

adjoining molecules in each chain are tipped 43° relative to one another (Figs. 4 and 5). The shortest distances between atoms in different molecules are listed in Table 5; none is unusually short. The C(11)···O and H(11)···O intermolecular distances of 3.38 and 2.40 Å might be taken as evidence for a very weak C–H···O hydrogen bond between neighboring molecules. These distances, and the corresponding angles, fit with Sutor's (1963) examples of possible C–H···O bonds. However, we are inclined to share Donohue's (1968) skepticism about the classification of such interactions as hydrogen bonds, and feel that the present example is more likely an accidental consequence of other requirements for efficient packing.

We are indebted to Professor C. A. Grob for providing the sample, to Maryellin Reinecke for the illustrations, and to Bonnie Ehrlich for help with some of the calculations.

References

- AVOYAN, G. L. & STRUCHKOV, T. Y. (1961). *Zh. Strukt. Khim.* **2**, 719.
 AVOYAN, G. L. & STRUCHKOV, T. Y. (1963). *Zh. Strukt. Khim.* **4**, 631.
 COHEN, A., HEATH-BROWN, B. & REES, A. H. (1953). *Chem. Ind.* p. 1179.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1956a). *Acta Cryst.* **9**, 754.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1956b). *Acta Cryst.* **9**, 757.
 DONOHUE, J. (1968). *Structural Chemistry and Molecular Biology*, edited by A. RICH and N. DAVIDSON, p. 443. San Francisco: W. H. Freeman.
 DREW, M. G. B. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1320.
 EHRLICH, H. W. W. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 699.
 GROB, C. A. & HOFER, B. (1953). *Helv. Chim. Acta*, **36**, 847.
 HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.
 HOERNI, J. A. & IBERS, J. A. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 744.
 HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
 MAK, T. C. W. & TROTTER, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 811.
 MAK, T. C. W. & TROTTER, J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 367.
 MCWEENEY, R. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 513.
 MCWEENEY, R. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 180.
 PROUT, C. K., CAMERON, T. S., DUNN, R. M. A., HODDER, O. J. R. & VITERBO, D. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1310.
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63.
 SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.
 SIMMONS, G. L. & LINGAFELTER, E. C. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 872.
 SUTOR, D. J. (1963). *J. Chem. Soc.* p. 1105.
 TAYLOR, C. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 749.
 TAYLOR, C. A. & MORLEY, K. A. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 101.
 TROTTER, J. & MAK, T. C. W. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1032.
 WELBERRY, T. R. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 360.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 1926

Structure Cristalline du Complexe Moléculaire 1:1 Trinitrobenzène Formyl-3 Benzothiophène

PAR ROGER PASCARD

D.E.D.R. Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, B.P. no. 6, 91 Gif-sur-Yvette, France

ET CLAUDINE PASCARD-BILLY

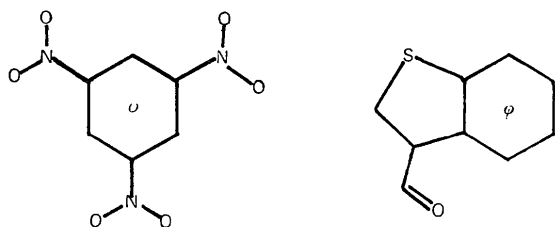
Laboratoire de Cristallographie, Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91 Gif-sur-Yvette, France

(Reçu le 3 janvier 1972)

The crystals of the 1:1 molecular complex formed between *sym*-trinitrobenzene and 3-formylbenzothiophene belong to the monoclinic space group $P2_1/c$, with cell dimensions $a=8.00$, $b=7.708$, $c=25.50$ Å; $\beta=90^\circ$. The sulphur atom coordinates have been found by sharpened Patterson analysis, and the light atoms were localized on *E* maps. The structure was refined to a final *R* value of 0.083. The complex molecules are stacked alternately in infinite columns, parallel to the *a* axis, with which they make an angle of 60° .

Introduction

La résolution de la structure du complexe moléculaire 1:1 trinitrobenzène symétrique (TNB)–formyl-3 benzothiophène (BTCHO)



est présentée dans le cadre d'une étude générale des propriétés en phase solide de complexes du même type: l'accepteur d'électrons est maintenu constant (TNB), tandis que le donneur est constitué de molécules variées, appartenant à la série du naphtalène, ou d'hétérocycles d'encombrement stérique analogue. Entrent dans cette catégorie, les complexes TNB–indole et TNB–scatole (Hanson, 1964), TNB–azulène (Hanson, 1965), dont la structure a déjà été déterminée.

Une étude systématique de ces complexes a été entreprise, utilisant l'analyse cristallographique et l'analyse thermique différentielle (Pascard, 1972). Un apport important concernant les mouvements moléculaires au sein de ces complexes à l'état solide a été fourni par

l'étude de la résonance magnétique nucléaire (Alexandre & Rigny, 1972).

Les clichés ont été enregistrés à la température ordinaire sur une chambre de Weissenberg-Nonius par la méthode des films multiples, en utilisant la longueur d'onde du cuivre.

Partie expérimentale

Données cristallines

Formule: $C_6H_3N_3O_6-C_9H_6OS$ (TNB-BTCHO)

Système: monoclinique

$a = 8,00 \pm 0,01 \text{ \AA}$

$b = 7,708 \pm 0,008$

$c = 25,50 \pm 0,03$

$\beta = 90,0 \pm 0,15^\circ$

$V = 1584 \text{ \AA}^3$

$d = 1,57$

Groupe spatial: $P2_1/c$.

Les strates, de $0kl$ à $7kl$, ainsi que l'équateur $h0l$, ont donné 2396 réflexions différant de zéro, qui ont été lues d'abord avec un microdensitomètre intégrant Joyce-Loebl, puis reprises et corrigées avec un densitomètre non intégrant Huet.

Nous avons appliqué les corrections de Lorentz-polarisation ainsi que celles de Philips.

Résolution de la structure

La position de l'atome de soufre a été déterminée par

Tableau 1. *Coordonnées atomiques définitives et leur écart-type (toutes les valeurs sont multipliées par 10^4)*

Les facteurs de température anisotrope sont de la forme:

$$\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)].$$

TNB	$B(\text{\AA}^2)$	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	2,39	4920 (5)	2245 (6)	739 (1,5)	78 (7)	136 (8)	8 (1)	7 (5)	-3 (2)	-3 (2)
C(2)	2,12	4469 (5)	650 (6)	917 (1,5)	52 (8)	127 (8)	9 (1)	2 (6)	0 (2)	-8 (2)
C(3)	2,44	4837 (5)	81 (6)	1422 (1,5)	80 (7)	105 (7)	11 (0)	7 (5)	6 (1)	0 (2)
C(4)	2,20	5711 (5)	1189 (6)	1742 (1,5)	72 (7)	127 (7)	7 (0)	19 (5)	0 (1)	0 (2)
C(5)	2,36	6215 (5)	2835 (6)	1588 (1,5)	82 (7)	122 (7)	8 (0)	15 (5)	-4 (1)	-1 (2)
C(6)	2,31	5795 (5)	3305 (6)	1075 (1,5)	85 (7)	107 (7)	8 (0)	0 (5)	-2 (1)	3 (2)
N(7)	2,76	3550 (5)	-643 (5)	571 (1,5)	76 (8)	150 (7)	13 (1)	-7 (6)	-1 (2)	-14 (2)
N(8)	3,19	6147 (5)	584 (6)	2267 (1,5)	127 (8)	172 (7)	11 (1)	21 (6)	0 (2)	14 (2)
N(9)	3,32	6289 (5)	5043 (6)	896 (1,5)	166 (8)	127 (7)	13 (1)	-31 (6)	-14 (2)	11 (2)
O(10)	3,93	3169 (5)	11 (6)	137 (1,5)	161 (8)	245 (10)	11 (1)	-35 (7)	-12 (2)	-12 (2)
O(11)	4,83	3193 (6)	-1962 (6)	729 (2,0)	247 (10)	149 (8)	25 (1)	-80 (7)	-14 (2)	-6 (2)
O(12)	5,22	5674 (6)	-827 (6)	2404 (1,5)	299 (9)	272 (10)	16 (1)	-78 (7)	-16 (2)	33 (2)
O(13)	4,40	7005 (6)	1515 (6)	2450 (1,5)	245 (11)	237 (12)	13 (1)	-9 (8)	-31 (2)	11 (2)
O(14)	5,17	6666 (6)	6107 (6)	1222 (2,)	372 (9)	148 (10)	22 (1)	-97 (8)	-36 (2)	3 (2)
O(15)	4,74	6256 (6)	5311 (7)	421 (1,5)	318 (11)	215 (12)	15 (1)	-84 (8)	-11 (2)	29 (3)
BTCHO										
C(16)	2,91	-524 (6)	-1223 (6)	1508 (1,5)	111 (12)	130 (12)	11 (1)	-16 (9)	1 (2)	2 (3)
C(17)	2,50	336 (5)	35 (6)	1772 (1,5)	88 (10)	121 (11)	9 (1)	9 (8)	0 (2)	0 (2)
C(18)	2,05	611 (5)	2569 (5)	1453 (1,5)	59 (10)	119 (10)	8 (1)	14 (7)	3 (2)	-1 (2)
C(19)	2,62	1396 (5)	3126 (6)	1580 (1,5)	99 (10)	106 (10)	11 (1)	2 (7)	3 (3)	-4 (3)
C(20)	3,68	1486 (7)	4429 (6)	1209 (2)	160 (15)	124 (11)	16 (1)	-5 (10)	7 (3)	1 (3)
C(21)	4,00	789 (8)	4190 (7)	0707 (2)	212 (17)	163 (14)	15 (1)	10 (12)	11 (3)	26 (3)
C(22)	3,48	3 (7)	2647 (7)	574 (2)	180 (15)	170 (14)	9 (1)	21 (11)	-1 (3)	12 (3)
C(23)	2,39	-84 (5)	1351 (6)	953 (2)	74 (10)	130 (11)	9 (1)	16 (8)	-0 (2)	-2 (3)
C(24)	3,16	860 (6)	-234 (7)	2312 (2)	137 (13)	155 (12)	9 (1)	6 (9)	-4 (3)	2 (3)
O(25)	4,62	1681 (6)	772 (6)	2568 (2)	251 (12)	237 (14)	12 (1)	-12 (10)	-21 (2)	1 (2)
Soufre	2,79	-1023 (1)	-661 (1)	881 (0)	113 (3)	113 (3)	9 (0)	-8 (2)	-7 (0)	-6 (0)

Tableau 2. *Coordonnées des atomes d'hydrogène*

	Positions relevées sur la série différence			Distance C-H (Å)	Coordonnées théoriques		
	x	y	z		x	y	z
H(1)	0,470	0,272	0,041	0,91	0,457	0,266	0,035
H(3)	0,450	-0,105	0,155	0,96	0,438	-0,118	0,157
H(5)	0,680	0,372	0,180	1,00	0,682	0,370	0,186
H(16)	-0,080	-0,236	0,167	0,99	-0,084	-0,244	0,169
H(19)	0,190	0,330	0,195	1,04	0,198	0,330	0,196
H(20)	0,200	0,554	0,130	0,99	0,211	0,554	0,130
H(21)	0,080	0,520	0,050	0,94	0,080	0,519	0,042
H(22)	-0,048	0,232	0,019	1,07	-0,055	0,246	0,018
H(24)	0,040	-0,125	0,249	0,98	0,071	-0,135	0,247

l'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle modifiée. Les coordonnées ainsi trouvées nous ont permis de calculer les phases des facteurs de structure

normalisés E , supérieurs à 1,1. La carte E obtenue avec 325 E a révélé immédiatement les deux molécules de l'unité asymétrique.

Tableau 3. Comparaison des facteurs de structure calculés avec les facteurs de structure observés, remis à l'échelle à l'aide des coefficients suivants, de $0kl$ à $7kl$: 2,004; 2,179; 2,212; 1,510; 2,320; 1,969; 2,150; 2,105

h	k	l	F_0	F_c	h	k	l	F_0	F_c	h	k	l	F_0	F_c	h	k	l	F_0	F_c	h	k	l	F_0	F_c
1	0	0	23.0	23.4	1	0	0	23.0	23.4	1	0	0	23.0	23.4	1	0	0	23.0	23.4	1	0	0	23.0	23.4
1	0	1	11.0	11.2	1	0	1	11.0	11.2	1	0	1	11.0	11.2	1	0	1	11.0	11.2	1	0	1	11.0	11.2
1	0	2	11.0	11.2	1	0	2	11.0	11.2	1	0	2	11.0	11.2	1	0	2	11.0	11.2	1	0	2	11.0	11.2
1	0	3	11.0	11.2	1	0	3	11.0	11.2	1	0	3	11.0	11.2	1	0	3	11.0	11.2	1	0	3	11.0	11.2
1	0	4	11.0	11.2	1	0	4	11.0	11.2	1	0	4	11.0	11.2	1	0	4	11.0	11.2	1	0	4	11.0	11.2
1	0	5	11.0	11.2	1	0	5	11.0	11.2	1	0	5	11.0	11.2	1	0	5	11.0	11.2	1	0	5	11.0	11.2
1	0	6	11.0	11.2	1	0	6	11.0	11.2	1	0	6	11.0	11.2	1	0	6	11.0	11.2	1	0	6	11.0	11.2
1	0	7	11.0	11.2	1	0	7	11.0	11.2	1	0	7	11.0	11.2	1	0	7	11.0	11.2	1	0	7	11.0	11.2
1	1	0	11.0	11.2	1	1	0	11.0	11.2	1	1	0	11.0	11.2	1	1	0	11.0	11.2	1	1	0	11.0	11.2
1	1	1	11.0	11.2	1	1	1	11.0	11.2	1	1	1	11.0	11.2	1	1	1	11.0	11.2	1	1	1	11.0	11.2
1	1	2	11.0	11.2	1	1	2	11.0	11.2	1	1	2	11.0	11.2	1	1	2	11.0	11.2	1	1	2	11.0	11.2
1	1	3	11.0	11.2	1	1	3	11.0	11.2	1	1	3	11.0	11.2	1	1	3	11.0	11.2	1	1	3	11.0	11.2
1	1	4	11.0	11.2	1	1	4	11.0	11.2	1	1	4	11.0	11.2	1	1	4	11.0	11.2	1	1	4	11.0	11.2
1	1	5	11.0	11.2	1	1	5	11.0	11.2	1	1	5	11.0	11.2	1	1	5	11.0	11.2	1	1	5	11.0	11.2
1	1	6	11.0	11.2	1	1	6	11.0	11.2	1	1	6	11.0	11.2	1	1	6	11.0	11.2	1	1	6	11.0	11.2
1	1	7	11.0	11.2	1	1	7	11.0	11.2	1	1	7	11.0	11.2	1	1	7	11.0	11.2	1	1	7	11.0	11.2
1	2	0	11.0	11.2	1	2	0	11.0	11.2	1	2	0	11.0	11.2	1	2	0	11.0	11.2	1	2	0	11.0	11.2
1	2	1	11.0	11.2	1	2	1	11.0	11.2	1	2	1	11.0	11.2	1	2	1	11.0	11.2	1	2	1	11.0	11.2
1	2	2	11.0	11.2	1	2	2	11.0	11.2	1	2	2	11.0	11.2	1	2	2	11.0	11.2	1	2	2	11.0	11.2
1	2	3	11.0	11.2	1	2	3	11.0	11.2	1	2	3	11.0	11.2	1	2	3	11.0	11.2	1	2	3	11.0	11.2
1	2	4	11.0	11.2	1	2	4	11.0	11.2	1	2	4	11.0	11.2	1	2	4	11.0	11.2	1	2	4	11.0	11.2
1	2	5	11.0	11.2	1	2	5	11.0	11.2	1	2	5	11.0	11.2	1	2	5	11.0	11.2	1	2	5	11.0	11.2
1	2	6	11.0	11.2	1	2	6	11.0	11.2	1	2	6	11.0	11.2	1	2	6	11.0	11.2	1	2	6	11.0	11.2
1	2	7	11.0	11.2	1	2	7	11.0	11.2	1	2	7	11.0	11.2	1	2	7	11.0	11.2	1	2	7	11.0	11.2
1	3	0	11.0	11.2	1	3	0	11.0	11.2	1	3	0	11.0	11.2	1	3	0	11.0	11.2	1	3	0	11.0	11.2
1	3	1	11.0	11.2	1	3	1	11.0	11.2	1	3	1	11.0	11.2	1	3	1	11.0	11.2	1	3	1	11.0	11.2
1	3	2	11.0	11.2	1	3	2	11.0	11.2	1	3	2	11.0	11.2	1	3	2	11.0	11.2	1	3	2	11.0	11.2
1	3	3	11.0	11.2	1	3	3	11.0	11.2	1	3	3	11.0	11.2	1	3	3	11.0	11.2	1	3	3	11.0	11.2
1	3	4	11.0	11.2	1	3	4	11.0	11.2	1	3	4	11.0	11.2	1	3	4	11.0	11.2	1	3	4	11.0	11.2
1	3	5	11.0	11.2	1	3	5	11.0	11.2	1	3	5	11.0	11.2	1	3	5	11.0	11.2	1	3	5	11.0	11.2
1	3	6	11.0	11.2	1	3	6	11.0	11.2	1	3	6	11.0	11.2	1	3	6	11.0	11.2	1	3	6	11.0	11.2
1	3	7	11.0	11.2	1	3	7	11.0	11.2	1	3	7	11.0	11.2	1	3	7	11.0	11.2	1	3	7	11.0	11.2
1	4	0	11.0	11.2	1	4	0	11.0	11.2	1	4	0	11.0	11.2	1	4	0	11.0	11.2	1	4	0	11.0	11.2
1	4	1	11.0	11.2	1	4	1	11.0	11.2	1	4	1	11.0	11.2	1	4	1	11.0	11.2	1	4	1	11.0	11.2
1	4	2	11.0	11.2	1	4	2	11.0	11.2	1	4	2	11.0	11.2	1	4	2	11.0	11.2	1	4	2	11.0	11.2
1	4	3	11.0	11.2	1	4	3	11.0	11.2	1	4	3	11.0	11.2	1	4	3	11.0	11.2	1	4	3	11.0	11.2
1	4	4	11.0	11.2	1	4	4	11.0	11.2	1	4	4	11.0	11.2	1	4	4	11.0	11.2	1	4	4	11.0	11.2
1	4	5	11.0	11.2	1	4	5	11.0	11.2	1	4	5	11.0	11.2	1	4	5	11.0	11.2	1	4	5	11.0	11.2
1	4	6	11.0	11.2	1	4	6	11.0	11.2	1	4	6	11.0	11.2	1	4	6	11.0	11.2	1	4	6	11.0	11.2
1	4	7	11.0	11.2	1	4	7	11.0	11.2	1	4	7	11.0	11.2	1	4	7	11.0	11.2	1	4	7	11.0	11.2
1	5	0	11.0	11.2	1	5	0	11.0	11.2	1	5	0	11.0	11.2	1	5	0	11.0	11.2	1	5	0	11.0	11.2
1	5	1	11.0	11.2	1	5	1	11.0	11.2	1	5	1	11.0	11.2	1	5	1	11.0	11.2	1	5	1	11.0	11.2
1	5	2	11.0	11.2	1	5	2	11.0	11.2	1	5	2	11.0	11.2	1	5	2	11.0	11.2	1	5	2	11.0	11.2
1	5	3	11.0	11.2	1	5	3	11.0	11.2	1	5	3	11.0	11.2	1	5	3	11.0	11.2	1	5	3	11.0	11.2
1	5	4	11.0	11.2	1	5	4	11.0	11.2	1	5	4	11.0	11.2	1	5	4	11.0	11.2	1	5	4	11.0	11.2
1	5	5	11.0	11.2	1	5	5	11.0	11.2	1	5	5	11.0	11.2	1	5	5	11.0	11.2	1	5	5	11.0	11.2
1	5	6	11.0	11.2	1	5	6	11.0	11.2	1	5	6	11.0	11.2	1	5	6	11.0	11.2	1	5	6	11.0	11.2
1	5	7	11.0	11.2	1	5	7	11.0	11.2	1	5	7	11.0	11.2	1	5	7	11.0	11.2	1	5	7	11.0	11.2
1	6	0	11.0	11.2	1	6	0	11.0	11.2	1	6	0	11.0	11.2	1	6	0	11.0	11.2	1	6	0	11.0	11.2
1	6	1	11.0	11.2	1	6	1	11.0	11.2	1	6	1	11.0	11.2	1	6	1	11.0	11.2	1	6	1	11.0	11.2
1	6	2	11.0	11.2	1	6	2	11.0	11.2	1	6	2	11.0	11.2	1	6	2	11.0	11.2	1	6	2	11.0	11.2
1	6	3	11.0	11.2	1	6	3	11.0	11.2	1	6	3	11.0	11.2	1	6	3	11.0	11.2	1	6	3	11.0	11.2
1	6	4	11.0	11.2	1	6	4	11.0	11.2	1	6	4	11.0	11.2	1	6	4	11.0	11.2	1	6	4	11.0	11.2
1	6	5	11.0	11.2	1	6	5	11.0	11.2	1	6	5	11.0	11.2	1	6	5	11.0	11.2	1	6	5	11.0	11.2
1	6	6	11.0	11.2	1	6	6	11.0	11.2	1	6	6	11.0	11.2	1	6	6	11.0	11.2	1	6	6	11.0	11.2
1	6	7	11.0	11.2	1	6	7	11.0	11.2	1	6	7	11.0	11.2	1	6	7	11.0	11.2	1	6	7	11.0	11.2
1	7	0	11.0	11.2	1	7	0	11.0	11.2	1	7	0	11.0	11.2	1	7	0	11.0	11.2	1	7	0	11.0	11.2
1	7	1	11.0	11.2	1	7	1	11.0	11.2	1	7	1	11.0	11.2	1	7	1	11.0	11.2	1	7	1	11.0	11.2
1	7	2	11.0	11.2	1	7	2	11.0	11.2	1	7	2	11.0	11.2	1	7	2	11.0	11.2	1	7	2	11.0	11.2
1	7	3	11.0	11.2	1	7	3	11.0	11.2	1	7	3	11.0	11.2	1	7	3	11.0	11.2	1	7	3	11.0	11.2
1	7	4	11.0	11.2	1	7	4	11.0	11.2	1	7	4	11.0	11.2	1	7	4	11.0	11.2	1	7	4	11.0	11.2
1	7	5	11.0	11.2	1	7	5	11.0	11.2	1	7	5	11.0	11.2	1	7	5	11.0	11.2	1	7	5	11.0	11.2
1	7	6	11.0	11.2	1	7	6	11.0	11.2	1	7	6	11.0	11.2	1	7	6	11.0	11.2	1	7	6	11.0	11.2
1	7	7																						

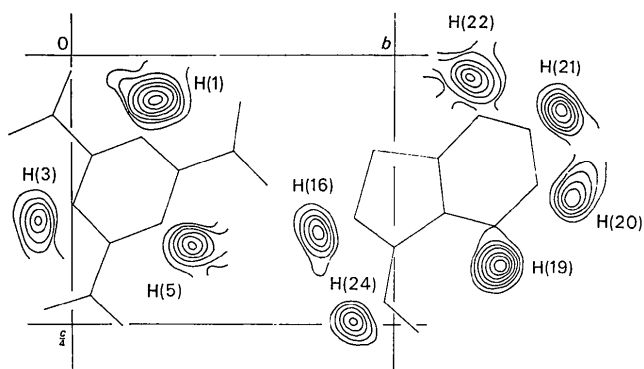


Fig. 1. Sections de la série-différence de Fourier projetées suivant l'axe *a*. Les courbes sont tracées tous les $0,1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$, la première représentant $0,1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$.

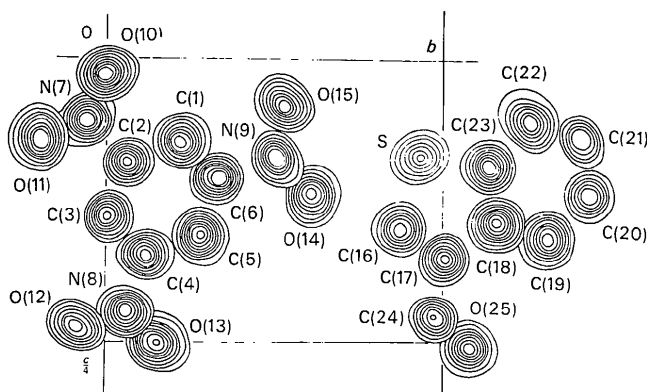


Fig. 2. Sections de la densité électronique projetées suivant l'axe *a*. Pour les atomes légers, les courbes sont tracées tous les $\text{e.}\text{\AA}^{-3}$, le niveau zéro étant omis. L'atome de soufre est dessiné avec une courbe tous les 5 électrons, la première étant le niveau $1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$, la deuxième le niveau $5 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$.

Tableau 4. Distances intermoléculaires inférieures à $3,50 \text{ \AA}$

Symétrie			Mol 1	
$1-x$	$-y$	$-z$	1	
$1-x$	$y-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}-z$	2	
x	$y-1$	z	3	
x	$y+1$	z	4	
$1+x$	y	z	5	
$1+x$	y	z	6	
$1-x$	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$	7	
$1+x$	$1+y$	z	8	
$1-x$	$1-y$	z	9	
$-x$	$-y$	$-z$	10	
$-x$	$y-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}-z$	11	

Molécule	Molécule	Distance	van der Waals
O(14)	S	8	$3,220 \text{ \AA}^*$
O(10)	S	10	$3,153^*$
O(15)	O(15)	9	$2,983^*$
O(10)	O(10)	2	$3,010^*$
O(13)	O(12)	7	$2,967^*$
O(15)	O(11)	5	$3,321$
O(14)	O(11)	5	$3,393$
O(14)	O(25)	3	$3,364$
O(13)	O(25)	7	$3,456$
O(12)	O(25)	3	$3,367$
N(7)	O(10)	3	$3,212$
N(8)	O(12)	5	$3,235$
N(9)	O(11)	2	$3,411$
C(1)	O(10)	2	$3,218^*$
C(2)	O(10)	2	$3,327^*$
C(3)	O(14)	4	$3,432$
C(4)	O(12)	3	$3,353^*$
C(5)	O(12)	3	$3,154^*$
H(5)	O(12)	3	$2,860$
O(16)	C(25)	11	$3,429$
O(13)	C(17)	6	$3,498$
O(13)	C(24)	6	$3,414$
O(13)	C(24)	7	$3,054^*$
O(13)	H(24)	7	$2,704$
O(14)	C(16)	8	$3,131^*$
O(14)	H(16)	8	$2,609$
O(11)	C(20)	4	$3,429$

* Signale les distances les plus courtes.

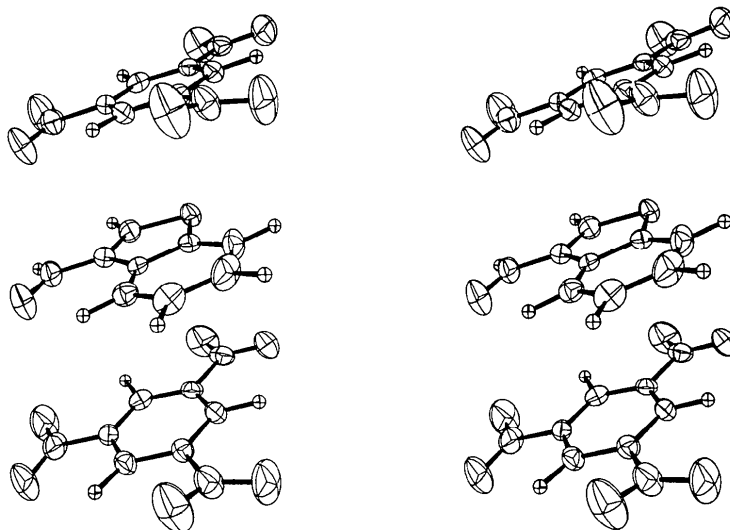


Fig. 3. Vue stéréoscopique d'un ensemble BTCHO-TNB-BTCHO.

Tableau 5. Distances intramoléculaires (en Å)

TNB		BTCHO	
C(1)–C(2)	1,360 (6)	C(18)–C(19)	1,392 (6)
C(2)–C(3)	1,390 (6)	C(19)–C(20)	1,381 (7)
C(3)–C(4)	1,373 (6)	C(20)–C(21)	1,409 (8)
C(4)–C(5)	1,388 (6)	C(21)–C(22)	1,387 (8)
C(5)–C(6)	1,398 (6)	C(22)–C(23)	1,392 (7)
C(6)–C(7)	1,376 (6)	C(23)–C(18)	1,402 (6)
Longueur moyenne:	1,380 ± 0,016		1,394 ± 0,009
Iwasaki & Saito (1970):	1,384		
Hanson (1964):	1,383		
C(2)–N(7)	1,472 (6)	C(16)–C(17)	1,367 (6)
C(4)–N(8)	1,460 (6)	C(17)–C(18)	1,451 (6)
C(6)–N(9)	1,470 (6)	C(17)–C(24)	1,455 (6)
		C(24)–O(25)	1,208 (7)
Longueur moyenne:	1,467 ± 0,003	S–C(16)	1,704 (5)
Iwasaki & Saito:	1,468	S–C(23)	1,733 (5)
Hanson:	1,480	(Valeur S–C dans le thiophène:	1,718)
N(7)–O(0)	1,226		
N(7)–O(11)	1,198		
N(8)–O(12)	1,204		
N(8)–O(13)	1,212		
N(9)–O(14)	1,207		
N(9)–O(15)	1,227		
Longueur moyenne:	1,212 ± 0,012		
Iwasaki & Saito:	1,233		
Hanson:	1,242		

Tableau 6. Angles intramoléculaires (en degrés) $\rho=0,4^\circ$

TNB	Moyenne Iwasaki & Saito Hanson			BTCHO		
C(1)–C(2)–C(3)	122,7	} 123,1 ± 0,3	122,5	123,3	C(18)–C(19)–C(20)	119,4
C(3)–C(4)–C(5)	123,2				C(19)–C(20)–C(21)	120,4
C(5)–C(6)–C(7)	123,5				C(20)–C(21)–C(22)	120,9
C(6)–C(1)–C(2)	117,5	} 116,9 ± 0,9	117,2	116,7	C(21)–C(22)–C(23)	117,9
C(2)–C(3)–C(4)	117,5				C(22)–C(23)–C(18)	121,7
C(4)–C(5)–C(6)	115,6				C(23)–C(18)–C(19)	119,6
					Valeur moyenne	120,0 ± 1,1
C(2)–N(7)–O(10)	116,6	} 118,9 ± 0,9	118,0	117,7	C(23)–S–C(16)	91,6
C(2)–N(7)–O(11)	119,3				C(16)–C(17)–C(18)	112,3
C(4)–N(8)–O(12)	118,6				C(17)–C(18)–C(23)	110,6
C(4)–N(8)–O(13)	118,2				C(18)–C(23)–S	112,0
C(6)–N(9)–O(14)	118,1				S–C(16)–C(17)	113,5
C(6)–N(9)–O(15)	117,0				Valeur moyenne	112,1 ± 1,0
C(1)–C(2)–N(7)	119,8	} 118,4 ± 0,8	118,7	118,4	C(22)–C(23)–S	126,2
C(3)–C(2)–N(7)	117,6				C(19)–C(18)–C(17)	129,8
C(3)–C(4)–N(8)	118,0				C(16)–C(17)–C(24)	120,6
C(5)–C(4)–N(8)	118,8				C(18)–C(17)–C(24)	127,1
C(5)–C(6)–N(9)	117,6				C(17)–C(24)–O(25)	125,2
C(1)–C(6)–N(9)	118,9					
O(10)–N(7)–O(11)	124,1	} 124,0 ± 0,7	123,9	124,7		
O(12)–N(8)–O(13)	123,2					
O(14)–N(9)–O(15)	124,9					

Tableau 7. Plans moyens

Equation du plan: $AX + BY + CZ + D = 0$ où X, Y, Z sont les coordonnées atomiques en Å dans le trièdre $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. D est la distance à l'origine.

Plan		A	B	C	D
I	Cycle benzénique TNB	0,8627	–0,3815	–0,3321	–2,1111
II	Cycle benzénique B.T	0,8703	–0,3696	–0,3256	+1,2311
III	Thiophène	0,8651	–0,3831	–0,3237	+1,2451
IV	N(7)–O(10)–O(11)	0,8745	–0,3601	–0,3744	–2,0304
V	N(8)–O(12)–O(13)	0,8245	–0,4107	–0,3893	–1,6155
VI	N(9)–O(14)–O(15)	0,9570	–0,2816	–0,0690	–3,5601
VII	C(17)–C(24)–O(25)	0,8388	–0,4397	–0,3211	+1,2369

Tableau 7 (suite)

Distances des atomes aux plans

Plan	Ecart-type entre parenthèses		
	I	II	III
C(1)	-0,003 (4)*		
C(2)	+0,003 (4)*		
C(3)	-0,003 (4)*		
C(4)	+0,003 (4)*		
C(5)	-0,003 (4)*		
C(6)	+0,003 (4)*		
N(7)	+0,013 (4)		
N(8)	+0,037 (4)		
N(9)	-0,015 (4)		
O(10)	-0,045 (5)		
O(11)	+0,051 (5)		
O(12)	+0,010 (5)		
O(13)	+0,124 (5)		
O(14)	-0,345 (5)		
O(15)	+0,286 (5)		
C(16)		-0,038 (5)	-0,003 (5)*
C(17)		-0,016 (2)	+0,002 (3)*
C(18)		+0,002 (4)*	+0,002 (3)*
C(19)		0 (4)*	
C(20)		0 (4)*	
C(21)		-0,001 (5)*	
C(22)		+0,003 (5)*	
C(23)		-0,003 (5)*	-0,002 (5)*
C(24)		-0,024 (5)	-0,002
O(25)		+0,049 (4)	+0,056
S		-0,025 (1)	+0,003 (1)*

Angles des plans	I et II:	0,65°
	I et IV:	2,7
	I et V:	4,2
	I et VI:	17,9
	II et III:	0,9
	III et VII:	3,6

Distance de	I à II:	3,34 Å
	II à I':	3,51

I et II sont inclinés de 30° sur (Oyz).

* Atomes dont les coordonnées ont servi au calcul du plan moyen.

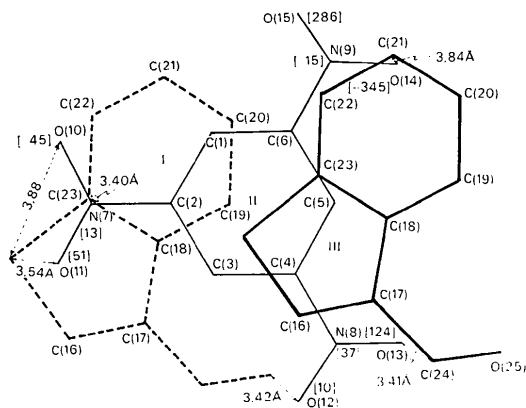


Fig. 4. Projection de deux molécules homologues de BTCHO sur la molécule de TNB intermédiaire. Sont indiquées les distances les plus courtes entre deux molécules adjacentes. Les nombres entre crochets indiquent en Å × 10³ la distance des groupements NO₂ au plan du cycle du TNB.

atomes d'hydrogène, de densité comprise entre 0,5 et 0,8 e.Å⁻³, les pics parasites ne dépassant pas 0,35 e.Å⁻³ (voir Fig. 1).

Après l'introduction des atomes d'hydrogène dans l'affinement avec un facteur de température isotrope égal à celui du carbone porteur, l'indice *R* final est égal à 0,083 pour les 2396 réflexions observées. Les facteurs de structure atomiques pour le carbone, l'azote et l'oxygène proviennent des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Les valeurs pour l'hydrogène sont prises dans les tableaux publiés par Stewart, Davidson & Simpson (1965).

On a utilisé le système de pondération suivant: la quantité à minimiser étant $w(F_o - F_c)^2$, *w* a été choisi de telle sorte que: $w = 0,30 + 0,085 F_o$ quand $F_o < 14,0$; $w = -3,0 + 0,325 F_o$ quand $F_o > 14,0$.

Les différents résultats numériques relatifs à la structure après l'affinement définitif sont rassemblés dans les Tableaux 1 à 7. La Fig. 2 représente des sections de la densité électronique projetées suivant l'axe *a*.

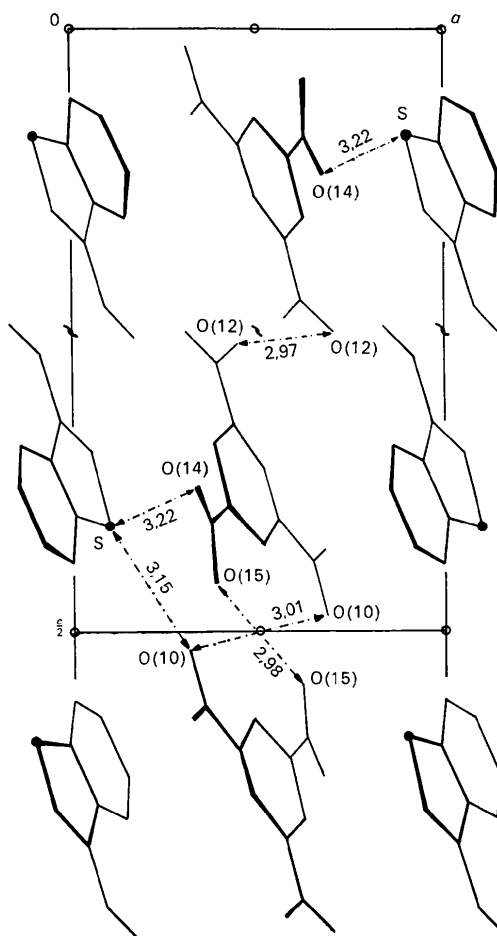


Fig. 5. Disposition des molécules dans la maille projetées suivant l'axe *b*. Distances intermoléculaires en Å.

Résultats

Disposition générale

Les molécules des deux constituants forment des empilements infinis le long de l'axe *a*, en séquence alternée. Une vue stéréoscopique, obtenue à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965) est visible sur la Fig. 3. L'angle des plans des molécules avec l'axe *a* est très voisin de 60°, et ces plans forment entre eux un angle faible de 0,65°. La Fig. 4 représente une molécule de TNB en sandwich entre deux molécules de BTCHO, vue perpendiculairement à l'ensemble. On notera que la disposition n'est pas tout-à-fait symétrique, le plan du TNB n'étant pas situé exactement à mi-distance entre les plans de BTCHO.

Par exemple, les atomes C(1) et C(2) d'une part, et C(4) et C(5) d'autre part du cycle benzénique du TNB,

sont situés respectivement à 3,40 et 3,53 Å du cycle benzénique du BTCHO. Un décentrement du même ordre a déjà été observé dans le cas du complexe TNB-triaminobenzène (Wasaki & Saito, 1970). Ces distances cycle à cycle sont égales ou supérieures à la distance de van der Waals. Les distances entre l'atome de soufre et les atomes d'oxygène les plus proches ont été représentées sur les Fig. 5 et 6. Elles sont de l'ordre des distances de van der Waals. On relève trois distances C-(H)···O particulièrement courtes :

O(13) (<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>)···H-C(24) ($1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$)	: 3,054 Å
O(14) (<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>)···H-C(16) ($1+x, 1+y, z$)	: 3,131 Å
O(12) ($1-x, y-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$)···H-C(5) (<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>)	: 3,154 Å

Molécule de TNB

La molécule est représentée sur la Fig. 7(a). Le cycle

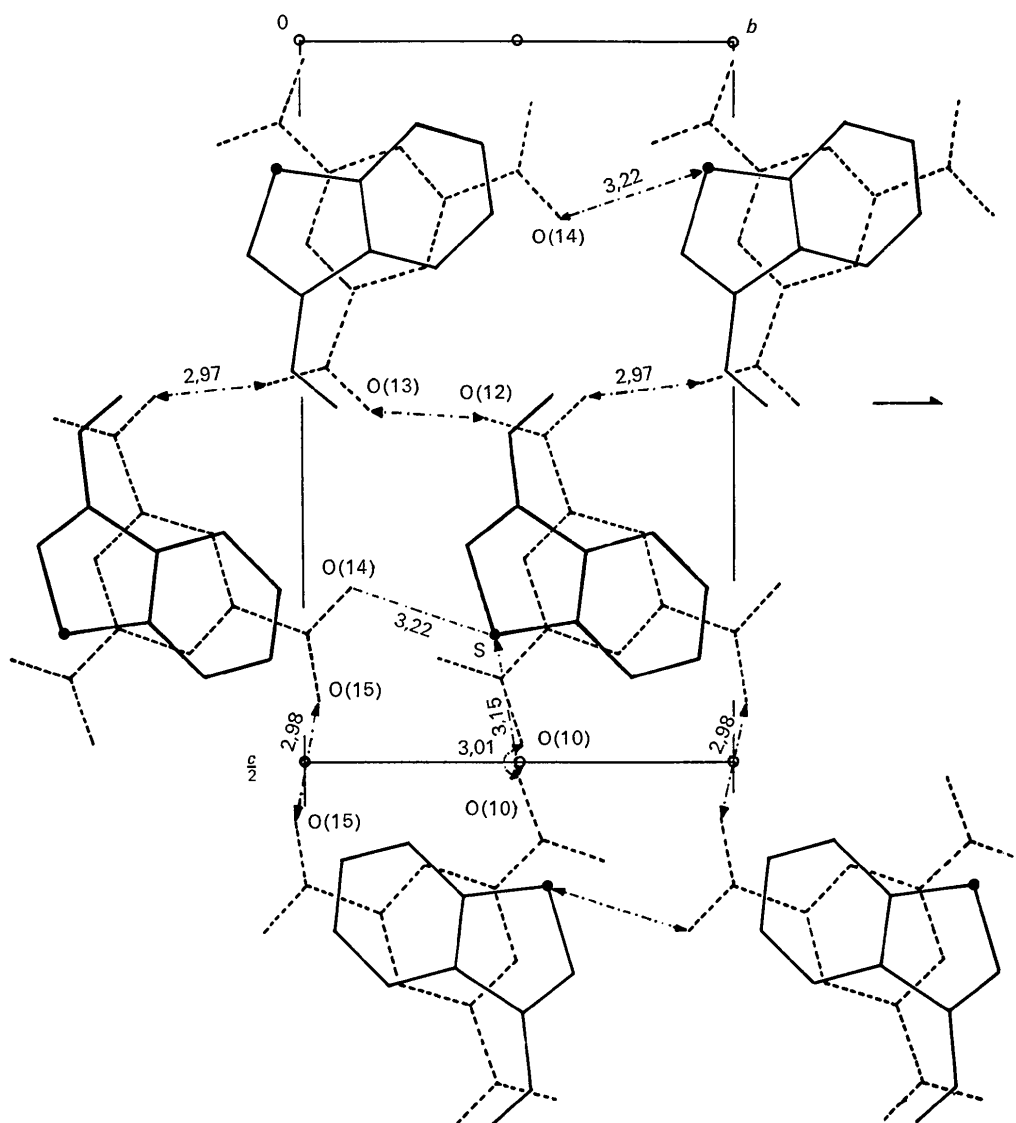


Fig. 6. Disposition des molécules dans la maille projetées suivant l'axe *a*. Distances intermoléculaires en Å.

benzénique est évidemment plan, aucun de ses atomes ne s'écartant de plus de 0,003 Å du plan moyen. Les atomes d'azote sont à peu près situés également dans ce plan, mais les groupements NO₂ accusent des angles importants avec le plan du cycle N(9)O₂: 17,9°, N(7)O₂: 2,7°, N(8)O₂: 4,2°. Ces déformations sont habituelles aussi bien pour les complexes qui nous occupent (Hanson, 1964; 1965, Iwasaki & Saito, 1970), que pour de nombreux dérivés aromatiques nitrés. La rotation de ces groupements semble résulter de l'arrangement des molécules dans la maille. Les distances des atomes N(7) N(8) et N(9) aux des trois atomes liés C, O, O, étant respectivement de 0,009, -0,011 et 0,009 Å.

Nous avons relevé, dans le Tableau 1, le facteur de température isotrope moyen correspondant aux coefficients d'agitation anisotrope en fin d'affinement. Les valeurs sont assez faibles pour le cycle benzénique, et plus importantes, ce qui est normal, pour les groupes NO₂. On voit nettement sur la Fig. 3, l'allongement des ellipsoïdes thermiques des atomes d'oxygène perpendiculairement au plan de la molécule.

Nous avons comparé, dans les Tableaux 5 et 6 les valeurs moyennes des angles et distances de la molécule de TNB avec celles obtenues par Wasaki & Saito (1970) dans le complexe TNB-triaminobenzène, et celles obtenues par Hanson (1965) dans le complexe TNB-azulène. L'accord est excellent.

Molécule de formyl-3 benzothiophène

La molécule est représentée sur la Fig. 7(b). On constate que l'oxygène aldéhydique est en position *cis* par rapport au cycle benzénique, conformation la plus probable d'après des considérations d'ordre chimique. L'ensemble n'est pas strictement plan comme l'imposerait une conjugaison maximale des liaisons doubles. Ces liaisons doubles sont nettement localisées dans le cycle du thiophène: C(16)-C(17) 1,367 Å, C(17)-C(18) 1,455 Å. Ces valeurs sont à rapprocher de celles trouvées par Bonham & Momany (1963) pour la molécule de thiophène 1,370 Å et 1,420 Å respectivement. L'atome d'oxygène se trouve distant de 0,565 Å du plan moyen formé par les atomes du cycle thiophénique et la liaison C(24)-O(25) fait un angle de 3,6° avec ce même plan. En outre, les plans des noyaux thiophénique et benzénique font entre eux un angle de 0,9°, valeur que l'on considère comme significative. La distorsion de la molécule est représentée sur le schéma de la Fig. 8.

Conclusion

La structure du complexe TNB-BTCHO ne montre aucun fait saillant par rapport aux structures de même type déjà connues. On constate une fois de plus que le complexe est formé d'empilement de molécules parallèles alternées, la distance d'empilement étant ici égale ou très légèrement supérieure à la distance de van der Waals. Conformément aux idées reçues, ceci implique que le complexe étudié soit de force faible en

accord avec l'effet attracteur d'électrons du groupement formyle porté par le benzothiophène. Il peut donc paraître surprenant que ce complexe ne soit pas le siège de mouvement moléculaires en contraste avec d'autres de force beaucoup plus grande, tel que TNB-indole (Alexandre & Rigny, 1971). Ceci semble indiquer que la 'rigidité' d'un complexe donné ne résulte pas de l'interaction directe, qui n'est pas dirigée, mais

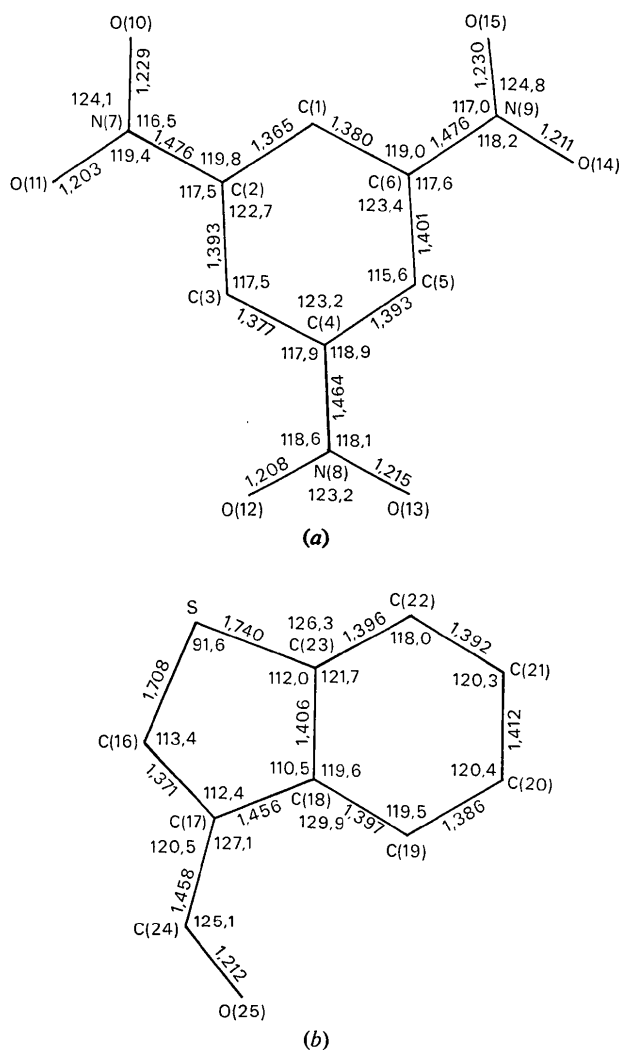


Fig. 7. (a) Distances (Å) et angles (°) intramoléculaires de la molécule de TNB. (b) Distances (Å) et angles (°) intramoléculaires de la molécule de BTCHO.

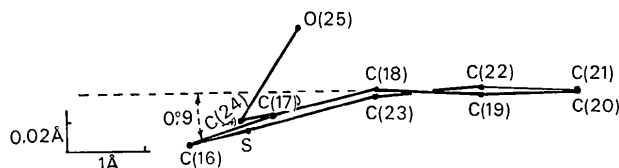


Fig. 8. Profil de la molécule de formylbenzothiophène.

d'effets subsidiaires dus aux forces de van der Waals et surtout aux interactions dipole-dipole. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons entrepris un calcul pour estimer la part qui revient à l'interaction quadrupolaire dans l'énergie de cohésion du cristal.

Références

- ALEXANDRE, M. & RIGNY, P. (1972). *Mol. Cryst.* Sous presse.
 BONHAM, R. A. & MOMANY, F. A. (1963). *J. Phys. Chem.* **67**, 2474.

- BUSING, W. R., MARTIN, K. Q. & LEVY, H. A. (1964). *ORFLS, a Fortran Crystallographic Least-squares Program*. UJAE Report ORNL-TM-305.
 HANSON, A. W. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 559.
 HANSON, A. W. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 19.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 IWASAKI, F. & SAITO, Y. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 251.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 PASCARD, R. (1972). *Mol. Cryst.* Sous presse.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.

Acta Cryst. (1972) **B28**, 1935

The Crystal Structure of the 1:1 Complex of Anthracene and 1,2,4,5-Tetracyanobenzene

BY H. TSUCHIYA, F. MARUMO AND Y. SAITO

Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Roppongi-7, Minato-ku, Tokyo 106, Japan

(Received 22 November 1971)

The crystals are monoclinic, space group *Cm* with cell dimensions: $a=9.505$, $b=12.748$, $c=7.417$ Å, $\beta=92.45^\circ$ and $Z=2$. The structure was deduced from Patterson synthesis and refined by the full-matrix least-squares method from three-dimensional intensity data collected by the diffractometer method using Mo $K\alpha$ radiation. The final R value is 0.051 for the 646 observed reflexions. The component molecules are stacked alternately in infinite columns parallel to the c axis. The spacings between overlapping molecules are 3.42 and 3.44 Å. The charge transfer interaction seems to be weak. Bond lengths and angles in the component molecules agree reasonably well with values for other structures.

Introduction

The crystal structure of the 1:1 complex of anthracene with 1,2,4,5-tetracyanobenzene (TCNB) was determined as part of a series of investigations of the crystal structures of charge transfer complexes containing TCNB as an electron acceptor (Ohashi, Iwasaki & Saito, 1967; Kumakura, Iwasaki & Saito, 1967; Niimura, Ohashi & Saito, 1968). Our interest lies in the study of molecular interaction.

Experimental

Orange crystals of the 1:1 molecular complex with parallelepiped form were obtained on standing a solution of the component molecules in a mixture of dichloromethane and ethyl acetate at room temperature. The intensity data and unit-cell dimensions were measured with a Rigaku four-circle diffractometer.

The crystal data are:

$C_{14}H_{10} \cdot C_{10}H_2N_4$, F.W. 356.4, monoclinic, $a=9.505 \pm 0.001$, $b=12.748 \pm 0.002$, $c=7.417 \pm 0.002$ Å, $\beta=92.45 \pm 0.02^\circ$, $U=897.9$ Å³, $D_m=1.30$ g.cm⁻³ by flotation, $Z=2$, $D_x=1.31$ g.cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha, \lambda=0.70926 \text{ Å})=0.67$ cm⁻¹.

Space group: *C2/m*, *Cm* or *C2* from the systematic absences, hkl absent when $h+k$ odd.

A specimen of dimensions $0.15 \times 0.20 \times 0.29$ mm was mounted with the c axis parallel to the φ axis of the diffractometer. Mo $K\alpha$ radiation monochromated by graphite crystal was used. The ω -scan technique was employed at rate of 1° per minute. In total 1660 reflexions were measured up to $2\theta=70^\circ$. However those reflexions of which $|F_o|$ was less than 3.0 were regarded as unobserved in view of the accuracy of measurement. The remaining 646 reflexions were adopted for the structure determination. They were corrected for

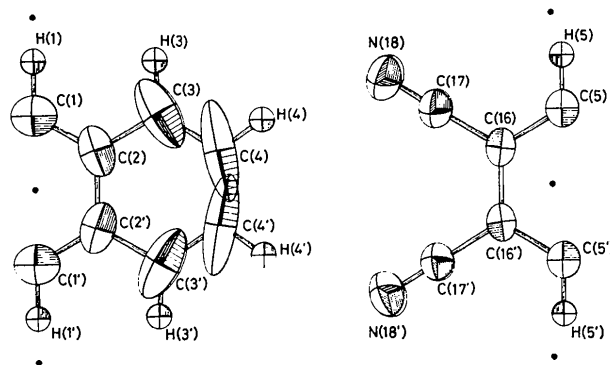


Fig. 1. ORTEP plot of the thermal ellipsoids enclosing a probability of 50% (Johnson, 1965), viewed along the c^* axis.