

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters, H-atom coordinates and complete geometry have been deposited with the IUCr (Reference: AB1249). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

## References

- Gibbons, C. S. & Trotter, J. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 2058–2062.  
 Johnson, C. K. (1976). *ORTEP*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.  
 Peeran, M., Wilt, J. W., Subramanian, R. & Crumrine, D. S. (1989). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 1906–1907.  
 Peeran, M., Wilt, J. W., Subramanian, R. & Crumrine, D. S. (1993). *J. Org. Chem.* **58**, 202–210.  
 Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. of Cambridge, England.  
 Sheldrick, G. M. (1990). *SHELXS86. Acta Cryst.* **A46**, 467–473.  
 Wilt, J. W. & Sullivan, D. R. (1975). *J. Org. Chem.* **40**, 1036–1040.  
 Wilt, J. W. & Tufano, M. D. (1985). *J. Org. Chem.* **50**, 2600–2601.

*Acta Cryst.* (1995). **C51**, 954–956

## Bromure de Benzododécinium Monohydraté

NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 5 rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

JÉRÔME DUGUÉ\* ET RENÉ CÉOLIN

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Université René Descartes, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

GENEVÈVE BAZIARD-MOUYSSET, JEAN-LUC STIGLIANI ET MARC PAYARD

Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, Faculté de Pharmacie, 35 chemin des Maraîchers, 31400 Toulouse, France

(Reçu le 8 août 1994, accepté le 12 décembre 1994)

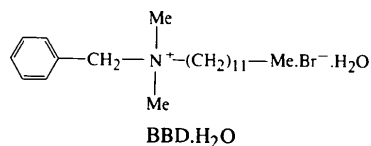
## Abstract

The monohydrate of benzylododecyldimethylammonium bromide, C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>N<sup>+</sup>.Br<sup>-</sup>.H<sub>2</sub>O, which has preservative properties, has been synthesized and its structure determined from single-crystal X-ray diffraction data. The aromatic ring plane and the C7—N8—C10 plane are orthogonal. Bond lengths and angles are in agreement

with published values for similar compounds. The water molecule is linked to one of the methyl groups by a short van der Waals interaction.

## Commentaire

Les ammoniums quaternaires sont souvent utilisés comme conservateurs dans l'industrie pharmaceutique. Cependant, lorsqu'ils se présentent sous forme solide, certains sont des mélanges, d'autres des composés plus ou moins hydratés, voire hygroscopiques (le chlorure de benzalkonium ou le cétrimide, par exemple). Ainsi le bromure de benzylododécylidiméthylammonium ou bromure de benzododécinium (BBD) commercial, certes de composition chimique définie, est un solide hygroscopique, souvent aggloméré et pâteux, contenant environ 3% d'eau et pouvant s'hydrater. Afin d'obtenir un produit non hygroscopique, nous avons introduit lors de la synthèse de BBD une molécule d'eau afin d'accéder directement au monohydrate, qui par analogie avec le cétypyridinium serait non hygroscopique. Effectivement, le nouveau procédé de synthèse (Stigliani *et al.*, 1993) permet d'obtenir de manière quantitative (rendement > 92%) une poudre blanche, non hygroscopique, stable avec une grande pureté (>99,5%). Le but de l'étude cristallographique est de préciser la géométrie de la molécule et de confirmer son degré d'hydratation.



Le cycle benzénique (Fig. 1) est plan. La valeur du paramètre  $\chi^2$  relative à son plan moyen  $P(A)$  est égale à 6. C7 est dans ce plan dont N8 est éloigné de 1,417 (9) Å. Les angles de torsion C1—C7—N8—C9 et C1—C7—N8—C11 valent respectivement 61 (1) et -58 (1)°. Le plan défini par C7—N8—C10 [plan  $P(B)$ ] et celui du cycle benzénique sont orthogonaux, l'angle dièdre  $P(A)P(B)$  ayant une valeur de 90,7 (6)°.

Dans la chaîne dodécylammonium les longueurs des liaisons C—N, celles des liaisons C—C et les angles C—C—C ont des valeurs moyennes respectives-

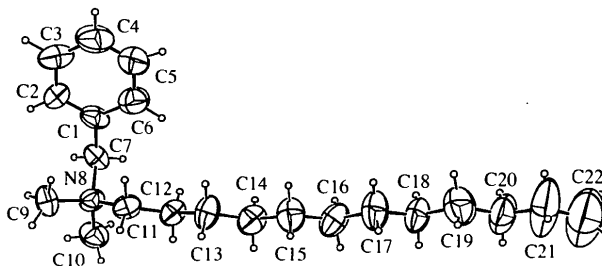


Fig. 1. Dessin de la molécule indiquant le numéro des atomes. Les ellipsoïdes de vibration des atomes ont une probabilité de 50%.

ment égales à 1,53, 1,49 Å et 115° qui sont comparables à celles rencontrées dans le bromure de *n*-dodécylammonium (Lundén, 1974).

Entre la molécule d'eau et l'un des groupes méthyle de la molécule de BBD s'établit une interaction de van der Waals C10...O<sup>i</sup> [code de symétrie: (i)  $-x, 1-y, 1-z$ ], entre deux atomes distants seulement de 3,35 (2) Å.

## Partie expérimentale

### Données cristallines

C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>N<sup>+</sup>.Br<sup>-</sup>.H<sub>2</sub>O

*M<sub>r</sub>* = 402,5

Triclinique

*P* $\bar{1}$

*a* = 8,261 (4) Å

*b* = 8,847 (4) Å

*c* = 17,807 (7) Å

$\alpha$  = 95,19 (3)°

$\beta$  = 95,14 (3)°

$\gamma$  = 113,90 (4)°

*V* = 1174 (2) Å<sup>3</sup>

*Z* = 2

*D<sub>x</sub>* = 1,139 Mg m<sup>-3</sup>

Mo *K*α radiation

$\lambda$  = 0,71073 Å

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

$\theta$  = 5,65–12,55°

$\mu$  = 1,74 mm<sup>-1</sup>

*T* = 292 K

Parallélépipède

0,33 × 0,18 × 0,15 mm

Incolore

Source du cristal:

évaporation d'une solution dans l'éthanol

### Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius  
CAD-4

Balayage  $\theta/2\theta$

Correction d'absorption:

affiné de  $\Delta F$  (DIFABS;

Walker & Stuart, 1983)

2176 réflexions mesurées

2176 réflexions

indépendantes

1118 réflexions observées  
[*I* > 2σ(*I*)]

$\theta_{\max}$  = 20°

*h* = -7 → 7

*k* = 0 → 8

*l* = -16 → 16

3 réflexions de référence

fréquence: 120 min

variation d'intensité:

-8,5%

### Affinement

Affinement basé sur les *F*

*R* = 0,068

*wR* = 0,056

*S* = 1,67

1118 réflexions

217 paramètres

Les paramètres des atomes

d'hydrogène en position

théorique

$w = 1/(\{F^2 + 2F\sigma(F)\}^{1/2} - F)^2 + 1)$

( $\Delta/\sigma$ )<sub>max</sub> = 0,09

$\Delta\rho_{\max}$  = 0,42 (7) e Å<sup>-3</sup>

$\Delta\rho_{\min}$  = -0,40 (7) e Å<sup>-3</sup>

Pas de correction

d'extinction

Facteurs de diffusion des

*International Tables for*

*X-ray Crystallography*

(1974, Tome IV)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å<sup>2</sup>)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B<sub>eq</sub></i>
Br	0,5830 (2)	0,3225 (2)	0,8894 (1)	7,62 (5)
C1	0,394 (2)	0,781 (1)	0,8236 (7)	5,9 (4)
C2	0,431 (2)	0,644 (1)	0,8172 (8)	7,4 (4)
C3	0,464 (2)	0,587 (2)	0,7496 (8)	7,9 (5)
C4	0,450 (2)	0,657 (2)	0,6833 (8)	8,7 (5)
C5	0,416 (2)	0,796 (2)	0,6897 (9)	9,0 (5)
C6	0,386 (2)	0,859 (1)	0,7591 (8)	7,7 (5)

$$B_{eq} = (4/3)\sum_i\sum_j\beta_{ij}a_i \cdot a_j$$

C7	0,359 (1)	0,849 (1)	0,8968 (7)	5,5 (4)
N8	0,162 (1)	0,777 (1)	0,9116 (5)	5,2 (3)
C9	0,099 (2)	0,589 (1)	0,9129 (7)	6,4 (4)
C10	0,153 (2)	0,860 (1)	0,9885 (7)	6,8 (5)
C11	0,040 (1)	0,802 (1)	0,8504 (7)	5,4 (4)
C12	0,065 (1)	0,983 (1)	0,8467 (7)	5,4 (4)
C13	-0,043 (2)	0,994 (1)	0,7764 (8)	7,0 (4)
C14	-0,024 (2)	1,171 (1)	0,7738 (7)	7,1 (4)
C15	-0,112 (2)	1,195 (1)	0,7000 (8)	7,9 (5)
C16	-0,086 (2)	1,372 (1)	0,6952 (8)	7,9 (5)
C17	-0,159 (2)	1,401 (2)	0,6191 (8)	9,5 (5)
C18	-0,135 (2)	1,574 (1)	0,6131 (8)	8,1 (5)
C19	-0,210 (2)	1,599 (2)	0,5368 (9)	10,3 (6)
C20	-0,204 (2)	1,767 (2)	0,529 (1)	10,9 (6)
C21	-0,292 (3)	1,781 (2)	0,455 (1)	17,9 (8)
C22	-0,306 (3)	1,923 (3)	0,445 (2)	22 (1)
O	0,289 (1)	0,310 (1)	0,0049 (6)	10,0 (4)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

C1—C2	1,37 (2)	C11—C12	1,53 (2)
C1—C6	1,40 (2)	C12—C13	1,51 (2)
C1—C7	1,49 (2)	C13—C14	1,52 (2)
C2—C3	1,36 (2)	C14—C15	1,52 (2)
C3—C4	1,40 (2)	C15—C16	1,50 (2)
C4—C5	1,36 (2)	C16—C17	1,52 (2)
C5—C6	1,39 (2)	C17—C18	1,47 (2)
C7—N8	1,55 (1)	C18—C19	1,52 (2)
N8—C9	1,54 (1)	C19—C20	1,49 (2)
N8—C10	1,52 (2)	C20—C21	1,48 (3)
N8—C11	1,51 (2)	C21—C22	1,34 (3)
C2—C1—C6	119 (1)	C9—N8—C11	107,9 (8)
C2—C1—C7	122 (1)	C10—N8—C11	109,9 (9)
C6—C1—C7	119 (1)	N8—C11—C12	116,0 (8)
C1—C2—C3	120 (1)	C11—C12—C13	110,7 (8)
C2—C3—C4	122 (1)	C12—C13—C14	111,0 (9)
C3—C4—C5	118 (1)	C13—C14—C15	114 (1)
C4—C5—C6	121 (1)	C14—C15—C16	114 (1)
C1—C6—C5	120 (1)	C15—C16—C17	115 (1)
C1—C7—N8	116,0 (7)	C16—C17—C18	116 (1)
C7—N8—C9	108 (1)	C17—C18—C19	115 (1)
C7—N8—C10	108,6 (8)	C18—C19—C20	118 (1)
C7—N8—C11	112,7 (9)	C19—C20—C21	115 (1)
C9—N8—C10	109,5 (8)	C20—C21—C22	119 (2)

Les calculs ont été effectués avec les programmes du système SDP (B. A. Frenz & Associates Inc., 1982). Les facteurs de structure ont subi une correction de décroissance linéaire en fonction du temps. La résolution de la structure a été réalisée avec le programme MULTAN11/82 (Main *et al.*, 1982) et le dessin de la molécule avec le programme ORTEPII (Johnson, 1976).

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des plans moyens et des angles de torsion ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: PA1146). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

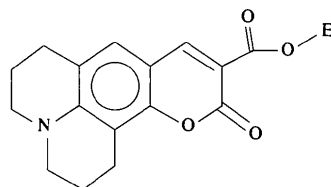
## Références

- B. A. Frenz & Associates Inc. (1982). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas, EU.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Lundén, B.-M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1756–1760.
- 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*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.

Stigliani, J.-L., Payard, A., Baziard-Mouysset, G., Levy, G., Quint, M.-P., Blazonnet, B., Sliwa, J. & Vassalo, J.-L. (1993). Dans *Communication aux Troisièmes Rencontres de la Société de la Méditerranée Latine*, Toulouse, France.

Walker, N. & Stuart, D. (1983). *Acta Cryst.* A39, 158–166.

features of the fused piperidine ring system. A displacement ellipsoid plot of the molecule with atomic numbering scheme is given in Fig. 1.



(I)

*Acta Cryst.* (1995). C51, 956–958

## Coumarin 314

BOON-CHUAN YIP, HOONG-KUN FUN AND K. SIVAKUMAR†

*School of Physics, Universiti Sains Malaysia, 11800 USM, Penang, Malaysia*

ZHONG-YUAN ZHOU

*Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Chengdu, Sichuan 610041, People's Republic of China*

OMAR BIN SHAWKATALY

*Chemical Sciences Programme, Centre for Off-Campus Studies, Universiti Sains Malaysia, 11800 USM, Penang, Malaysia*

SIANG-GUAN TEOH

*School of Chemical Sciences, Universiti Sains Malaysia, 11800 USM, Penang, Malaysia*

(Received 15 September 1994; accepted 14 November 1994)

### Abstract

Coumarin 314, ethyl 2,3,6,7-tetrahydro-11-oxo-1*H*,5*H*,-11*H*-[1]benzopyrano[6,7,8-*ij*]quinolizine-10-carboxylate, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>, crystallizes in a monoclinic crystal system. One of the piperidine rings is in a sofa conformation while the other adopts a conformation between a half chair and a sofa. The coumarin moiety is planar; the molecules are stacked in layers parallel to (20 $\bar{2}$ ). The crystal packing is governed by van der Waals forces.

### Comment

The title compound, (I), is a rigidized aminocoumarin derivative and is used as a laser dye. Its photophysical properties have been studied extensively by Sahyun & Sharma (1992), and Reynolds & Drexhage (1975). The crystal structure determination of this compound was performed in order to examine the conformational

Bond lengths and angles in the coumarin ring system of the title structure display normal values and are in agreement with those observed in coumarin 480, which is also a rigidized coumarin molecule with a methyl group at C4 (Chinnakali, Sivakumar & Natarajan, 1990). Another analogue, coumarin 337, with a cyano (C≡N) group at C3 (Chinnakali, Selladurai, Sivakumar, Subramanian & Natarjan, 1990) shows disorder in the quinolizine ring system; therefore, the structural features of the present molecule are compared with coumarin 480. The coumarin ring system is planar with a maximum deviation of 0.022 (2) Å for C3. All these coumarin compounds are used in laser-dye studies.

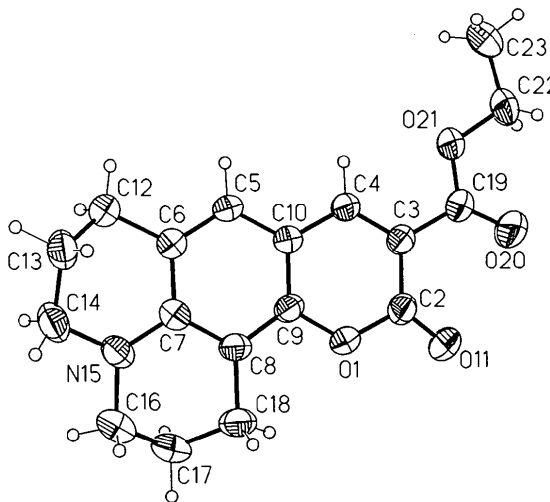


Fig. 1. Structure of coumarin 314 with the atomic numbering scheme showing 50% probability displacement ellipsoids.

The significant feature in these rigidized coumarins is the single bond C—C distances and endocyclic valence angles in the piperidine ring system. In general the C<sub>sp<sup>3</sup></sub>—C<sub>sp<sup>3</sup></sub> bond lengths are less than the ideal values. In our case, the C—C bond lengths range from 1.500 (3) to 1.522 (3) Å with an average value of 1.510 Å, whereas coumarin 480 shows much shorter values, C13—C14 is the shortest [1.451 (11) Å], the maximum is C6—C12 [1.508 (7) Å] and the average value is 1.487 Å.

† On leave from: Department of Physics, Anna University, Madras 600 025, India.