

We thank the NSF for Grant CHE-8219039 to purchase the diffractometer and the Exxon Educational Foundation for financial support.

References

DUCHAMP, D. J. (1964). *CRYM* crystallographic computing system. Am. Crystallogr. Assoc. Meet., Bozeman, Montana. Paper B14, p. 29.

GIGUERE, P. A. & SCHOMAKER, V. (1943). *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 2025.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN78*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
 SCHAEFER, W. P., FOURKAS, J. T. & TIEMANN, B. G. (1985). *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2461–2463.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 1397–1399

Benzoylimino-2 Triméthyl-1,4,6 Dihydro-1,2 Pyridine

PAR N. RODIER ET M.-P. GILLO

Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

ET S. PIESARD ET G. LE BAUT

Laboratoire de Chimie thérapeutique, UFR de Pharmacie, 1 rue Gaston Veil, 44035 Nantes CEDEX, France

(Reçu le 30 août 1985, accepté le 22 avril 1986)

Abstract. $C_{15}H_{16}N_2O$, $M_r = 240.3$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 7.301$ (3), $b = 15.371$ (3), $c = 11.347$ (5) Å, $\beta = 95.90$ (4)°, $V = 1267$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.260$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 0.075$ mm⁻¹, $F(000) = 512$, $T = 294$ (1) K, $R = 0.042$ for 1098 independent reflections. Interatomic distances and bond angles agree with previously published values. The molecule is almost planar. A delocalized orbital along the amide group is conjugated with the π electrons of the pyridinyl ring. The structure can be regarded as constituted by columns of molecules parallel with the a axis.

Introduction. A la suite d'une étude par les méthodes spectrographiques classiques (IR, RMN de ¹H et de ¹³C, masse) (Bouhayat, 1981), le composé étudié ici a été considéré comme étant le *N*-méthyl *N*-(diméthyl-4,6 pyridinyl-2) benzamide. L'étude cristallographique a été entreprise dans le but de résoudre certaines difficultés d'interprétation des spectres de masse et de RMN du ¹³C et de vérifier la structure moléculaire déjà admise. Elle a eu aussi pour objectif d'expliquer, à partir de la géométrie de la molécule, pourquoi ce composé présente une activité antiinflammatoire beaucoup plus modeste que le benzamide secondaire dont il est issu.

Le produit utilisé a été préparé par quaternisation, à 373 K, du *N*-(diméthyl-4,6 pyridinyl-2) benzamide en présence d'iodure de méthyle dans l'acétonitrile, suivie du passage à l'anhydro-base en milieu hydrogéné-

carbonate de sodium. Des cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution dans l'éthanol.

Partie expérimentale. Cristal prismatique: 0,26 × 0,26 × 0,32 mm. Dimensions de la maille déterminées sur monocristal avec 25 réflexions telles que $5,29 \leq \theta \leq 12,17^\circ$. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. Balayage $\theta/2\theta$ d'amplitude $s(^\circ) = 0,80 + 0,35 \text{tg}\theta$. $0,037 \leq (\sin \theta)/\lambda \leq 0,550$ Å⁻¹, $0 \leq h \leq 8$, $0 \leq k \leq 16$, $-12 \leq l \leq 12$. Réflexions de contrôle: 040, 173 et 200. $\sigma(I)/I$ moyen (standards): 0,0023. 1750 réflexions indépendantes mesurées, 652 réflexions inobservées [$I \leq 2\sigma(I)$]. Pas de correction d'absorption. Méthodes directes: programme *MULTAN11/82* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982). Atomes d'hydrogène: série de Fourier des ($F_o - F_c$). Affinement basé sur les F . Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Paramètres affinés: x, y, z de tous les atomes et β_{ij} de C, N et O. $wR = 0,047$, $S = 1,56$, $w = 1/\sigma^2(F)$. $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,33$. $|\Delta\rho|_{\max} = 0,23$ (3) e Å⁻³. g (extinction secondaire) = $1,25 \times 10^{-6}$. Programmes de calcul du système *SDP* (B. A. Frenz & Associates Inc., 1982). Dessin de la molécule: programme *ORTEP* (Johnson, 1965).

Discussion. Les coordonnées atomiques relatives sont rassemblées dans le Tableau 1, les principales distances

interatomiques et angles des liaisons dans le Tableau 2.* La numérotation atomique utilisée est indiquée sur la Fig. 1.

Les cycles *A* et *B* (Fig. 1) sont plans. Les distances des atomes présents dans chacun d'eux au plan moyen correspondant [plan *P(A)* ou plan *P(B)*] sont du domaine des incertitudes. Les distances de N(7), C(15), C(16), C(17), ainsi que celle de C(14) au plan *P(A)* sont comprises entre 0,015 (3) et 0,033 (2) Å. C(8), C(13) et O(18) sont aussi relativement proches de *P(A)* puisque le plus éloigné d'entre eux, O(18), en est distant de 0,091 (2) Å. L'angle entre *P(A)* et *P(B)* est voisin de 9°.

Les distances C—C entre deux atomes voisins vont de 1,352 (4) à 1,405 (4) Å dans le cycle *A* [moyenne: 1,38 (1) Å] et de 1,368 (4) à 1,385 (4) Å dans le cycle *B* [moyenne: 1,378 (3) Å]. Les valeurs des angles endocycliques ayant leur sommet en C(2) ou en C(9) traduisent un léger allongement du cycle *A* dans la direction C(2)—C(5) et un allongement plus modeste du cycle *B* dans la direction C(9)—C(12).

Les longueurs des liaisons Csp^2-Csp^3 C(4)—C(17), C(6)—C(16) et C(8)—C(9) sont comprises entre 1,492 (4) et 1,504 (4) Å. On peut distinguer trois sortes de distances C—N. C(2)—N(7) [1,341 (3) Å] et C(8)—N(7) [1,346 (2) Å] sont comparables à leurs homologues dans la pyridine (1,3402 Å) (Bak, Hansen-Nygaard & Rastrup-Andersen, 1958). C(2)—N(1) [1,386 (3) Å] et C(6)—N(1) [1,369 (3) Å] sont un peu plus grandes que les précédentes en raison de la fixation d'un groupement méthyle sur N(1). Enfin, C(15)—N(1) [1,463 (4) Å] n'est pas significativement différente de la longueur citée par Pauling (1960) pour les liaisons 'simples' C—N (1,47 Å). Les longueurs des quatre premières permettent d'interpréter les déplacements observés pour les atomes de carbone correspondants dans le spectre de RMN du ^{13}C . C(8)—O(18) [1,237 (3) Å] est pratiquement identique à la même liaison du groupement *N*-formylamine de la *N*-formyl-L-méthionine (Chen & Parthasarathy, 1977) [1,242 (6) Å]. L'ensemble C(2)—N(7)—C(8)—O(18) est plan. Sur cet ensemble, les valeurs des distances interatomiques conduisent à admettre l'existence d'une orbitale délocalisée à laquelle participent les électrons π de C(8)—O(18) et au moins un électron de N(7). L'angle entre le plan moyen de C(2)—N(7)—C(8)—O(18) et celui du cycle *A* est de 2° environ, ce qui permet la conjugaison entre cette orbitale et les électrons π du noyau pyridine.

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres des atomes d'hydrogène, des distances des atomes aux plans moyens, des longueurs des liaisons C—H, des distances intermoléculaires et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 43013: 14 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 1. *Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température isotropes équivalents et écarts types*

$$B_{eq} = \frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}ab\cos\gamma + \beta_{13}accos\beta + \beta_{23}bccos\alpha).$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
N(1)	0,7977 (3)	-0,0108 (1)	0,6255 (2)	3,56 (5)
C(2)	0,7852 (3)	-0,0427 (2)	0,5107 (2)	3,41 (6)
C(3)	0,8402 (4)	-0,1294 (2)	0,4977 (2)	3,93 (6)
C(4)	0,9066 (4)	-0,1795 (2)	0,5918 (2)	4,23 (7)
C(5)	0,9172 (4)	-0,1429 (2)	0,7049 (2)	4,24 (6)
C(6)	0,8626 (4)	-0,0601 (2)	0,7212 (2)	3,95 (6)
N(7)	0,7219 (3)	0,0149 (1)	0,4275 (2)	3,74 (5)
C(8)	0,7057 (4)	-0,0041 (2)	0,3110 (2)	3,89 (6)
C(9)	0,6383 (3)	0,0715 (2)	0,2341 (2)	3,62 (6)
C(10)	0,6333 (4)	0,0642 (2)	0,1124 (2)	4,64 (7)
C(11)	0,5732 (5)	0,1325 (2)	0,0397 (3)	5,45 (8)
C(12)	0,5164 (4)	0,2085 (2)	0,0871 (3)	5,49 (8)
C(13)	0,5179 (4)	0,2165 (2)	0,2077 (3)	5,25 (8)
C(14)	0,5793 (4)	0,1482 (2)	0,2810 (2)	4,51 (7)
C(15)	0,7417 (4)	0,0795 (2)	0,6420 (3)	5,14 (7)
C(16)	0,8709 (4)	-0,0205 (2)	0,8423 (2)	5,19 (8)
C(17)	0,9645 (5)	-0,2715 (2)	0,5757 (3)	6,48 (9)
O(18)	0,7403 (3)	-0,0734 (1)	0,2626 (2)	6,23 (6)

Tableau 2. *Distances interatomiques (Å), angles des liaisons (°) et écarts types*

N(1)—C(2)	1,386 (3)	N(7)—C(8)	1,346 (3)
N(1)—C(6)	1,369 (3)	C(8)—C(9)	1,504 (4)
N(1)—C(15)	1,463 (4)	C(8)—O(18)	1,237 (3)
C(2)—C(3)	1,405 (4)	C(9)—C(10)	1,382 (4)
C(2)—N(7)	1,341 (3)	C(9)—C(14)	1,381 (4)
C(3)—C(4)	1,364 (4)	C(10)—C(11)	1,378 (4)
C(4)—C(5)	1,396 (4)	C(11)—C(12)	1,368 (4)
C(4)—C(17)	1,492 (4)	C(12)—C(13)	1,372 (4)
C(5)—C(6)	1,352 (4)	C(13)—C(14)	1,385 (4)
C(6)—C(16)	1,499 (4)		
C(2)—N(1)—C(6)	122,2 (2)	C(5)—C(6)—C(16)	121,6 (2)
C(2)—N(1)—C(15)	117,6 (2)	C(2)—N(7)—C(8)	122,6 (2)
C(6)—N(1)—C(15)	120,2 (2)	N(7)—C(8)—C(9)	113,1 (2)
N(1)—C(2)—C(3)	116,3 (2)	N(7)—C(8)—O(18)	128,4 (2)
N(1)—C(2)—N(7)	114,4 (2)	C(9)—C(8)—O(18)	118,5 (2)
C(3)—C(2)—N(7)	129,3 (2)	C(8)—C(9)—C(10)	119,4 (2)
C(2)—C(3)—C(4)	122,4 (2)	C(8)—C(9)—C(14)	122,2 (2)
C(3)—C(4)—C(5)	118,3 (3)	C(10)—C(9)—C(14)	118,5 (3)
C(3)—C(4)—C(17)	121,4 (3)	C(9)—C(10)—C(11)	120,7 (3)
C(5)—C(4)—C(17)	120,3 (3)	C(10)—C(11)—C(12)	120,4 (3)
C(4)—C(5)—C(6)	121,0 (3)	C(11)—C(12)—C(13)	119,8 (3)
N(1)—C(6)—C(5)	119,8 (2)	C(12)—C(13)—C(14)	119,9 (3)
N(1)—C(6)—C(16)	118,7 (2)	C(9)—C(14)—C(13)	120,7 (3)

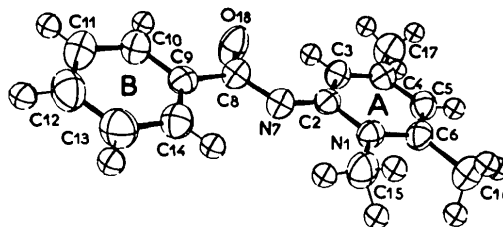


Fig. 1. Vue de la molécule en perspective et numérotation des atomes.

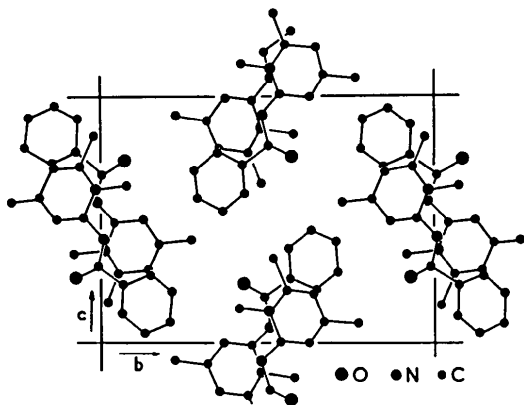


Fig. 2. Représentation de la structure vue parallèlement à l'axe a .

La Fig. 2 montre que la structure peut être considérée comme formée de colonnes de molécules édifiées le long de droites parallèles à l'axe a et passant par les points de coordonnées $(00\frac{1}{2})$ et $(0\frac{1}{2}0)$. Dans une même colonne, deux molécules voisines se correspondent par un centre de symétrie.

Si l'on admet pour rayons de van der Waals de l'atome de carbone les valeurs suivantes (Bondi, 1964): $r(\text{C aromatique}) = 1,77 \text{ \AA}$ et $r(\text{C aliphatique}) = 1,70 \text{ \AA}$,

on observe que les distances intermoléculaires $\text{C}(3)-\text{C}(12^i)$, $\text{C}(5)-\text{C}(13^{ii})$, $\text{C}(5)-\text{C}(14^{ii})$, $\text{C}(6)-\text{C}(14^{ii})$, $\text{C}(8)-\text{C}(15^{iii})$ et $\text{C}(10)-\text{C}(10^{iii})$ diffèrent au plus de $0,12 \text{ \AA}$ de la somme des rayons de van der Waals de deux atomes concernés [(i) $1-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (ii) $1-x, -y, 1-z$; (iii) $1-x, -y, -z$].

Références

- B. A. FRENZ & ASSOCIATES INC. (1982). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas, et Enraf-Nonius, Delft.
- BAK, B., HANSEN-NYGAARD, L. & RASTRUP-ANDERSEN, J. (1958). *J. Mol. Spectrosc.* **2**, 361–368.
- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* pp. 441–451.
- BOUHAYAT, S. (1981). Thèse de Doctorat de troisième cycle en Pharmacochimie, Univ. de Nantes.
- CHEN, C. & PARTHASARATHY, R. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3332–3336.
- 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.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3^e édition, p. 229. Ithaca: Cornell Univ. Press.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 1399–1402

The Electrochemical Synthesis and Structure Determination of 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-1,1'-biphenylidene-4,4'-quinone

BY MASOOD A. KHAN, AKHTAR OSMAN AND DENNIS G. TUCK

Department of Chemistry, University of Windsor, Windsor, Ontario, Canada N9B 3P4

(Received 21 January 1986; accepted 16 April 1986)

Abstract. The title compound was obtained during unsuccessful attempts to synthesize $M(\text{OR})_2$ compounds by the anodic oxidation of M ($=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) in non-aqueous solutions of ROH ($=2,6$ -di-*tert*-butylphenol). $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_2$, $M_r = 408.6$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 6.092$ (2), $b = 10.522$ (4), $c = 10.411$ (3) Å , $\alpha = 81.51$ (3), $\beta = 81.68$ (2), $\gamma = 75.96$ (3) $^\circ$, $V = 636.2$ (4) Å^3 , $Z = 1$, $D_x = 1.066 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069 \text{ Å}$, $\mu = 0.34 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 224$, $T = 295 \text{ K}$, final $R = 0.039$ for 1131 unique observed reflections. The molecules are planar and centrosymmetric with no short intermolecular contacts. The lengthening of the $\text{C}(4)=\text{C}(4')$ bond, and the shortening of the bonds from these atoms to the adjacent ring atoms, suggests partial delocalization over this system. This is supported by the

bond angles at these atoms. A possible mode of formation of the product is discussed.

Introduction. Recent papers from this laboratory have described the direct electrochemical synthesis of inorganic and organometallic derivatives by the anodic oxidation of a metal in a non-aqueous cell containing the appropriate ligand or ligand precursor. Examples relevant to the present work include the preparation of derivatives of β -ketoenolates (Habeeb, Tuck & Walters, 1978; Kumar & Tuck, 1982; Bustos, Green, Khan & Tuck, 1983) and thiolates (Said & Tuck, 1982; Hencher, Khan, Said, Sieler & Tuck, 1982), where ML_n complexes are formed by electrolysis in solutions of the parent acid HL . Metal alkoxides and aryl oxides are