^\circ$)*

C(1)—N(1)	1,46 (1)	N(1)—C(1)—N(2)	110,1 (7)
C(1)—N(2)	1,47 (1)	C(1)—N(1)—C(12)	117,0 (8)
N(1)—C(12)	1,35 (1)	C(1)—N(1)—C(16)	120,4 (7)
N(1)—C(16)	1,34 (1)	C(12)—N(1)—C(16)	120,5 (8)
C(12)—C(13)	1,35 (2)	N(1)—C(12)—C(13)	121,7 (10)
C(13)—C(14)	1,40 (2)	C(12)—C(13)—C(14)	119,0 (11)
C(14)—C(15)	1,41 (2)	C(13)—C(14)—C(15)	118,6 (10)
C(15)—C(16)	1,36 (2)	C(14)—C(15)—C(16)	119,2 (10)
N(2)—C(22)	1,34 (1)	C(15)—C(16)—N(1)	121,0 (10)
N(2)—C(26)	1,37 (1)	C(1)—N(2)—C(22)	118,5 (7)
C(22)—C(23)	1,38 (2)	C(1)—N(2)—C(26)	120,0 (7)
C(23)—C(24)	1,37 (2)	C(22)—N(2)—C(26)	121,5 (8)
C(24)—C(25)	1,37 (2)	N(2)—C(22)—C(23)	119,7 (9)
C(25)—C(26)	1,35 (2)	C(22)—C(23)—C(24)	119,2 (10)
C—H	0,74—1,16	C(23)—C(24)—C(25)	120,4 (11)
		C(24)—C(25)—C(26)	119,6 (10)
		C(25)—C(26)—N(2)	119,6 (9)

Kontaktabstände

I(1)···N(2)	3,620 (7)
I(1)···C(1)	3,742 (9)
I(2)···N(1)	3,703 (7)
I(2)···C(1)	3,692 (9)
I(2)···C(14')	3,703 (11)

Alle anderen I···C-Kontaktabstände sind $> 3,80 \text{ Å}$

* Eine Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren und eine Liste der berechneten und beobachteten Strukturparameter sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42833: 16 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

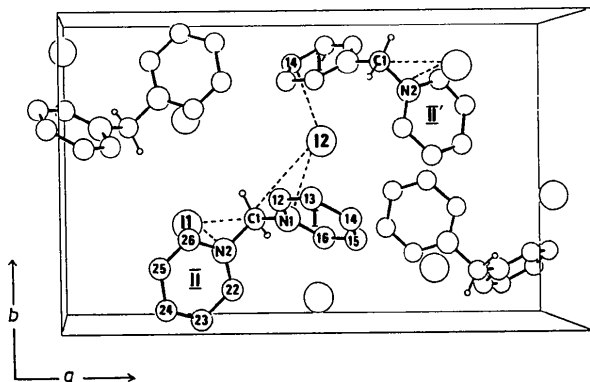


Fig. 1. Darstellung der Kristallstruktur von $[\text{py}_2\text{CH}_2]\text{I}_2$ in Blickrichtung $[001]$.

deren vorläufige Interpretation danken wir den Herren Prof. J. K. Dohrmann und Dr R. Leuschner, Institut für Physikalische Chemie der Freien Universität Berlin.

Literatur

- BRODY, O. V. & FUOSS, R. M. (1957). *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1530–1533.
 BURNHAM, C. W. (1966). *Am. Mineral.* **51**, 159–164.
 FREEMAN, G. R. & BUGG, CH. E. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 431–443.
 HARTL, H., BRÜDGAM, I. & MAHDJOUR-HASSAN-ABADI, F. (1985). *Z. Naturforsch. Teil B*, **40**, 1032–1039.
 HARTL, H. & MAHDJOUR-HASSAN-ABADI, F. (1985). In Vorbereitung.
International Tables for X-ray Crystallography (1968). Bd. III. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler D. Reidel, Dordrecht.)
 LALANCETTE, R. A., FUREY, W., CONSTANZO, P. R., HEMMES, P. R. & JORDAN, F. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2950–2953.
 MACFARLANE, A. J. & WILLIAMS, R. J. P. (1969). *J. Chem. Soc. A*, S. 1518–1520.
 OLIVER, J. E. & CRYSTAL, M. M. (1972). *J. Econ. Entomol.* **65**, 303–306.
 RUSSELL, J. H. & WALLWORK, S. C. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2473–2476.
 STEWART, M. J. (1976). *XRAY76*. Tech. Ber. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 868–870

Hydroxy-1 Tricyclo[10.6.0.0^{2,7}]octadécatriène-2,4,6 One-18 Ethylène-acétal

PAR A. COURTOIS ET F. BENABICHA

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, UA CNRS 809, Université de Nancy I, BP 239, 54506 Vandoeuvre CEDEX, France

ET B. GRÉGOIRE ET M. C. CARRÉ

Laboratoire de Chimie Organique I, UA CNRS 457, Université de Nancy I, BP 239, 54506 Vandoeuvre CEDEX, France

(Reçu le 10 octobre 1985, accepté le 27 janvier 1986)

Abstract. $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3$, $M_r = 316.4$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 11.558$ (2), $b = 11.839$ (1), $c = 14.453$ (2) Å, $\alpha = 65.73$ (1), $\beta = 84.59$ (2), $\gamma = 83.08$ (1)°, $V = 1787.6$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.18$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 5.36$ cm⁻¹, $F(000) = 688$, $T = 295$ K, $R = 0.060$ for 2951 observed reflections. Unlike the benzocyclobutenols previously studied the structure of the title compound possesses *trans* geometry at the saturated ring–butenic ring junction. However, the geometry of the benzocyclobutene part is identical to that of the other benzocyclobutenols. Hydrogen bonds between the alcohol functions and O atoms of the ethylene acetal rings link the two independent molecules to each other.

Introduction. Les dérivés des benzocyclobutènes constituent une famille importante de matériaux de départ

pour l'obtention de nombreux composés polycycliques. Parmi eux, les benzocyclobuténols schématisés ci-dessous (I) étudiés initialement dans un but de synthèse et de transformation chimique ont vu leur intérêt s'accroître car certains présentent des propriétés anti-convulsivantes (Trockle, Catau, Barberi, Jacque, Carré & Caubère, 1981) et d'autres constituent des précurseurs de nouveaux agents β_2 -bloquants sélectifs (Carré, Youlassani, Caubère, Saint-Aubin-Floch, Blanc & Advenier, 1984). Jusqu'à présent, les benzocyclobuténols obtenus par condensation arynique d'énolates de cétones cycliques (Caubère, 1978) ne comportaient qu'un cycle saturé à $n = 5, 6$ ou 7 chaînons (I). Par l'emploi d'énolates de cétones α -acétal, Grégoire, Carré & Caubère (1986) ont pu préparer des benzocyclobuténols (II) à cycle saturé plus grand (jusqu'à $n = 12$ chaînons).