

## 5*H*-Dibenz[*b,f*]azépinecarboxamide-5 (Carbamazépine)

PAR J. P. REBOUL, B. CRISTAU ET J. C. SOYFER

Laboratoire de Chimie Thérapeutique, Faculté de Pharmacie, Université d'Aix-Marseille II,  
27 boulevard Jean-Moulin, 13385 Marseille CEDEX 5, France

ET J. P. ASTIER

Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline, Université d'Aix-Marseille III,  
Campus Luminy, Case 913, 13288 Marseille CEDEX 2, France

(Reçu le 23 octobre 1980, accepté le 9 mars 1981)

### Abstract

The crystal structure of carbamazepine, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O, has been determined from 1521 diffractometer data by multiresolution direct methods and refined by full-matrix least squares to a final residual *R* index of 0.035. Crystals are monoclinic, *P*2<sub>1</sub>/*c*, with *a* = 7.529 (1), *b* = 11.148 (2), *c* = 15.470 (2) Å, β = 116.17 (1)°, *Z* = 4, *D<sub>c</sub>* = 1.35, *D<sub>m</sub>* = 1.36 (2) Mg m<sup>-3</sup>, *F*(000) = 496, μ(Cu *K*α) = 0.60 mm<sup>-1</sup>. The molecule has nearly the same fold configuration as imipramine and other known iminodibenzyl *N*-derivatives, but a low value of 126.6 (1)° compared to iminodibenzyl itself. Conformational parameters and the influence of the carboxamide substituent on the tricyclic system are related. The final geometry resembles a compromise between iminostilbene and urea.

### Introduction

Dans le cadre d'un ensemble de recherches effectuées sur différentes structures tricycliques biaromatiques et leurs dérivés de substitution d'intérêt pharmacologique, nous présentons la résolution cristallographique de la carbamazépine, médicament anti-épileptique, dérivé de l'imino-stilbène (Tableau 1), noyau dont la structure a récemment été publiée (Reboul, Cristau, Soyfer & Estienne, 1980).

### Données expérimentales

La carbamazépine, fournie par Ciba-Geigy, a été dissoute dans l'éthanol absolu (10 g/50 ml). L'évaporation lente à 273 K a fourni des cristaux incolores sous forme de plaquettes.

Les diagrammes obtenus sur chambre de précession avec la raie *K*α du cuivre ont permis de déterminer le groupe de symétrie et les valeurs approchées des paramètres cristallins qui ont été affinés sur diffracto-

Tableau 1. Molécule étudiée et molécules apparentées

Composé	R <sub>15</sub>	R <sub>3</sub>
Iminostilbène	H	H
Carbamazépine (antiépileptique)	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{—C—NH}_2 \\    \\ \text{O} \end{array}$	H
<i>N</i> -Morpholinométhyl-2 5 <i>H</i> -dibenz[ <i>b,f</i> ]azépine	H	

mètre automatique CAD-4 à l'aide de 25 réflexions indépendantes.

L'enregistrement des réflexions a été effectué à température ambiante (293 K) à l'aide de la raie *K*α du cuivre pour 0 < θ < 70° en balayage ω/2θ. Les intensités de quatre réflexions de référence ont été contrôlées toutes les deux heures et n'ont montré aucune variation d'intensité supérieure à 6%.

Les mesures ont ensuite été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation. Un ensemble de 1521 réflexions indépendantes répondant au critère *I* > 3σ(*I*) [σ(*I*) étant l'erreur due au comptage statistique] nous ont servi de base pour la résolution et l'affinement de la structure. Aucune correction d'absorption n'a été faite.

### Résolution et affinement de la structure

La structure a été résolue par méthode de phasage directe à l'aide du programme *SHELX* (Sheldrick, 1976). Les facteurs de structure normalisés *E* ≥ 1,2 ont été retenus pour la détermination de phase. La carte de densité électronique correspondant à la meilleure figure de mérite a fait apparaître le squelette de la molécule.

L'affinement par moindres carrés à l'aide du même programme, des paramètres relatifs aux atomes de carbone d'azote et d'oxygène affectés de facteurs d'agitation thermique isotrope, conduit à un indice résiduel  $R = 0,12$ . Une analyse de Fourier différence effectuée à ce niveau de la résolution fait apparaître l'ensemble des atomes d'hydrogène.

Quelques cycles d'affinement supplémentaires, sur l'ensemble des atomes (les atomes hydrogène étant affectés de facteurs d'agitation thermique isotrope et les atomes non hydrogène de facteurs de température anisotrope) permettent d'atteindre un indice résiduel pondéré  $R_w = 0,044$ .

La pondération des facteurs de structure est calculée à l'aide du schéma  $w = 1/[\sigma^2(F_o) + K(F_o^2)]$  avec  $K = 0,02$ .

L'indice résiduel  $R$  final non pondéré est de 0,035.\* Les valeurs des paramètres atomiques avec leurs écarts-type sont portées sur le Tableau 2.

### Géométrie moléculaire

La molécule de carbamazépine est représentée sur la Fig. 1. Les distances et angles interatomiques sont regroupés dans le Tableau 3.

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des distances et angles interatomiques faisant intervenir les atomes d'hydrogène, et des distances intra- et intermoléculaires ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36096: 17 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Coordonnées relatives ( $\times 10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes de la molécule de carbamazépine

	$x$	$y$	$z$	$B_{eq}$ ( $\text{Å}^2$ )
C(1)	1786 (3)	8859 (1)	1687 (1)	3,40 (8)
C(2)	2310 (3)	9449 (1)	2548 (1)	3,83 (8)
C(3)	4259 (3)	9457 (1)	3235 (1)	3,88 (8)
C(4)	5672 (2)	8875 (1)	3057 (1)	3,57 (8)
C(5)	6761 (2)	7694 (1)	2025 (1)	3,54 (8)
C(6)	6887 (2)	7568 (1)	1199 (1)	3,55 (8)
C(7)	6164 (3)	8388 (1)	-407 (1)	3,78 (8)
C(8)	4895 (3)	8859 (1)	-1289 (1)	4,13 (9)
C(9)	2904 (3)	8976 (1)	-1534 (1)	4,24 (9)
C(10)	2184 (2)	8611 (1)	-896 (1)	3,58 (8)
C(11)	3456 (2)	8113 (1)	-13 (1)	2,88 (7)
C(12)	5476 (2)	8012 (1)	256 (1)	3,12 (7)
C(13)	5189 (2)	8268 (1)	2185 (1)	2,92 (7)
C(14)	3203 (2)	8268 (1)	1506 (1)	2,83 (7)
N(15)	2659 (2)	7652 (1)	609 (1)	2,90 (6)
C(16)	1598 (2)	6595 (1)	410 (1)	2,67 (6)
N(17)	1417 (2)	6005 (1)	-380 (1)	3,84 (7)
O(18)	877 (2)	6223 (1)	934 (1)	3,41 (5)

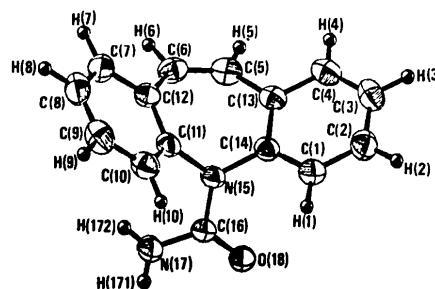


Fig. 1. Géométrie moléculaire de la carbamazépine obtenue à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965). Les ellipsoïdes de vibration des atomes non hydrogène ont une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des sphères de rayon arbitraire. La numérotation des cycles non conforme aux règles de l'IUPAC est celle des auteurs ayant étudié l'imino-stilbène et l'imino-dibenzyle (Reboul, Cristau, Estienne & Astier, 1980; Reboul, Cristau, Soyfer & Estienne, 1980).

Tableau 3. Distances ( $\text{Å}$ ) et angles ( $^\circ$ ) interatomiques

C(1)–C(2)	1,378 (2)	C(8)–C(9)	1,381 (3)
C(1)–C(14)	1,383 (2)	C(9)–C(10)	1,381 (3)
C(2)–C(3)	1,381 (2)	C(10)–C(11)	1,392 (2)
C(3)–C(4)	1,374 (2)	C(11)–C(12)	1,393 (2)
C(4)–C(13)	1,407 (2)	C(11)–N(15)	1,434 (2)
C(5)–C(6)	1,330 (2)	C(13)–C(14)	1,398 (2)
C(5)–C(13)	1,460 (2)	C(14)–N(15)	1,437 (2)
C(6)–C(12)	1,460 (2)	N(15)–C(16)	1,380 (2)
C(7)–C(8)	1,378 (3)	C(16)–N(17)	1,342 (2)
C(7)–C(12)	1,402 (2)	C(16)–O(18)	1,230 (2)
C(1)–C(2)–C(3)	120,1 (2)	C(7)–C(8)–C(9)	120,1 (2)
C(1)–C(14)–C(13)	120,9 (1)	C(8)–C(7)–C(12)	121,4 (2)
C(1)–C(14)–N(15)	120,4 (1)	C(8)–C(9)–C(10)	119,8 (2)
C(2)–C(3)–C(4)	119,8 (1)	C(9)–C(10)–C(11)	120,1 (2)
C(2)–C(1)–C(14)	120,4 (1)	C(10)–C(11)–C(12)	120,9 (1)
C(3)–C(4)–C(13)	121,6 (1)	C(10)–C(11)–N(15)	119,3 (1)
C(4)–C(13)–C(14)	117,3 (1)	C(11)–N(15)–C(14)	116,8 (1)
C(4)–C(13)–C(5)	119,2 (1)	C(11)–N(15)–C(16)	121,9 (1)
C(5)–C(6)–C(12)	126,5 (1)	C(12)–C(11)–N(15)	119,7 (1)
C(5)–C(13)–C(14)	123,5 (1)	C(13)–C(14)–N(15)	118,7 (1)
C(6)–C(5)–C(13)	128,0 (1)	C(14)–N(15)–C(16)	120,9 (1)
C(6)–C(12)–C(11)	122,9 (1)	N(15)–C(16)–N(17)	116,0 (1)
C(6)–C(12)–C(7)	119,5 (1)	N(15)–C(16)–O(18)	121,4 (1)
C(7)–C(12)–C(11)	117,6 (1)	N(17)–C(16)–O(18)	122,6 (1)

### Position relative des cycles benzéniques

Les atomes C(7→12) sont contenus dans un plan moyen  $A$ ; les atomes C(1→4) et C(13→14) le sont dans un plan moyen  $B$  (Tableau 4). La valeur du déplacement maximum des atomes à leur plan moyen (0,01  $\text{Å}$ ) traduit la planéité des cycles.

Les deux cycles ne sont pas coplanaires et font entre eux un angle de pliage  $\alpha$  de 126,6 (1) $^\circ$ , valeur qui est nettement inférieure à celles trouvées dans l'imino-stilbène et dans un dérivé non  $N$ -substitué (Tableau 5) ainsi que dans la molécule d'imino-dibenzyle où  $\alpha$  moyen vaut 152,7 $^\circ$  (Reboul, Cristau, Estienne & Astier, 1980). Cependant, l'angle de pliage dans la molécule de carbamazépine est analogue à ceux trouvés dans les dérivés  $N$ -substitués de l'imino-dibenzyle tels la clomipramine.HCl (Post & Horn, 1977) où  $\alpha =$

Tableau 4. *Ecart des atomes à leur plan moyen ainsi que l'écart de quelques autres atomes à ces plans*Code de symétrie: (i)  $-x, 1-y, -z$ .Plan A:  $0,0199x - 0,9146y - 0,4038z = -8,2257$ Plan B:  $0,3737x + 0,8365y - 0,4007z = 7,3939$ Plan C:  $-0,6701x + 0,5031y - 0,5457z = 2,7680$ Plan C':  $-0,6633x + 0,5160y - 0,5421z = 2,8761$ 

Plan A	Plan B	Plan C
C*(7) -0,001 (1)	C*(1) 0,002 (1)	N*(15) 0,001 (1)
C*(8) 0,006 (1)	C*(2) 0,001 (1)	C*(16) 0,002 (1)
C*(9) -0,002 (1)	C*(3) -0,001 (1)	N*(17) -0,001 (1)
C*(10) -0,007 (1)	C*(4) -0,002 (1)	O*(18) -0,001 (1)
C*(11) -0,013 (1)	C*(13) 0,004 (1)	
C*(12) -0,008 (1)	C*(14) -0,004 (1)	Plan C'
C(5) -0,681 (1)	C(5) 0,041 (1)	N*(15) 0,015 (1)
C(6) -0,076 (1)	C(6) 0,629 (1)	C*(16) -0,003 (1)
N(15) 0,114 (1)	N(15) -0,004 (1)	N*(17) -0,015 (1)
C(16) 1,290 (1)	C(16) -1,127 (1)	O*(18) -0,015 (1)
N(17) 2,342 (1)	N(17) -1,087 (1)	N*(15) <sup>†</sup> -0,015 (1)
O(18) 1,357 (1)	O(18) -2,101 (1)	C*(16) <sup>†</sup> 0,003 (1)
		N*(17) <sup>†</sup> 0,015 (1)
		O*(18) <sup>†</sup> 0,015 (1)
		H(171) 0,05 (2)
		H(172) 0,01 (1)
		H(171) <sup>†</sup> 0,05 (2)
		H(172) <sup>†</sup> 0,02 (2)

\* Atomes définissant les plans.

123,4° et l'imipramine.HCl (Post, Kennard & Horn, 1975) et l'imipramine.HBr (Paulus, 1978) où  $\alpha$  moyen = 126,9°. Il est à remarquer que malgré la présence du pont éthylénique la molécule de carbamazépine adopte un angle de pliage très proche de celui des dérivés *N*-substitués de l'iminodibenzyle.

### Géométrie du cycle azépine

Les atomes C(5), C(6), N(15) sont sensiblement dans les plans des cycles sur lesquels ils sont directement greffés (Tableau 4). Le cycle azépine a une conformation bateau comme en atteste la position des atomes C(5), C(6) et N(15) qui se situent du même côté du plan moyen passant par les atomes C(11)→14).

Les trois liaisons de l'atome N(15) sont coplanaires ce qui va dans le sens d'une hybridation  $sp^2$  de cet atome d'azote.

Le cycle central contrairement à celui de l'imino-stilbène n'est pas symétrique, comme en atteste les valeurs des angles de torsion  $\gamma$  et  $\tau_3$  (Tableau 5).

Dans le Tableau 6 nous avons porté des valeurs d'angles de torsion décrits suivant la convention de Klyne & Prelog (1960) et qui complètent celles du Tableau 5.

### Position du substituant carboxamide

Les atomes N(15), C(16), N(17) et O(18) du substituant carboxamide se situent très exactement

dans leur plan moyen C (Tableau 4), lequel est presque perpendiculaire [81,3 (2)°] au plan bissecteur du dièdre formé par les cycles benzéniques A et B. De plus le plan moyen C forme respectivement avec les plans des cycles benzéniques A et B des angles de 75,3 (2) et 67,2 (2)°.

Tableau 5. *Comparaison de quelques paramètres stériques pour des dérivés de structure apparentée à la carbamazépine*

Composé	Paramètres du squelette tricyclique				Paramètres du cycle azépine							
	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$\delta$ (Å)	$C_{sp^2}-N-C_{sp^2}$ (°)	$\tau_1$ (°)	$\tau_2$ (°)	$\tau_3$ (°)	$\tau_4$ (°)	$\tau_5$ (°)	$\tau_6$ (°)	$\tau_7$ (°)
Iminostilbène	144,4 (1)	28,5 (1)	0,0 (1)	5,049 (1)	123,4 (1)	5,6 (1)	24,1 (1)	0,0 (1)	-24,1 (1)	-5,6 (1)	58,6 (1)	58,6 (1)
Carbamazépine	126,6 (1)	27,2 (1)	3,6 (1)	4,841 (2)	116,8 (1)	6,7 (1)	31,5 (1)	-1,7 (1)	-32,2 (1)	-1,3 (1)	64,4 (1)	-68,7 (1)
<i>N</i> -Morpholinométhyl-2	143,6 (4)	28,3 (4)	5,2 (4)	5,072 (9)	122,2 (5)	1,9 (3)	24,6 (4)	1,9 (3)	-23,1 (4)	-9,6 (4)	59,5 (4)	-54,6 (4)
5H-dibenz[b,f]azépine												

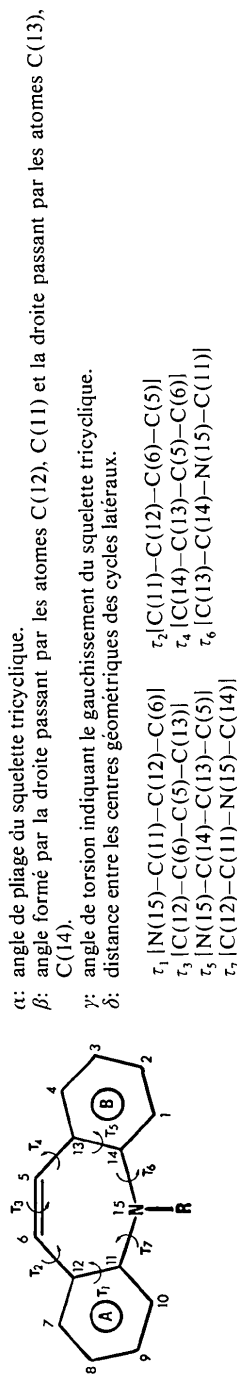


Tableau 6. Principaux angles de torsion

C(1)–C(14)–C(13)–C(5)	178,1 (1) <sup>o</sup>
C(1)–C(14)–N(15)–C(11)	–114,9 (1)
C(2)–C(1)–C(14)–N(15)	–180,0 (1)
C(4)–C(13)–C(5)–C(6)	146,6 (1)
C(7)–C(12)–C(6)–C(5)	–146,7 (1)
C(9)–C(10)–C(11)–N(15)	175,1 (1)
C(10)–C(11)–C(12)–C(6)	–175,9 (1)
C(10)–C(11)–N(15)–C(14)	113,9 (1)
C(10)–C(11)–N(15)–C(16)	–72,9 (1)
C(11)–N(15)–C(16)–N(17)	–2,2 (1)
C(11)–N(15)–C(16)–O(18)	178,1 (1)
C(12)–C(11)–N(15)–C(16)	104,5 (1)
C(13)–C(14)–N(15)–C(16)	–108,8 (1)
C(14)–N(15)–C(16)–N(17)	179,6 (1)
C(14)–N(15)–C(16)–O(18)	–9,1 (1)

Les valeurs des angles de torsion  $\tau[C(11)–N(15)–C(16)–N(17)] = -2,2 (1)$  et  $\tau[C(14)–N(15)–C(16)–N(17)] = 179,6 (1)^\circ$  plaident en faveur d'une conjugaison des orbitales  $p_z$  des atomes N(15), C(16), N(17) = 179,6 (1)<sup>o</sup> plaident en faveur d'une con-

la molécule d'urée (Caron & Donohue, 1969). Ce phénomène de conjugaison au sein de la séquence 'urée substituée'  $>N–C(=O)–NH_2$  a pour conséquence de placer le substituant carboxamide dans une position non symétrique par rapport au système tricyclique.

#### Influence du substituant carboxamide sur la configuration du système tricyclique

L'examen du Tableau 5 fait ressortir que, sous l'influence du substituant  $–CONH_2$  en N(15), les cycles aromatiques se rapprochent comme en témoignent les diminutions de l'angle de pliage  $\alpha$  et de la distance  $\delta$  entre les centres des cycles benzéniques. Ce phénomène lié à la contrainte stérique apportée par le substituant en N(15) affecte la configuration du cycle azépine en diminuant l'angle C(11)–N(15)–C(14) et en augmentant les angles de torsion  $\tau_2, \tau_4, \tau_6, \tau_7$  en valeur absolue, ce qui a pour conséquence une diminution de la conjugaison entre les cycles et le pont éthylénique. En revanche la faible valeur de l'angle de torsion  $\tau_3$  rend compte du caractère plan des liaisons C(12)–C(6)–C(5)–C(13) imprimé par le motif  $–C=C–$ .

Le rapprochement des cycles imprime certaines modifications intéressantes et notables d'angles de torsion:  $\tau[C(12)–C(11)–N(15)–C(16)] = 104,5 (1)^\circ$  (carbamazépine) par rapport à  $\tau[C(12)–C(11)–N(15)–H(15)] = 168 (2)^\circ$  (iminostilbène) et  $\tau[C(13)–C(14)–N(15)–C(16)] = -108,8 (1)^\circ$  (carbamazépine) par rapport à  $\tau[C(13)–C(14)–N(15)–H(15)] = -168 (2)^\circ$  (iminostilbène). Par rapport à l'iminostilbène, les valeurs d'angles  $\tau$  sont moins propices, dans le cas de la carbamazépine à une conjugaison entre les systèmes  $\pi$  aromatiques et le doublet libre de l'azote N(15).

En définitive, la géométrie de la molécule de carbamazépine résulte, à des contraintes stériques près, d'un compromis entre la structure de l'iminostilbène et celle de l'urée.

On notera par ailleurs que le phénomène de contrainte stérique et de rapprochement des cycles aromatiques avec déformation du cycle azépine ne s'observe pas dans le cas de la *N*-morpholinométhyl-2 5*H*-dibenz[*b,f*]azépine (Carpy, Gadret, Goursolle & Leger, 1979), composé dans lequel seul un proton est fixé en N(15).

#### Interactions moléculaires

Une vue stéréoscopique (Fig. 2) permet de mettre en évidence au niveau moléculaire, l'orientation de la chaîne amide par rapport au système tricyclique et, au niveau du contenu de la maille, l'empilement moléculaire.

Un calcul de distances interatomiques entre les molécules du cristal fait ressortir des contacts relative-



Fig. 2. Vue stéréoscopique de la carbamazépine montrant l'empilement moléculaire.

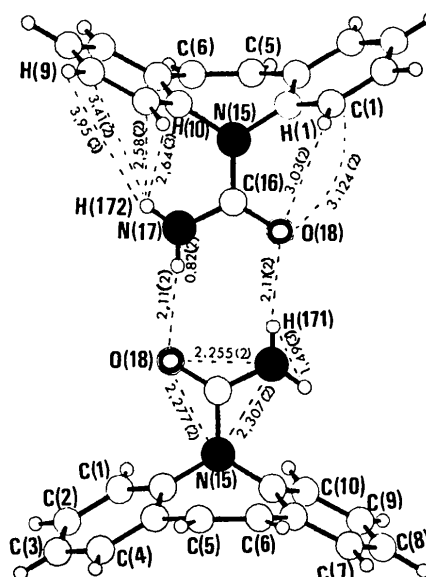


Fig. 3. Quelques contacts interatomiques (Å) dans le dimère constitué de deux molécules centrosymétriquement liées par liaisons hydrogène.

ment forts entre atomes d'hydrogène et d'oxygène des deux molécules centrosymétriquement liées. Un dessin d'un des dimères ainsi formés est porté sur la Fig. 3. Les distances H(171)···O(18) sont toutes deux égales à 2,11 Å. Les distances N(17)···O(18) valent 2,929 Å et les angles N(17)—H(171)···O(18) sont de 174°. La conséquence de la formation de dimères par liaisons hydrogène est de rendre plan deux à deux les groupements carboxamides en vis-à-vis et centrosymétriquement liés. Le plan moyen *C'* des deux groupements carboxamides d'un des dimères est porté dans le Tableau 4.

La cohésion cristalline est assurée par des contacts de van der Waals entre dimères, du type carbone—hydrogène et oxygène—hydrogène dont les plus courts sont respectivement 2,80 et 2,63 Å.

L'empilement moléculaire s'effectue perpendiculairement à l'axe *b* (Fig. 2).

*Acta Cryst.* (1981). **B37**, 1848–1852

## The Structure of the 1 : 1 Molecular Complex of Dibenzothiophene and 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane

BY JOHN D. WRIGHT AND ZAINAL A. AHMAD

*University Chemical Laboratory, University of Kent, Canterbury, Kent CT2 7NH, England*

(Received 6 February 1981; accepted 13 April 1981)

### Abstract

$C_{12}H_8S \cdot C_{12}H_4N_4$ ,  $M_r = 388.4$ , is triclinic, space group  $P1$ , with  $a = 16.316(4)$ ,  $b = 8.910(2)$ ,  $c = 6.839(3)$  Å,  $\alpha = 98.35(3)$ ,  $\beta = 98.66(4)$ ,  $\gamma = 100.13(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $D_m = 1.357$  (by flotation),  $D_c = 1.355$  Mg m<sup>-3</sup>. The structure was refined to  $R = 0.082$  for 2112 counter reflections. Alternate planar dibenzothiophene and tetracyanoquinodimethane (TCNQ) molecules, with dimensions similar to those from previous determinations, stack along *c* with the molecular planes nearly parallel to each other and perpendicular to *c*. The mean perpendicular spacings and relative orientations of dibenzothiophene and TCNQ molecules above and below are very similar. The relative orientations are not those maximizing charge-transfer interactions, and the separations (3.43 and 3.40 Å) are the largest reported for triclinic TCNQ complexes. All peripheral atoms of TCNQ but not all those of dibenzothiophene are in van der Waals contact with atoms of other molecules, and in-plane motion is larger for dibenzothiophene than TCNQ. Dibenzofuran/TCNQ has a closely related unit cell with the *a* axis halved, requiring disordered  $P\bar{1}$  or ordered  $P1$

- ### Références
- CARON, A. & DONOHUE, J. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 404.  
 CARPY, A., GADRET, M., GOURSOLLE, M. & LEGER, J. M. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 996–998.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.  
 PAULUS, E. F. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1942–1947.  
 POST, M. L. & HORN, A. S. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2590–2595.  
 POST, M. L., KENNARD, O. & HORN, A. S. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1008–1013.  
 REBOUL, J. P., CRISTAU, B., ESTIENNE, J. & ASTIER, J. P. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2108–2112.  
 REBOUL, J. P., CRISTAU, B., SOYFER, J. C. & ESTIENNE, J. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2683–2688.  
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.

structures. For dibenzothiophene/TCNQ, but not for dibenzofuran/TCNQ, such structures involve abnormally short contacts between the donor hetero atom and an N atom of TCNQ. These compounds form a continuous series of mixed-molecular complexes.

### Introduction

As part of a study of crystalline mixed-molecular complexes we have prepared the crystalline TCNQ complexes of dibenzofuran and dibenzothiophene and a series of mixed complexes (dibenzofuran)<sub>*x*</sub>(dibenzothiophene)<sub>1-*x*</sub>TCNQ ( $0 < x < 1$ ). We have determined the crystal structure of the dibenzothiophene/TCNQ complex to aid interpretation of spectroscopic and electrical-conductivity data, and to investigate the origin of the different cell dimensions of these complexes involving donor molecules of similar shapes, which are as follows at 293 K: Dibenzofuran/TCNQ ( $Z = 1$ ):  $a = 8.010(2)$ ,  $b = 8.997(2)$ ,  $c = 6.780(1)$  Å,  $\alpha = 97.75(2)$ ,  $\beta = 100.68(2)$ ,  $\gamma = 99.58(3)^\circ$ ,  $U = 466.5$  Å<sup>3</sup>. Dibenzothiophene/TCNQ ( $Z = 2$ ):  $a = 16.316(4)$ ,  $b = 8.910(2)$ ,  $c = 6.839(3)$  Å,  $a =$