

N1—C6—O13	121.1 (2)	N1'—C6'—O13'	121.2 (2)
C5—C6—O13	128.6 (2)	C5'—C6'—O13'	128.7 (2)
C5—N7—C8	105.6 (2)	C5'—N7'—C8'	106.0 (2)
C5—N7—C10	127.6 (2)	C5'—N7'—C10'	127.7 (2)
C8—N7—C10	126.8 (2)	C8'—N7'—C10'	126.4 (2)
N7—C8—N9	114.3 (2)	N7'—C8'—N9'	113.8 (2)
N7—C8—H8	121.1 (14)	N7'—C8'—H8'	123.4 (15)
N9—C8—H8	124.4 (14)	N9'—C8'—H8'	122.8 (15)
C4—N9—C8	102.3 (2)	C4'—N9'—C8'	102.8 (2)

Table 2. Hydrogen-bonding geometry (Å, °)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1'—H1'...O11	0.90 (3)	1.96 (3)	2.850 (3)	173 (3)
N1—H1...O11'	0.85 (3)	2.00 (3)	2.849 (3)	173 (2)
C8—H8...O13 [†]	1.03 (3)	2.26 (3)	3.229 (3)	158 (2)
C8'—H8'...O13 [†]	0.98 (3)	2.27 (3)	3.164 (3)	153 (2)
C12—H12b...N9 ^{†m}	1.04 (3)	2.65 (3)	3.412 (4)	130 (2)
C12'—H12b'...N9 [†]	1.01 (4)	2.67 (3)	3.420 (4)	131 (2)
C10'—H10c'...O13 [†]	0.99 (4)	2.67 (3)	3.544 (4)	147 (2)
C10—H10c...O11 [†]	1.06 (3)	2.69 (3)	3.446 (3)	127 (2)
C12—H12a...N9 [†]	0.97 (3)	2.74 (3)	3.504 (5)	136 (2)
C10—H10c...O13 [†]	1.06 (3)	2.75 (3)	3.658 (4)	143 (2)
C10'—H10c'...O11 ^{†m}	0.99 (4)	2.76 (3)	3.434 (4)	126 (2)
C12'—H12a'...O13 [†]	0.98 (4)	2.77 (3)	3.710 (5)	161 (3)
C12—H12c...O11 ^{†m}	0.90 (3)	2.79 (3)	3.679 (4)	167 (3)
C12'—H12c'...O13 ^{†m}	0.97 (4)	2.87 (3)	3.473 (5)	121 (2)
C10'—H10b'...N9 [†]	0.99 (4)	2.94 (4)	3.555 (5)	121 (3)

Symmetry codes: (i) $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (ii) $2 - x, y - \frac{1}{2}, \frac{3}{2} - z$; (iii) $x - 1, y, z - 1$; (iv) $1 + x, y, 1 + z$; (v) $x - 1, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$; (vi) $2 - x, 1 - y, 1 - z$; (vii) $x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$; (viii) $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; (ix) $1 + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$.

H-atom positional and isotropic displacement parameters were allowed to refine. The resulting C—H and N—H bond lengths were in the range 0.90 (3)–1.06 (3) and 0.85 (3)–0.90 (3) Å, respectively. U_{iso} values for the H atoms varied from 0.048 (9) (for H1) to 0.111 (15) Å² (for H12a'), with an average value of 0.08 Å².

Data collection: locally modified CAD-4-ARGUS (Enraf-Nonius, 1994). Cell refinement: locally modified CAD-4-ARGUS. Data reduction: DATRD2 (NRCVAX; Gabe *et al.*, 1989). Program(s) used to solve structure: SIR92 (Altomare *et al.*, 1994). Program(s) used to refine structure: LSTSDQ (NRCVAX). Molecular graphics: ORTEPII (Johnson, 1976) as implemented in NRCVAX. Software used to prepare material for publication: TABLES (NRCVAX).

The authors wish to thank the National Science Foundation for an equipment grant (CHE-9509532), which was used to purchase the X-ray diffractometer.

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: FR1140). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Allen, F. H. & Kennard, O. (1993). *Chem. Des. Autom. News*, **8**, 31–37.
- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1–19.
- Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, G., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A. & Polidori, G. (1994). *J. Appl. Cryst.* **27**, 435.
- Baur, W. H. & Tillmans, E. (1986). *Acta Cryst.* **B42**, 95–111.
- Crowston, E. H., Goodgame, D. M. L., Hayman, P. B., Slawin, A. M. Z. & Williams, D. J. (1986). *Inorg. Chim. Acta*, **122**, 161–168.
- Ebisuzaki, Y., Boyle, P. D. & Smith, J. A. (1997). *Acta Cryst.* **C53**, 777–779.

- Enraf-Nonius (1994). CAD-4-ARGUS. Version of 1994. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- Gabe, E. J., Le Page, Y., Charland, J.-P., Lee, F. L. & White, P. S. (1989). *J. Appl. Cryst.* **22**, 384–387.
- Herbstein, F. H. & Kapon, M. (1975). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 677–678.
- Herbstein, F. H. & Kapon, M. (1979). *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A*, **291**, 199–217.
- Johnson, C. K. (1976). ORTEPII. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Larson, A. C. (1970). *Crystallographic Computing*, edited by F. R. Ahmed, S. R. Hall & C. P. Huber, pp. 291–294. Copenhagen: Munksgaard.
- Marsh, R. E. (1995). *Acta Cryst.* **B51**, 897–907.
- Murray-Rust, P. & Glusker, J. P. (1984). *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 1018–1025.
- Shefter, E., Breenan, T. F. & Sackman, P. (1971). *Chem. Pharm. Bull.* **19**, 746–752.
- Spek, A. L. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, C-34.
- Taylor, R. & Kennard, O. (1982). *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5063–5070.
- Taylor, R. & Kennard, O. (1984). *Acc. Chem. Res.* **17**, 320–326.

Acta Cryst. (1998). **C54**, 1983–1986

Complexe de Tétracyanoquinodiméthane† et 4-Amino-3,5-bis(2-pyridyle)-1,2,4-triazole (TCNQ:abpt)

B. MERNARI,^a M. EL AZHAR,^a H. EL ATTARI,^a
M. LAGRENÉE^b ET M. PIERROT^c

^aLaboratoire de chimie de coordination, Département de chimie, Faculté des Sciences, Université Chouaib Doukkali, B.P. 20, El Jadida, Maroc, ^bLaboratoire de cristallographie et de physicochimie du solide, URA 452, CNRS, ENSCL, Université de Lille 1, BP108, 59655 Villeneuve d'Ascq, France, et ^cLBS-UMR 6517, Centre Scientifique Saint-Jérôme, 13397 Marseille, CEDEX 20, France. E-mail: marcel.pierrot@lbs.u-3mrs.fr

(Reçu le 18 mars 1998, accepté le 16 juin 1998)

Abstract

The title complex, C₁₂H₄N₄·C₁₂H₁₀N₆, is the association of a molecule of abpt with TCNQ, where the abpt molecule is slightly twisted and presents two intramolecular N—H...N bonds. The TCNQ:abpt molecules are parallel to the *c* axis and form molecular planes parallel to the (001) planes.

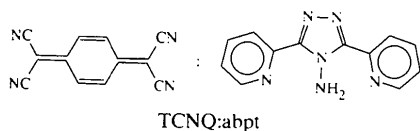
Commentaire

La préparation et l'étude structurale de nouveaux conducteurs électroniques est un domaine en pleine expansion.

† Nom alternatif: 2,2'-(2,5-cyclohexadiène-1,4-diylidène)bis(1,3-propanedinitrile).

sion. Le prototype des accepteurs organiques d'électrons π est le TCNQ: tétracyanoquinodiméthane (Lequan *et al.*, 1985; Kommandeur, 1985; Batail *et al.*, 1985). Son association avec le TTF (tétrathiofulvalène), donneur organique d'électrons π , a conduit les chimistes à porter un intérêt tout particulier à la mise au point de complexes organiques à transfert de charges (Batsanov *et al.*, 1994). Plusieurs systèmes à base de composés organiques (Batsanov *et al.*, 1994; Bryce *et al.*, 1992; Yasui *et al.*, 1992) ou organométalliques (Cornelissen *et al.*, 1992) sont à l'heure actuelle activement étudiés.

Les ligands polyaza dérivés du triazole, qui présentent un système électronique délocalisé sur une structure plane (Lee & Wheeler, 1972), peuvent jouer le rôle de donneur d'électrons et participer à l'élaboration de complexes à transfert de charge par association avec des accepteurs connus tels que le TCNQ ou le DDQ (2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone). La présente étude porte sur la préparation et la caractérisation d'un composé à transfert de charge par complexation du TCNQ avec un dérivé du triazole, le 4-amino-3,5-bis(2-pyridyle)-1,2,4-triazole. Cette dernière molécule, dénommée abpt, est bien connue comme ligand de coordination de métaux de transition, comme Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rh et Ru pour lesquels des structures cristallographiques ont été décrites. Par contre, son association avec le DDQ (Sueur *et al.*, 1991) s'accompagne d'une réaction de substitution d'un groupement C=N du DDQ par un groupement N—H du composé abpt.



La structure du complexe TCNQ:abpt est décrite sur la Fig. 1. Les distances et angles de liaison, donnés dans le Tableau 1, sont conformes aux données

de la littérature. Si le TCNQ est parfaitement plan, la molécule abpt est légèrement *gauche*. En effet le plan triazole N1C2N3N4C5 (déviations r.c.m. 0,0009 Å) fait un angle de 15,04(3)° avec le plan C13N14C15C16C17C18 (déviations r.c.m. 0,0011 Å) et de 16,95(3)° avec le plan C7N8C9C10C11C12 (déviations r.c.m. 0,0012 Å). L'atome N6 se situe légèrement en dessous du plan triazole [-0,151(2) Å] alors que les atomes d'azote N8 et N14 sont situés au-dessus de ce plan [N8 à 0,416(2) et N14 à 0,327(2) Å]. Ces trois atomes d'azote établissent deux liaisons hydrogène intramoléculaires dont les caractéristiques sont les suivantes: N6—H6A 0,94(2), N8···H6A 2,16(3), N6···N8 2,864(3) Å, N6—H6A···N8 131,0(8)°, N6—H6B 0,97(2), N14···H6B 2,05(3), N6—N14 2,855(3) Å, N6—H1B···N14 138,8(9)°. Le plan carré moyen de TCNQ et celui passant par les trois cycles de abpt sont parfaitement parallèles, l'angle est 0,90(6)°. La distance moyenne des atomes de TCNQ au plan carré moyen de abpt est 3,278 Å, avec N34 l'atome le plus proche [3,162(1) Å] et N29 l'atome le plus éloigné [3,373(1) Å].

L'empilement des molécules dans le cristal est donné sur la Fig. 2. Les complexes TCNQ:abpt sont orientés à peu près parallèlement aux plans (110) du cristal et on observe qu'une molécule abpt est encadrée de part et d'autre par deux molécules de TCNQ, avec une superposition légèrement décalée des cycles aromatiques, les groupements tétracyano se croisant au niveau du cycle triazole. On obtient ainsi des couches moléculaires bidimensionnelles qui s'empilent parallèlement aux plans (001). Les contacts intramoléculaires concernant le cycle triazole et TCNQ: N1···C26 3,421(1), N1···N27 3,314(1), C2···C26 3,380(2), N3···C25 3,228(1), N3···C26 3,466(2), N3···C28 3,467(2), C5···N27 3,495(1) Å. On note d'autres contacts intramoléculaires: N6···C30 3,187(1), N6···C33 3,385(2), C7···C24 3,416(1), C10···C23 3,491(2), C11···C23 3,493(2) Å. Des contacts intermoléculaires s'établissent entre le

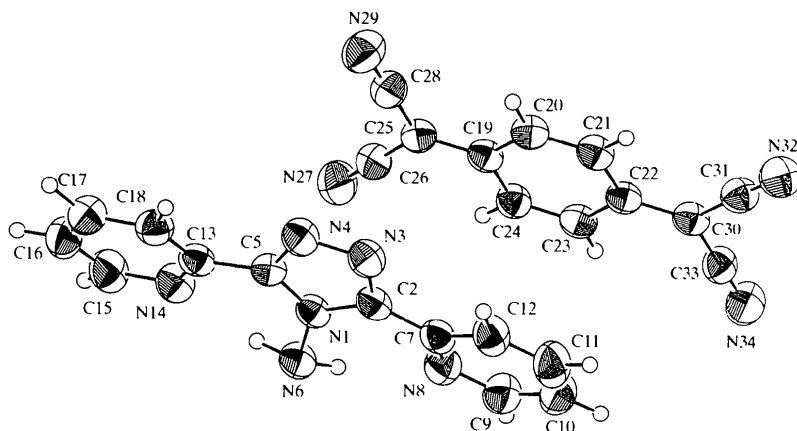


Fig. 1. Dessin du complexe et numérotation des atomes. Les ellipsoïdes d'agitation sont tracés au seuil de 50% de probabilité.

complexe TCNQ:abpt et ses voisins: avec celui translaté d'une unité dans la direction de l'axe *a*: C26...N34 3,392 (2), N29...C31 3,372 Å; avec celui translaté d'une unité dans la direction de *+b*: N6...C30 3,187 (1), N6...C33 3,385 (2), N6...C31 3,169 (2), N1...N32 3,306 (1), N1...C31 3,303 (1), C2...N32 3,351 (1) Å, ou de *-b*: C20...C16 3,458 (2) Å; avec celui translaté de *+c*: N34...N34 3,207 (2) Å, ou de *(a+c)*: N27...C23 3,438 (2) Å.

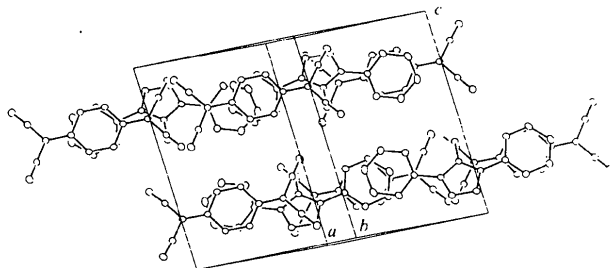


Fig. 2. Empilement des molécules dans la maille cristalline.

En conclusion, on est bien en présence d'un nouveau complexe TCNQ:abpt formé par attraction électronique entre les deux molécules TCNQ donneur d'électrons et abpt accepteur d'électrons, sans qu'aucune transformation chimique n'affecte les deux molécules organiques. L'étude de ses propriétés est en cours.

Partie expérimentale

La préparation du 4-amino-3,5-bis(2-pyridyle)-1,2,4-triazole (abpt) a été réalisée suivant le mode opératoire décrit dans la littérature (Geldard & Lions, 1965). TCNQ est un produit commercial. On dissout dans l'acétonitrile 0,01 mole du triazole abpt et 0,01 mole de TCNQ. Après agitation et filtration, la solution de couleur violette ainsi obtenue est soumise à une évaporation lente, à température ambiante. Après une semaine, des cristaux apparaissent, ils sont séparés par filtration de la solution-mère.

Données cristallines

C₁₂H₄N₄·C₁₂H₁₀N₆

M_r = 442,44

Triclinique

P $\bar{1}$

a = 9,444 (1) Å

b = 10,676 (1) Å

c = 11,408 (1) Å

α = 82,440 (1)°

β = 85,410 (1)°

γ = 67,950 (1)°

V = 1056,2 (3) Å³

Z = 2

D_x = 1,38 Mg m⁻³

D_m non mesurée

Mo *K*α radiation

λ = 0,71073 Å

Paramètres de la maille à

l'aide de 12 236 réflexions

θ = 1–25,41°

μ = 0,091 mm⁻¹

T = 298 K

Cube

0,4 × 0,4 × 0,4 mm

Incolore

Collection des données

Diffractomètre Kappa CCD

Balayage φ

Pas de correction

d'absorption

3430 réflexions mesurées

3430 réflexions

indépendantes

2648 réflexions avec

$I > 2\sigma(I)$

$\theta_{\max} = 25,41^\circ$

$h = 0 \rightarrow 11$

$k = -11 \rightarrow 13$

$l = -12 \rightarrow 12$

Affinement

Affinement à partir des *F*

R = 0,057

wR = 0,068

S = 1,211

2648 réflexions

313 paramètres

Les paramètres des atomes

d'hydrogène en position

théorique

Pondération avec les écarts-

type estimés

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,0084$

$\Delta\rho_{\max} = 0,22 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

$\Delta\rho_{\min} = -0,23 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

Pas de correction

d'extinction

Facteurs de diffusion des

Waasmaier & Kirfel

(1995)

Tableau 1. Paramètres géométriques (Å, °)

N6—N1	1,421 (2)	N4—C5	1,323 (2)
N1—C2	1,366 (2)	C2—C7	1,457 (2)
N1—C5	1,357 (2)	C5—C13	1,464 (2)
N8—C7	1,345 (2)	N14—C13	1,345 (2)
N3—N4	1,365 (2)	C13—C18	1,379 (2)
N3—C2	1,322 (2)	C7—C12	1,398 (2)
N6—N1—C2	126,3 (1)	N1—C5—C13	126,8 (1)
N6—N1—C5	127,2 (1)	N4—C5—C13	123,7 (1)
C2—N1—C5	105,9 (1)	C5—C13—N14	116,9 (1)
N4—N3—C2	108,1 (1)	C5—C13—C18	119,7 (1)
N3—N4—C5	107,4 (1)	N14—C13—C18	123,4 (2)
N1—C2—N3	108,9 (1)	N8—C7—C2	117,8 (1)
N1—C2—C7	126,6 (1)	N8—C7—C12	122,6 (2)
N3—C2—C7	124,4 (1)	C2—C7—C12	119,6 (2)
N1—C5—N4	109,6 (1)		

Collection des données: *Kappa CCD Reference Manual* (Nonius, 1997). Réduction des données: *maxus* (MAC Science Co., 1997). Programme(s) pour la solution de la structure: *maxus*. Programme(s) pour l'affinement de la structure: *maxus*. Graphisme moléculaire: *maxus*. Logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *maxus*.

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: GS1005). Les processus d'accès à ces archives sont donnés au dos de la couverture.

Références

- Batail, P., Ouahab, L., Halet, J. F., Padiou, J., Lequan, M. & Lequan, R. (1985). *Synth. Met.* **10**, 415–425.
- Batsanov, A. S., Bryce, M. R., Davies, S. R. & Howard, J. A. K. (1994). *J. Mater. Chem.* **4**, 1719–1722.
- Bryce, M. R., Davies, S. R., Grainger, A. M., Hellberg, J., Hursthouse, M. B., Mazid, M., Bachman, R. & Gerson, F. (1992). *J. Org. Chem.* **57**, 1690–1696.
- Cornelissen, J. P., van Diemen, J. H., Groeneveld, L. R., Haasnoot, J. G., Spek, A. L. & Reedijk, J. (1992). *Inorg. Chem.* **31**, 198–202.
- Geldard, J. F. & Lions, F. (1965). *J. Org. Chem.* **30**, 318–319.
- Kistenmacher, T. J., Phillips, T. E. & Cowan, D. O. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 763–768.
- Kommandeur, J. (1985). *Nouv. J. Chim.* **9**, 341–345.
- Lee, L. A. & Wheeler, J. W. (1972). *J. Org. Chem.* **37**, 348–351.

- Lequan, M., Lequan, R., Maceno, G., Amiell, J., Delhaes, P. & Hauw, C. (1985). *Nouv. J. Chim.* **9**, 359–363.
- MAC Science Co. (1997). *maXus. A Computer Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. MAC Science Co., Ltd, Nakamachidal 3-12-1, Tsuzuki-ku, Yokohama 224, Japon.
- Nonius (1997). *Kappa CCD Reference Manual*. Nonius BV, Delft, Les Pay-Bas.
- Sueur, S., Wignacourt, J. P., Nowogrocki, G. & Lagrenée, M. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 1877–1879.
- Waasmaier, D. & Kirfel, A. (1995). *Acta Cryst.* **A51**, 416–431.
- Yasui, M., Hirota, M., Endo, Y., Iwasaki, F. & Kobayashi, K. (1992). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **65**, 2187–2191.

Acta Cryst. (1998). **C54**, 1986–1987

1-(5-Methanesulfinyl-2,2,6-trimethyl-3a,3b,4,5,6,8a-hexahydro-1,3,8-trioxacyclopenta[*a*]inden-5-yl)hexan-1-ol

S. YONEZAWA,^a M. LEBLANC,^a A. GUESDON^b AND C. ALEXANDRE^b

^aLaboratoire des Fluorures, UPRES-A 6010, Faculté des Sciences, Université du Maine, 72017 Le Mans CEDEX, France, and ^bLaboratoire de Synthèse Organique, UPRES-A 6011, Faculté des Sciences, Université du Maine, 72017 Le Mans CEDEX, France. E-mail: calexan@univ-lemans.fr

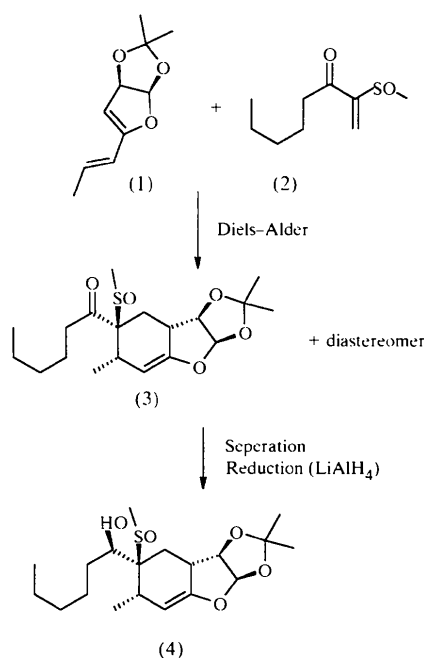
(Received 17 November 1997; accepted 26 June 1998)

Abstract

The title compound, C₁₉H₃₂O₅S, is obtained by selective reduction of the keto group of an adduct which results from a Diels–Alder reaction between a dienic lactone and an ethylenic keto-sulfoxide. The absolute configuration of the stereocentres is established.

Comment

The Diels–Alder reaction of 3,5,6-trideoxy-1,2-*O*-isopropylidene- α -D-glycerohepta-3,5-dienofuranose, (1), obtained from D-(+)-glucose, with 2-methylsulfinyloct-1-en-3-one, (2), gives a 64/36 diastereomeric mixture [1-(5-methanesulfinyl-2,2,6-trimethyl-3a,3b,4,5,6,8a-hexahydro-1,3,8-trioxacyclopenta[*a*]inden-5-yl)hexan-1-ol, (3); see reaction scheme below]. The main product can be separated by liquid chromatography on silica gel and reduced selectively by LiAlH₄ to give the title compound, 1-(5-methanesulfinyl-2,2,6-trimethyl-3a,3b,4,5,6,8a-hexahydro-1,3,8-trioxacyclopenta[*a*]inden-5-yl)hexan-1-ol, (4). The synthesis does not affect the configuration of the glucosidic part of the molecule and, consequently, the known configuration of C2 and C3 was used to de-



termine the absolute configuration of the crystal. The configuration of the five other stereocentres is shown to be 1*S*,4*R*,5*S*,6*S*,7*S* (SO, C4, C7, C8 and C10, respectively). This configuration results from selective reduction at C10 and from an exclusive *exo* approach during the Diels–Alder reaction. Atoms C4, C5, C6, C7 and O5 are located in a plane due to the double bond between C5 and C6; the deviations (Å) from the mean plane are –0.005, 0.021, –0.005, –0.002 and –0.009, respectively. Selected bond distances are given in Table 1. This compound will be used as an intermediate in the total synthesis of ivanguline.

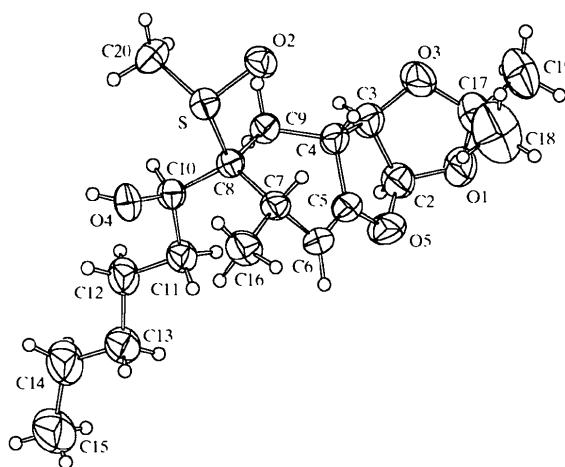


Fig. 1. ORTEP plot (Johnson, 1965) of (4). For the sake of clarity, the values of the displacement parameters of the H atoms have been divided by ten. Displacement ellipsoids are plotted at the 50% probability level.