

HOLLINGWORTH, R. W. & HACOBIAN, S. (1974). *Aust. J. Chem.* **27**, 1381–1389.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

LIVINGSTON, H. K., SULLIVAN, J. D. & MUSHER, J. I. (1968). *J. Polymer Sci.* **C22**, 195–202.  
 MAGNUSON, D. W. (1957). *J. Chem. Phys.* **27**, 223–226.  
 MUSHER, J. I. (1969). *Angew. Chem. Int. Ed.* **8**, 54–68.  
 RODE, B. M. (1975). *J. Chem. Soc. Faraday II*, **71**, 481–495.  
 SMITH, D. F. (1953). *J. Chem. Phys.* **21**, 609–614.

*Acta Cryst.* (1977). **B33**, 1622–1624

## Tétrafluoroborate de *N,N*-Diméthyl-(*O*-éthyl)phénylpropiolamidium

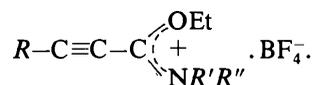
PAR M. VAN MEERSSCHE, G. GERMAIN ET J. P. DECLERCQ

*Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, 1 place L. Pasteur, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique*

(Reçu le 5 janvier 1977, accepté le 17 janvier 1977)

**Abstract.**  $[C_{13}H_{16}NO]^+BF_4^-$ ; monoclinic, space group  $P2_1/m$ ;  $a = 12.072$  (5),  $b = 6.866$  (3),  $c = 8.912$  (4) Å;  $\beta = 93.22^\circ$ ;  $Z = 2$ ;  $V = 737.5$  Å<sup>3</sup>;  $D_x = 1.30$  g cm<sup>-3</sup>. The structure was solved by direct methods and refined by block-diagonal least squares to an  $R$  of 0.127. Organic cations lie in the symmetry planes. Strong interaction occurs between the short triple bond and the aromatic ring.

**Introduction.** Baum & Viehe (1976) ont émis l'idée que la fonction iminium  $>C=N^+<$  directement implantée sur une liaison multiple doit exercer sur celle-ci un effet inductif et mésomère important, susceptible de se manifester par des additions de Diels–Alder ou des cycloadditions dipolaires-1,3 faciles. Ils ont vérifié cette hypothèse sur une série originale de dérivés



Nous avons, de notre côté, vérifié et analysé la structure du dérivé dans lequel  $R = C_6H_5$ , et  $R' = R'' = CH_3$ . Les conditions d'enregistrement du spectre de diffraction sont données au Tableau 1.

Les extinctions systématiques du spectre de diffraction donnent le choix entre les groupes spatiaux  $P2_1$  et

$P2_1/m$ . Afin de ne pas préjuger de l'existence de plans de symétrie dans la structure, celle-ci a été résolue, par application de la chaîne de programmes *MULTAN* 74 (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974), dans l'hypothèse d'une symétrie  $P2_1$ . La première synthèse de Fourier, calculée au moyen des 250 coefficients  $E$  les plus élevés, a fait apparaître la position de tous les atomes, hormis les hydrogènes. A l'exception de deux atomes de fluor de l'ion  $BF_4^-$ , tous les atomes de l'unité asymétrique du motif présentent des coordonnées  $y$  très voisines, de telle sorte qu'on peut, en bonne approximation, les localiser dans un plan moyen unique, perpendiculaire à l'axe binaire. L'écart moyen des positions individuelles par rapport à

Tableau 2. *Coordonnées des atomes* ( $\times 10^4$ ) *avec écarts-type*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C(1)	-23 (6)	7500 (0)	7238 (8)
C(2)	-973 (7)	7500 (0)	8093 (8)
C(3)	-2003 (6)	7500 (0)	7326 (8)
C(4)	-2086 (6)	7500 (0)	5752 (8)
C(5)	-1210 (6)	7500 (0)	4901 (8)
C(6)	-161 (6)	7500 (0)	5648 (8)
C(7)	830 (5)	7500 (0)	4795 (7)
C(8)	1624 (5)	7500 (0)	4142 (7)
C(9)	2685 (5)	7500 (0)	3458 (6)
N(10)	2750 (5)	7500 (0)	1990 (6)
C(11)	1707 (6)	7500 (0)	919 (8)
C(12)	3791 (6)	7500 (0)	1288 (8)
O(13)	3588 (4)	7500 (0)	4287 (4)
C(14)	3553 (6)	7500 (0)	5950 (8)
C(15)	4738 (7)	7500 (0)	6532 (8)
B(16)	7038 (9)	7500 (0)	1434 (11)
F(17)	6356 (5)	7500 (0)	143 (5)
F(18)	7617 (3)	9050 (6)	1462 (4)
F(19)	6400 (4)	7500 (0)	2695 (5)

Tableau 1. *Conditions expérimentales*

Spectre relevé sur un diffractomètre Picker à quatre cercles commandé par cartes perforées  
 Source Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418$  Å; filtre Ni  
 Balayage  $\omega-2\theta$ ;  $\theta_{max} = 50^\circ$   
 Nombre de réflexions indépendantes mesurées: 826  
 Nombre de réflexions observées: 668  
 Critère d'observation  $I/\sigma(I) \geq 2,5$

ce plan est de 0,027 Å, l'écart maximum étant de 0,07 Å. De plus, les deux atomes de fluor dont il a été question plus haut, se disposent symétriquement par rapport à ce plan. Leurs coordonnées, dans cette première série de Fourier, sont:  $x = 0,7659$  et  $0,7660$ ,  $z = 0,1397$  et  $0,1398$  et la moyenne des  $y$  correspond à une position qui ne s'écarte que de 0,003 Å du plan moyen. Tout ceci nous a fait conclure à l'existence de plans de symétrie. Dès lors, l'affinement de la structure a été mené sur la base d'une symétrie  $P2_1/m$ . Nous avons utilisé à cet effet les programmes de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966). L'indice conventionnel  $R$  prend une valeur finale de 0,127 en le calculant sur les seules réflexions observées.

Les Tableaux 2, 3 et 4 donnent respectivement les paramètres atomiques,\* les distances interatomiques et les angles de valence en adoptant les schémas de numérotation des Figs. 1 et 2.

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32423: 8 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 3. Distances interatomiques (Å)

C(1)—C(2)	1,412 (11)	C(9)—N(10)	1,315 (8)
C(1)—C(6)	1,418 (10)	C(9)—O(13)	1,282 (7)
C(2)—C(3)	1,385 (11)	N(10)—C(11)	1,537 (10)
C(3)—C(4)	1,401 (11)	N(10)—C(12)	1,435 (10)
C(4)—C(5)	1,336 (10)	O(13)—C(14)	1,485 (8)
C(5)—C(6)	1,396 (10)	C(14)—C(15)	1,494 (11)
C(6)—C(7)	1,453 (10)	B(16)—F(17)	1,377 (11)
C(7)—C(8)	1,149 (9)	B(16)—F(18)	1,273 (7)
C(8)—C(9)	1,449 (9)	B(16)—F(19)	1,398 (11)

Tableau 4. Angles de valence (°)

C(2)—C(1)—C(6)	119,1 (5)
C(1)—C(2)—C(3)	117,9 (6)
C(2)—C(3)—C(4)	120,4 (6)
C(3)—C(4)—C(5)	123,7 (6)
C(4)—C(5)—C(6)	117,1 (5)
C(1)—C(6)—C(5)	121,9 (5)
C(1)—C(6)—C(7)	118,0 (5)
C(5)—C(6)—C(7)	120,1 (5)
C(6)—C(7)—C(8)	178,9 (6)
C(7)—C(8)—C(9)	174,5 (6)
C(8)—C(9)—N(10)	121,5 (5)
C(8)—C(9)—O(13)	120,1 (4)
N(10)—C(9)—O(13)	118,5 (4)
C(9)—N(10)—C(11)	121,7 (5)
C(9)—N(10)—C(12)	122,4 (5)
C(11)—N(10)—C(12)	115,9 (5)
C(9)—O(13)—C(14)	120,3 (4)
O(13)—C(14)—C(15)	105,4 (4)
F(17)—B(16)—F(18)	108,6 (7)
F(17)—B(16)—F(19)	109,9 (6)
F(18)—B(16)—F(20)	113,5 (7)
F(18)—B(16)—F(19)	108,1 (6)

**Discussion.** Le cristal est formé d'ions positifs organiques de symétrie ponctuelle  $m$ , symétrie cristallographique, et d'ions négatifs BF<sub>4</sub><sup>-</sup> dont la symétrie approximative est  $mm2$ .

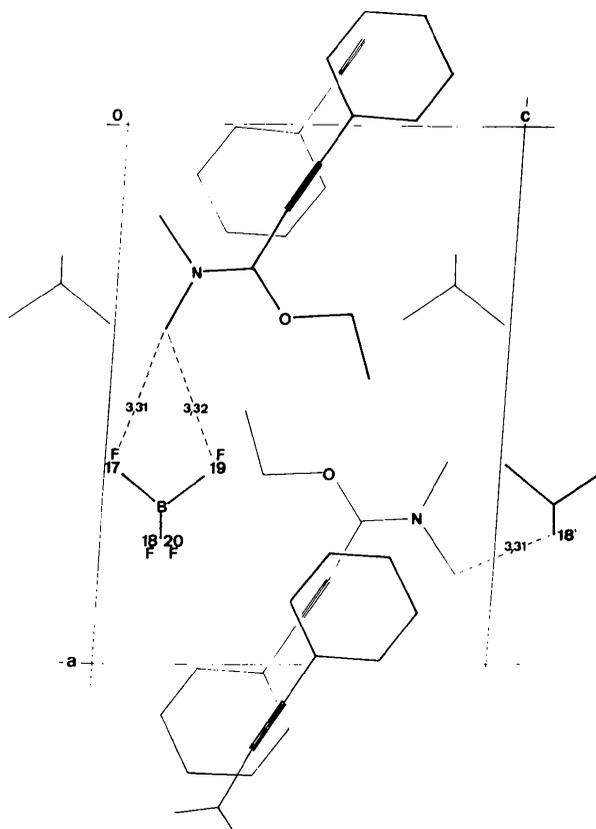


Fig. 1. Disposition des molécules dans la maille.

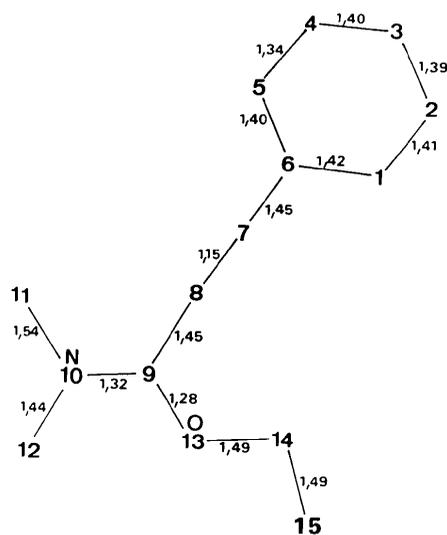


Fig. 2. Numérotation des atomes du cation et distances interatomiques.

L'anion fait apparaître deux liaisons B—F longues (1,39 Å de moyenne), celles situées dans le plan de symétrie cristallographique, et deux liaisons courtes, de 1,27 Å. L'angle que forment entre elles les liaisons courtes, 113,5°, est significativement différent de la valeur tétraédrique. De telles dissymétries de l'anion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ont été déjà souvent observées sans qu'une explication évidente puisse être avancée. Il semble exclu, en tout cas, d'invoquer ici les contacts entre cations et anions puisque, comme on le voit à la Fig. 1, chacun des atomes de fluor a un groupement méthyle dans son voisinage immédiat, et cela à une distance de 3,31 Å, tout à fait normale. Il fait toutefois remarquer que les mouvements d'agitation thermique des atomes de l'anion sont considérablement plus importants que ceux des atomes du cation.

Les longueurs des liaisons du cation sont mentionnées à la Fig. 2. Elles appellent les commentaires suivants.

(1) La distance C(4)—C(5), 1,34 Å, est inférieure de manière significative aux autres distances du cycle benzénique qui ne s'écartent pas, quant à elles, de leur valeur moyenne, 1,40 Å, compte tenu de la précision des résultats (les écarts-type calculés ne dépassent pas 0,01 Å pour les distances interatomiques).

(2) La triple liaison C(7)≡C(8) est également très courte: 1,15 Å, au lieu de la valeur classique de 1,20 Å; au vu de la proximité des liaisons raccourcies C(4)—C(5) et C(7)—C(8) dans l'empilement cristallin (Fig. 1) on pourrait penser qu'il faut chercher dans des perturbations intermoléculaires sévères la cause des écarts observés mais, curieusement, l'action réciproque de la triple liaison sur une des liaisons benzéniques conduit au raccourcissement, et donc au renforcement, de l'une et l'autre. L'existence d'une interaction importante

entre molécules superposées, au niveau des deux liaisons que nous venons de mentionner, est corroborée par l'examen des constantes d'agitation thermique; les valeurs de  $B_{22}$ , traduisant les déplacements parallèlement à l'axe  $b$ , sont sensiblement moins élevées pour les atomes proches d'une ligne passant par C(4) et C(9), ligne qui apparaît ainsi comme un axe de libration de torsion; dans ce mouvement, les déplacements des atomes des deux liaisons en contact étroit se trouvent réduits au minimum.

(3) Les distances C(9)—N(10) et C(9)—O(13) sont normales pour des liaisons qui peuvent être considérées comme partiellement doubles si l'on écrit les formes de résonance dans lesquelles la charge positive du cation est sur l'azote ou sur l'oxygène, à côté de celle où le charge est portée par C(9).

Les auteurs remercient le Professeur Viehe et le Dr Baum de leur avoir soumis ce problème et fourni les cristaux. JPD marque sa gratitude au Fonds National (Belge) de la Recherche Scientifique pour le mandat dont il bénéficie.

#### Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. National Research Council, Ottawa, Canada.  
 BAUM, J. S. & VIEHE, H. G. (1976). *J. Org. Chem.* **41**, 183–187.  
 MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN 74. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. York, Angleterre et Louvain, Belgique.

*Acta Cryst.* (1977). B33, 1624–1627

## A Photodimer of 1,1'-Trimethylene-3,3'-dipropylbisthymine

BY E. SKRZYPCZAK-JANKUN, H. MAŁUSZYŃSKA, Z. KAŁUSKI AND K. GOLANKIEWICZ

*Chemistry Department, Adam Mickiewicz University, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland*

(Received 20 December 1976; accepted 11 January 1977)

**Abstract.** C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, orthorhombic, space group  $Pn2_1a$ ,  $a = 16.907$  (3),  $b = 10.757$  (2),  $c = 10.637$  (2) Å,  $D_m = 1.29$ ,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.29$  g cm<sup>-3</sup>. The structure was solved by direct methods and refined to  $R(F) = 0.064$  for 1015 symmetry-independent reflexions. The internal cyclobutane-type photodimer has the *cis-syn*

configuration. The cyclobutane ring is puckered with a dihedral angle of 164.8°. The torsion angles about the bonds C(5)—C(5') and C(6)—C(6') are 10.4 and 10.6° respectively. The pyrimidine residues are not planar. The diazacycloheptane ring has a slight twist-chair conformation.