

Acta Cryst. (1995). C51, 1896–1898

12-Imino-12*H*-benzimidazo[2,1-*b*]-[1,3]benzothiazine-7,7,8,8-Tétracyano-*p*-quinodiméthane, IBB-TCNQ

BERNARD VIOSSAT

Laboratoire de Chimie Générale, UFR de Médecine et de Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes, BP199 86005 Poitiers CEDEX, France

ALAIN TOMAS

Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris V, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

NGUYEN-HUY DUNG

Laboratoire de Chimie Physique, Minérale et Bioinorganique, Faculté de Pharmacie, Université de Paris XI, rue J. B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France

YVETTE METTEY ET JEAN-MARIE VIERFOND

Laboratoire de Chimie Organique, UFR de Médecine et de Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes, BP199 86005 Poitiers CEDEX, France

(Reçu le 12 décembre 1994, accepté le 17 février 1995)

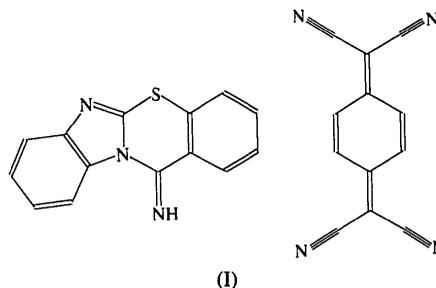
Abstract

The structure of the title compound, C₁₄H₉N₃S.C₁₂H₄N₄, is composed of stacks of alternating TCNQ [2,2'-(2,5-cyclohexadiene-1,4-diylidene)bispropanedinitrile] and IBB (12-imino-12*H*-benzimidazo[2,1-*b*][1,3]benzothiazine) molecules. The quinonic ring of the TCNQ molecule packs in a quasi-planar boat conformation. The dihedral angle between the mean planes of the TCNQ and IBB molecules is 9.5 (1)°. As expected from the bond lengths of the TCNQ molecule, the estimated charge transfer is about 0.14 electrons. All bond lengths and bond angles are normal. The IBB molecules are linked by N—H···N hydrogen bonds.

Commentaire

De nombreux composés moléculaires du 7,7,8,8-tétracyanoquinodiméthane (TCNQ), un puissant accepteur d'électrons, ont été synthétisés avec différentes molécules hétérocycliques azotées faiblement donneurs d'électrons. Ainsi, les structures de composés formés à partir du carbazole ou de ses dérivés ont pu être établies (Kobayashi, 1973; Nguyen-Huy Dung, Viossat, Lancelot & Robba, 1986; Viossat, Nguyen-Huy Dung & Daran, 1988). La synthèse et l'étude radiocristallographique

du 12-imino-12*H*-benzimidazo[2,1-*b*][1,3]benzothiazine (en abrégé IBB) effectuées au laboratoire (Rodier, Mettey & Vierfond, 1991) nous a incités à réaliser la synthèse et à entreprendre l'étude structurale d'un complexe susceptible de se former entre TCNQ et IBB, (I), dans le but de mettre en évidence un éventuel transfert de charge et par conséquence des propriétés conductrices nouvelles de ce composé: propriétés dépendant en partie du mode d'empilement des molécules donneurs (*D*) et accepteurs (*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 lesquelles les molécules forment des colonnes distinctes.



Après dissolution de IBB et 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 en forme de plaquette sont recueillis. L'unité asymétrique comprend une molécule de IBB [cycles benzéniques (*A*) et (*D*), 1,3-thiazine (*B*) et imidazole (*C*); atomes numérotés de 1 à 13] et une molécule de TCNQ (de 21 à 36).

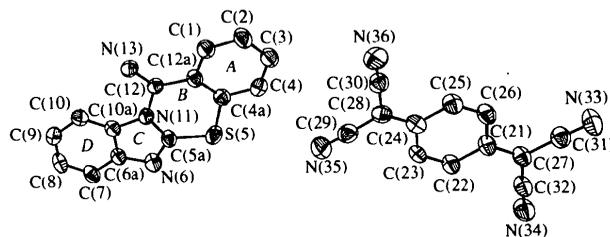


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule complexe et numérotation des atomes; les ellipsoïdes de déplacement représentent 50% de probabilité.

Dans la molécule de IBB le plan moyen *P*(*A*) est calculé avec tous les atomes constituant le cycle *A*. Il en est de même respectivement pour les plans moyens *P*(*B*), *P*(*C*), *P*(*D*), et *P*(*ABCD*). Les conformations respectives des cycles *A*, *B*, *C* et *D* peuvent être comparées à celles décrites dans IBB non complexé (Rodier *et al.*, 1991). Dans cette dernière molécule, les trois cycles *A*, *C* et *D* sont plans; en revanche, la planéité de l'hétérocycle *B* n'est qu'approximative:

les distances à $P(B)$ des atomes du cycle B atteignent 0,050 (2) Å. Dans le composé cité en titre, les cycles B et D sont quasi plans mais A et C sont déformés: en particulier $C(5a)$ est situé à 0,100 (3) Å de $P(C)$. Par ailleurs, les atomes des quatre cycles s'écartent d'une distance maximale de 0,769 (5) Å du plan moyen correspondant $P(ABCD)$ pour une valeur de 0,148 (2) Å seulement dans la molécule non complexée. Quant aux distances et angles, les écarts maximums entre les valeurs homologues sont respectivement égaux à 0,017 Å [$C(12)-C(12a)$] et 1,4° [$C(3)-C(4)-C(4a)$].

Les distances et angles de liaisons dans la molécule de TCNQ sont tout à fait comparables à ceux observés dans le complexe du TCNQ avec la dihydro-5,6-pyrimidino[5,4-*c*]carbazole (DPC) (Nguyen-Huy Dung *et al.*, 1986). La conformation du noyau quinonique, bien que très proche de la planéité ($\chi^2 = 12,3$) s'apparente au type chaise dans le complexe TCNQ-DPC tandis qu'il est du type bateau dans le complexe TCNQ-IBB. D'autre part, les atomes d'azote des quatre groupements CN terminaux sont situés du même côté et proches du plan moyen avec une déviation comprise entre 0,05 (1) et 0,103 (8) Å.

L'angle dièdre entre les plans du TCNQ et $P(ABCD)$ vaut 9,5 (1)°. L'importance de la charge portée par le TCNQ a été évaluée par la méthode de Kistenmacher, Emge, Bloch & Cowan (1982) à partir du rapport $c/(b+d)$ des longueurs de liaisons caractéristiques du TCNQ. Par comparaison avec les valeurs du TCNQ libre (Long, Sparks & Trueblood, 1965) et dans l'anion TCNQ⁻ (Hoekstra, Spoelder & Vos, 1972), le transfert de charge dans le complexe étudié est voisin de 0,14 électron.

La vue stéréoscopique montre que le complexe à transfert de charge est formé d'empilement alterné de molécules du type $ADADAD$.

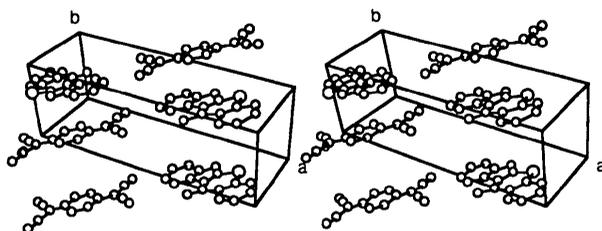


Fig. 2. Vue stéréoscopique du contenu de la maille.

La cohésion cristalline est assurée par la liaison hydrogène $N(13)-H(N13) \cdots N(6^1)$ [3,174 (5) Å; 151 (3)°] [code de symétrie: (i) $x, y, 1+z$]. Il existe par ailleurs de nombreux contacts de van der Waals dont le plus court vaut 3,248 (5) Å.

Partie expérimentale

Données cristallines

$C_{14}H_9N_3S.C_{12}H_4N_4$
 $M_r = 455,49$

Mo $K\alpha$ radiation
 $\lambda = 0,71069$ Å

Triclinique

$P\bar{1}$

$a = 19,950$ (9) Å

$b = 7,048$ (3) Å

$c = 7,650$ (2) Å

$\alpha = 81,26$ (3)°

$\beta = 86,34$ (3)°

$\gamma = 88,78$ (4)°

$V = 1061,1$ (1) Å³

$Z = 2$

$D_x = 1,42$ Mg m⁻³

$D_m = 1,41$ Mg m⁻³

D_m mesurée par flottaison

Paramètres de la maille à

l'aide de 27 réflexions

$\theta = 4,09-18,11^\circ$

$\mu = 0,175$ mm⁻¹

$T = 300$ K

Plaquette

$0,375 \times 0,225 \times 0,100$ mm

Noire

Collection des données

Diffraction Siemans P3

Balayage $\theta/2\theta$

Pas de correction

d'absorption

4068 réflexions mesurées

4068 réflexions

indépendantes

2026 réflexions observées

[$I > 4\sigma(I)$]

$\theta_{\max} = 25^\circ$

$h = -24 \rightarrow 24$

$k = -9 \rightarrow 9$

$l = 0 \rightarrow 10$

3 réflexions de référence

mesurées toutes les 50

réflexions

variation d'intensité: 2%

Affinement

Affinement à partir des F

$R = 0,042$

$wR = 0,044$

$S = 0,82$

2026 réflexions

347 paramètres

Seulement les valeurs $x, y,$

z des atomes d'hydrogène

affinées

$w = 1/\sigma^2(F)$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,001$

$\Delta\rho_{\max} = 0,203$ e Å⁻³

$\Delta\rho_{\min} = -0,169$ e Å⁻³

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 (Å²)

	$U_{eq} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$			
	x	y	z	U_{eq}
C(1)	0,8949 (2)	0,1376 (7)	1,2274 (6)	0,050 (5)
C(2)	0,9588 (2)	0,2038 (8)	1,2382 (6)	0,057 (5)
C(3)	0,9993 (2)	0,2558 (7)	1,0874 (6)	0,055 (5)
C(4)	0,9767 (2)	0,2382 (7)	0,9244 (6)	0,048 (5)
C(4a)	0,9119 (2)	0,1694 (6)	0,9145 (5)	0,041 (4)
S(5)	0,8909 (1)	0,1474 (2)	0,6993 (2)	0,056 (1)
C(5a)	0,8097 (2)	0,0640 (6)	0,7357 (5)	0,040 (4)
N(6)	0,7751 (2)	0,0336 (5)	0,6026 (5)	0,047 (4)
C(6a)	0,7125 (2)	-0,0250 (6)	0,6824 (5)	0,040 (4)
C(7)	0,6560 (2)	-0,0721 (7)	0,6014 (6)	0,048 (4)
C(8)	0,5990 (2)	-0,1239 (7)	0,7090 (7)	0,053 (5)
C(9)	0,5988 (2)	-0,1305 (7)	0,8916 (7)	0,055 (5)
C(10)	0,6546 (2)	-0,0842 (7)	0,9744 (6)	0,050 (5)
C(10a)	0,7109 (2)	-0,0283 (6)	0,8652 (5)	0,039 (4)
N(11)	0,7756 (2)	0,0305 (5)	0,8986 (4)	0,037 (3)
C(12)	0,7983 (2)	0,0575 (6)	1,0645 (5)	0,038 (4)
C(12a)	0,8691 (2)	0,1208 (6)	1,0651 (5)	0,040 (4)
N(13)	0,7566 (2)	0,0265 (6)	1,1946 (5)	0,057 (4)
C(21)	1,3628 (2)	0,5978 (6)	0,3185 (6)	0,043 (4)
C(22)	1,3034 (2)	0,5465 (7)	0,2378 (6)	0,044 (4)
C(23)	1,2470 (2)	0,4918 (6)	0,3376 (6)	0,043 (4)
C(24)	1,2440 (2)	0,4845 (6)	0,5268 (6)	0,045 (4)
C(25)	1,3033 (2)	0,5390 (7)	0,6052 (6)	0,048 (5)
C(26)	1,3591 (2)	0,5921 (7)	0,5078 (6)	0,049 (5)
C(27)	1,4209 (2)	0,6461 (6)	0,2176 (6)	0,045 (4)

C(28)	1,1869 (2)	0,4254 (6)	0,6283 (6)	0,048 (5)
C(29)	1,1277 (3)	0,3685 (7)	0,5524 (6)	0,055 (5)
C(30)	1,1824 (2)	0,4174 (7)	0,8177 (7)	0,053 (5)
C(31)	1,4803 (2)	0,7001 (7)	0,2945 (6)	0,054 (5)
C(32)	1,4264 (2)	0,6496 (7)	0,0299 (7)	0,053 (5)
N(33)	1,5279 (2)	0,7431 (7)	0,3516 (6)	0,075 (5)
N(34)	1,4312 (2)	0,6501 (7)	-0,1192 (6)	0,071 (5)
N(35)	1,0802 (2)	0,3244 (7)	0,4949 (6)	0,084 (6)
N(36)	1,1784 (2)	0,4096 (6)	0,9668 (6)	0,069 (5)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

S(5)—C(4a)	1,754 (4)	S(5)—C(5a)	1,726 (4)
C(1)—C(2)	1,378 (6)	C(12)—N(13)	1,252 (5)
C(1)—C(12a)	1,395 (6)	C(21)—C(22)	1,447 (6)
C(2)—C(3)	1,374 (7)	C(21)—C(26)	1,440 (6)
C(3)—C(4)	1,376 (7)	C(21)—C(27)	1,373 (6)
C(4)—C(4a)	1,401 (6)	C(22)—C(23)	1,348 (6)
C(4a)—C(12a)	1,394 (6)	C(23)—C(24)	1,438 (6)
C(5a)—N(6)	1,310 (5)	C(24)—C(25)	1,445 (6)
C(5a)—N(11)	1,372 (5)	C(24)—C(28)	1,374 (6)
N(6)—C(6a)	1,398 (5)	C(25)—C(26)	1,328 (6)
C(6a)—C(7)	1,389 (6)	C(27)—C(31)	1,439 (6)
C(6a)—C(10a)	1,393 (6)	C(27)—C(32)	1,429 (6)
C(7)—C(8)	1,384 (7)	C(28)—C(29)	1,437 (7)
C(8)—C(9)	1,390 (7)	C(28)—C(30)	1,438 (7)
C(9)—C(10)	1,384 (7)	C(29)—N(35)	1,138 (7)
C(10)—C(10a)	1,384 (6)	C(30)—N(36)	1,132 (7)
C(10a)—N(11)	1,413 (5)	C(31)—N(33)	1,134 (6)
N(11)—C(12)	1,414 (5)	C(32)—N(34)	1,138 (6)
C(12)—C(12a)	1,492 (6)		
C(4a)—S(5)—C(5a)	101,9 (2)	C(1)—C(12a)—C(4a)	116,7 (4)
C(2)—C(1)—C(12a)	121,7 (4)	C(1)—C(12a)—C(12)	118,3 (4)
C(1)—C(2)—C(3)	120,5 (5)	C(4a)—C(12a)—C(12)	125,0 (4)
C(2)—C(3)—C(4)	120,0 (4)	C(22)—C(21)—C(26)	117,8 (4)
C(3)—C(4)—C(4a)	119,2 (4)	C(22)—C(21)—C(27)	120,8 (4)
C(4)—C(4a)—C(12a)	121,9 (4)	C(26)—C(21)—C(27)	121,4 (4)
N(6)—C(5a)—N(11)	114,9 (4)	C(21)—C(22)—C(23)	120,9 (4)
C(5a)—N(6)—C(6a)	103,8 (3)	C(22)—C(23)—C(24)	121,0 (4)
N(6)—C(6a)—C(7)	128,1 (4)	C(23)—C(24)—C(25)	117,5 (4)
N(6)—C(6a)—C(10a)	111,2 (4)	C(23)—C(24)—C(28)	120,9 (4)
C(7)—C(6a)—C(10a)	120,6 (4)	C(25)—C(24)—C(28)	121,6 (4)
C(6a)—C(7)—C(8)	117,6 (4)	C(24)—C(25)—C(26)	121,8 (4)
C(7)—C(8)—C(9)	121,0 (4)	C(21)—C(26)—C(25)	121,0 (4)
C(8)—C(9)—C(10)	122,2 (4)	C(21)—C(27)—C(31)	121,8 (4)
C(9)—C(10)—C(10a)	116,4 (4)	C(21)—C(27)—C(32)	122,7 (4)
C(6a)—C(10a)—C(10)	122,2 (4)	C(31)—C(27)—C(32)	115,5 (5)
C(6a)—C(10a)—N(11)	104,8 (3)	C(24)—C(28)—C(29)	122,2 (4)
C(10)—C(10a)—N(11)	133,0 (4)	C(24)—C(28)—C(30)	122,0 (4)
C(5a)—N(11)—C(10a)	105,3 (3)	C(29)—C(28)—C(30)	115,7 (5)
C(5a)—N(11)—C(12)	128,0 (3)	C(28)—C(29)—N(35)	178,7 (5)
C(10a)—N(11)—C(12)	126,6 (3)	C(28)—C(30)—N(36)	179,3 (5)
N(11)—C(12)—C(12a)	116,4 (3)	C(27)—C(31)—N(33)	178,5 (5)
N(11)—C(12)—N(13)	116,4 (4)	C(27)—C(32)—N(34)	179,1 (5)
C(12a)—C(12)—N(13)	127,2 (4)		

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. La structure a été résolue à l'aide du programme *SHELX76* (Sheldrick, 1976). L'affinement des paramètres x , y , z , β_{ij} pour les atomes non hydrogène et U_{iso} pour les atomes d'hydrogène, basé sur les F , a été effectué à l'aide du programme *SHELXS86* (Sheldrick, 1986). Les dessins de la structure ont été obtenus à l'aide du programme *MACORTEP* (Michalowicz & André, 1991). Les angles dièdres ont été calculés à l'aide du programme *BEST PLANES* (Ito & Sugawara, 1983).

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des distances des atomes d'hydrogène, des contacts de van der Waals et des plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: PA1168). 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

- Herbstein, F. H. (1971). *Perspect. Struct. Chem.* **4**, 166–395.
 Hoekstra, A., Spoelder, T. & Vos, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 14–25.
 Ito, T. & Sugawara, Y. (1983). *BEST PLANES*. Version 3 (BP7C). The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-Shi, Saitama 351, Japon.
 Kistenmacher, T. J., Emge, T. J., Bloch, A. N. & 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.
 Michalowicz, A. & André, D. (1991). *MACORTEP. Logiciels pour la Chimie*, pp. 148–149. Paris: Société Française de Chimie.
 Nguyen-Huy Dung, Viossat, B., Lancelot, J. C. & Robba, M. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 843–847.
 Rodier, N., Mettey, Y. & Vierfond, J.-M. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 1058–1060.
 Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. de Cambridge, Angleterre.
 Sheldrick, G. M. (1986). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. de Göttingen, Allemagne.
 Viossat, B., Nguyen-Huy Dung & Daran, J. C. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1797–1800.

Acta Cryst. (1995). **C51**, 1898–1900

1-Mésityl-3a-méthyl-5-phényl-3a,4-dihydro[1,2,4]oxadiazolo[4,5-a]-[1,5]benzodiazépine

ANGÈLE CHIARONI ET CLAUDE RICHE

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91198 Gif-sur-Yvette CEDEX, France

ABDESSELAM BAOUID, AHMED BENHARREF
 ET AÏSSA HASNAOUI

Laboratoire des Substances Naturelles et des Hétérocycles, Faculté des Sciences, BP S15, Université Cadi Ayyad, Semlalia-Marrakech, Maroc

JEAN-PIERRE LAVERGNE

Laboratoire de Synthèse et d'Etudes Physico-chimiques, d'Aminoacides et de Peptides, URA CNRS 468, Université Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, 34095 Montpellier CEDEX 2, France

(Reçu le 11 juillet 1994, accepté le 9 septembre 1994)

Abstract

Condensation of mesitylenecarbonitrile oxide with 2-methyl-4-phenyl-3H-[1,5]benzodiazepine leads to the title compound, C₂₆H₂₅N₃O. It has been established that 1,3-dipolar cycloaddition occurs on the N1=C2