

## Structure Cristalline de l'Anisaldehyde-azine

PAR J. L. GALIGNÉ ET J. FALGUEIRETTES

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences de Montpellier, France

(Reçu le 15 février 1968)

The crystal structure of anisaldehyde azine,  $\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-N=CH-C}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_3$ , has been determined from three-dimensional data collected on a single-crystal diffractometer with  $\text{Cu K}\alpha$  radiation. The crystals are monoclinic with  $a=17.46$ ,  $b=10.76$ ,  $c=8.45$  Å,  $\beta=113^\circ 48'$ ; space group  $Cc$  with 4 molecules per unit cell. The final conventional  $R$  is 9.5%. The molecules are approximately planar ( $7^\circ$  between the planes of the two benzenes rings) and forms chains parallel to  $a$ .

Dans le cadre de l'étude des produits présentant une phase nématique à la fusion, nous avons entrepris l'étude de la structure cristalline de l'anisaldéhyde-azine appelée couramment anisaldazine —  $\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-N=CH-C}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_3$ . Ce produit est en effet l'un des plus simples et des mieux cristallisés de cette catégorie.

### Données expérimentales

Des cristaux prismatiques très allongés ont été obtenus par refroidissement lent d'une solution d'anisaldazine dans le toluène.

Les mesures de paramètres et la détermination du groupe spatial ont été effectuées sur des clichés de rétigraphe et de chambre de précession. Les paramètres ont été précisés sur le diffractomètre semi-automatique à trois cercles ENRAFNONIUS qui a servi à la mesure de toutes les intensités. La densité a été mesurée par 'flotation' dans une solution de nitrate d'argent.

### Données cristallographiques

$$\begin{array}{ll} a = 17,46 \pm 0,01 \text{ \AA} & \beta = 113^\circ 48' \\ b = 10,76 \pm 0,01 & V = 1\,452,5 \text{ \AA}^3 \\ c = 8,45 \pm 0,01 & M = 268 \\ D_{\text{mes}} = 1,21 & D_{\text{calc}} = 1,22 \quad Z = 4 \end{array}$$

Les lois d'extinction conduisent à deux groupes monocliniques possibles  $Cc$  (molécule en position générale) ou  $C2/c$  si l'on suppose une molécule de symétrie 2.

Nous avons utilisé un cristal allongé suivant l'axe  $c$ , et limité par les faces  $\{010\}$  et  $\{110\}$ , dont la section était un hexagone presque régulier de 0,15 mm de côté.

Les mesures d'intensités ont été faites à la température ambiante avec la radiation  $\text{Cu K}\alpha$ . Toutes les réflexions que le goniomètre permet d'atteindre ( $\theta < 68^\circ$ ) ont été explorées. Parmi ces 1276 réflexions 950 ont été considérées comme mesurables.

Les corrections de Lorentz-polarisation, d'absorption et de variation de volume irradié ont été effectuées en supposant le cristal cylindrique.

### Détermination de la structure

La structure a été déterminée par l'étude des deux projections suivant  $[010]$  et  $[001]$ . Les fonctions de Patterson, synthèse de Fourier et séries différences bidimensionnelles ont été effectuées à l'aide du photosommateur harmonique de Von Eller (1955). Les affinements bidimensionnels et tridimensionnels isotropes ont été réalisés sur IBM 1620 au moyen d'un programme utilisant l'approximation des blocs diagonaux (Falgueirettes, Galigné & Lapasset, 1963).

Les affinements tridimensionnels anisotropes sur IBM 360-40 avec un programme inspiré de celui de Busing, Martin & Levy (1962).

### Projection $[010]$

Une projection de Patterson indique nettement que le grand axe de la molécule est parallèle à l'axe  $a$ . Sans préjuger du choix entre les deux groupes possibles, nous pouvons supposer la projection de la molécule centrée. Pour envisager le groupe  $C2/c$ , il faut que ce centre ait pour coordonnées  $x=0$ ,  $z=\frac{1}{4}$ . Une telle hypothèse est possible et nous permet l'étude de cette projection avec la moitié des atomes seulement.

Une projection de Patterson ponctualisée montre que l'axe  $O(2) \dots C(3)$  est à  $8^\circ$  environ de l'axe  $a$  dans le plan  $xOz$ ; ceci conduit à placer le plan des cycles à  $45^\circ$  du plan de projection. Les facteurs de structure calculés avec cette hypothèse et un facteur d'agitation thermique isotrope  $B=4 \text{ \AA}^2$  pour tous les atomes ont donné un facteur  $R=0,48$ ,  $R$  étant défini par  $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ . Une synthèse de Fourier et une série différence nous ont amené à tourner les deux  $\text{CH}_3$  de  $180^\circ$  et à changer l'inclinaison des cycles. Plusieurs cycles d'affinement bidimensionnels ont fait décroître  $R$  de 0,31 à 0,18 pour cette projection, le facteur d'agitation thermique isotrope étant maintenu égal à  $4 \text{ \AA}^2$ .

### Projection suivant $[001]$

L'orientation de la molécule étant connue, la projection de Patterson ne donne pas de renseignements nouveaux. Pour fixer la cote  $y$  nous avons considéré les

Tableau 1. Facteurs de structure observés et calculés

Table with 4 columns per group (h, k, l, Fo, Fc, A, B) and 4 groups of data. Each group contains observed and calculated structure factors for various reflections. The data is organized into four distinct sections, each with its own set of headers.



groupements méthyles ont été introduits avec un coefficient d'agitation thermique  $B=5$  (moyenne des coefficients des autres atomes) deux nouveaux cycles d'affinement isotrope sur les atomes de carbone, azote, oxygène ont conduit à  $R=0,125$ .

Un affinement tridimensionnel anisotrope portant sur les atomes autres que les hydrogènes et utilisant la matrice complète a conduit en deux cycles à  $R=0,098$ .

Il est à remarquer que la capacité de l'ordinateur ne permettant d'affiner que 108 paramètres à la fois, chaque 'cycle' d'affinement comprend deux passages.

L'étude d'un modèle spatial permet de fixer la position des atomes d'hydrogène des  $-CH_3$  en raison de la proximité de ces groupements et d'un hydrogène du cycle voisin. Un nouveau cycle d'affinement anisotrope a donné pour valeur finale du facteur d'accord  $R=0,095$ .

Une série différence tridimensionnelle dans les régions centrales et terminales de la molécule n'a pas révélé de pic supérieur à  $0,5 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ .

Le Tableau 1 donne la liste des facteurs de structure observés et calculés pour toutes les réflexions mesurées. Les paramètres de position et d'agitation thermique sont listés dans le Tableau 2, ainsi que leurs écarts types calculés à partir des équations des moindres carrés. Les  $\beta_{ij}$  sont les coefficients qui interviennent dans le facteur de température

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

$B$  est le facteur de température isotrope équivalent (Hamilton, 1959). Les paramètres des atomes d'hydrogènes n'ont pas été affinés.

### Description de la structure

#### Géométrie de la molécule

Les distances interatomiques et les angles de valences sont reportés Fig. 1. La molécule est presque plane; les plans moyens définis par  $CH-C_6H_4-O$  dans le système d'axes orthogonaux  $XYZ$  ont pour équations:

$$-0,0280X + 0,5309Y - 0,8470Z + 1,0783 = 0$$

pour la partie droite de la molécule,

$$-0,0367X + 0,6242Y - 0,7804Z + 0,8975 = 0$$

pour la partie gauche de la molécule.

Ces plans font entre eux un angle de  $7^\circ 30'$ . Les angles de ces plans avec  $xOy$  sont respectivement  $32^\circ 10'$  et  $38^\circ 40'$ . Le carbone C(20) d'un des méthoxy est dans le plan du cycle voisin, le carbone C(10) est déplacé de  $0,1 \text{ \AA}$  soit environ  $6^\circ$  par rapport au plan correspondant. La position des  $CH_3$  dans le plan des cycles benzéniques entraîne une déformation des angles de valence de C(7) et C(17) en raison du voisinage des hydrogènes des groupement méthyle et de ceux des cycles. On constate d'autre part, un raccour-

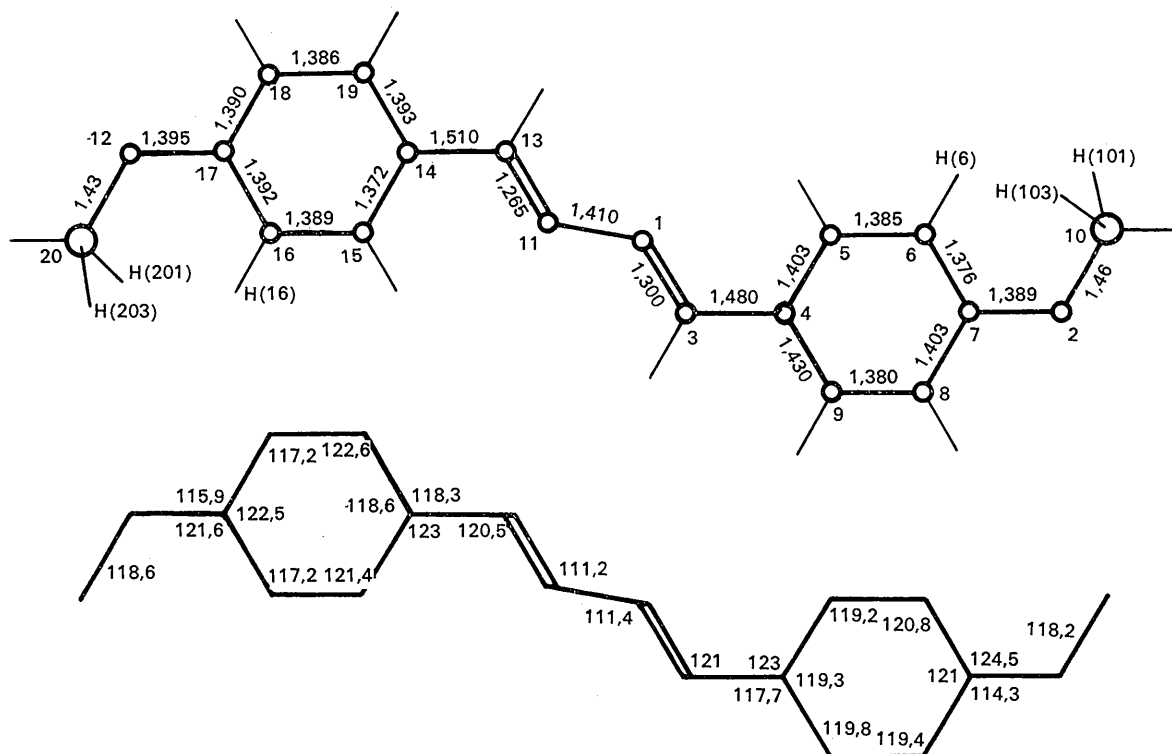


Fig. 1. Distances interatomiques et angles de valence.

cissement de la liaison  $C_{ar}-O$  (1,39 au lieu de 1,43). Cette conformation du groupement anisole est semblable à celle rencontrée dans d'autres produits: desoxy-anisole et *p,p'*-diméthoxybenzophénone (Normer & Karle, 1962), *p*-méthoxyindophénol *N*-oxyde (Romers & Hespers, 1966), diméthoxybenzène. Il est à noter que la différence entre les longueurs de liaisons  $O(12)-C(20)$  1,425 et  $O(2)-C(10)$  1,465 paraît supérieure aux erreurs possibles à ce stade de l'affinement. Cette dernière valeur supérieure à la valeur normale est également citée par Romers & Hespers.

Le groupement  $CH=N-N=CH$  est contenu dans un plan d'équation

$$0,0002X + 0,5928Y - 0,8054Z + 0,9516 = 0.$$

La torsion de la molécule se fait donc autour des liaisons  $C(3)-C(4)$  et  $C(13)-C(14)$ . Ce plan fait un angle de  $36^{\circ}20'$  avec  $xOy$ . On peut remarquer que le groupement n'est pas parfaitement symétrique; en effet, si les angles de valences sont égaux deux à deux, les distances interatomiques sont légèrement différentes.

### Environnement de la molécule

Les Figs. 2(a) et 2(b) représentent les projections de la structure suivant [010] et [001]. Le cristal est formé par un empilement de chaînes de molécules parallèles à l'axe [100]. Les molécules correspondant aux chaînes ayant un même  $z$  moyen sont parallèles entre elles, chaque chaîne étant décalée par rapport à ses voisines de  $a/2$  de telle sorte que les groupements méthoxy de l'une vient au voisinage des groupements  $CH=N-N=CH$  des autres. Les plans des chaînes situées à  $z = \frac{1}{4}$  et de celles situées à  $z = \frac{3}{4}$  font un angle de  $70^{\circ}$ .

Toutes les distances intermoléculaires inférieures à 4 Å ont été calculées, celles se rapprochant des contacts de van der Waals sont données dans le Tableau 3.

Les contacts entre cycles benzéniques sont normaux; le coefficient d'empilement est trouvé égal à 0,69, valeur normale pour ce genre de produits (Kitaigorodskii, 1961). Les distances les plus courtes sont trouvées entre groupements méthoxy et entre méthoxy et groupements centraux (rappelons que les positions des hydrogènes n'ont pas été affinées et que nous avons supposé  $C-H = 1,08$  Å). Entre deux méthoxy d'une

Tableau 2. Paramètres de position, d'agitation thermique, et écarts type

Les  $\beta_{ij}$  sont multipliés par  $10^4$ .  
Les numéros des atomes d'hydrogène sont les mêmes que ceux des atomes de carbone auxquels ils sont liés (suivis de 1, 2, 3 pour les  $CH_3$ ).

	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	$B$
N(1)	0,0383 (2)	0,1377 (3)	0,2950 (4)	41 (1)	112 (3)	206 (6)	-2 (1)	40 (2)	-3 (4)	5,04
O(2)	0,4042 (2)	0,1549 (3)	0,2714 (4)	43 (1)	97 (3)	199 (5)	-1 (1)	40 (2)	-3 (3)	4,81
C(3)	0,0761 (3)	0,0689 (4)	0,2212 (6)	48 (2)	121 (4)	206 (8)	-2 (2)	39 (3)	-6 (5)	5,45
C(4)	0,1620 (2)	0,0979 (4)	0,2394 (5)	45 (2)	96 (4)	180 (7)	-1 (2)	39 (3)	1 (4)	4,7
C(5)	0,2067 (3)	0,2039 (4)	0,3262 (6)	42 (2)	93 (4)	183 (8)	-1 (2)	38 (3)	-2 (5)	4,6
C(6)	0,2889 (3)	0,2194 (5)	0,3468 (6)	42 (2)	98 (5)	189 (8)	1 (2)	37 (4)	3 (5)	4,86
C(7)	0,3239 (3)	0,1422 (4)	0,2648 (6)	40 (2)	96 (5)	180 (8)	1 (2)	37 (4)	3 (5)	4,5
C(8)	0,2814 (3)	0,0364 (4)	0,1758 (6)	42 (2)	92 (5)	188 (8)	-2 (2)	37 (4)	-5 (5)	4,9
C(9)	0,2022 (3)	0,0118 (5)	0,1665 (6)	50 (2)	104 (6)	210 (9)	1 (2)	42 (4)	1 (6)	4,61
C(10)	0,4512 (5)	0,2672 (4)	0,3507 (10)	58 (2)	135 (5)	313 (10)	-13 (3)	55 (4)	-30 (9)	6,95
N(11)	-0,0444 (3)	0,0969 (3)	0,2531 (4)	40 (1)	109 (3)	199 (6)	-3 (1)	38 (2)	-4 (4)	4,9
O(12)	-0,4211 (2)	0,1022 (3)	0,2107 (4)	47 (1)	121 (3)	238 (6)	-1 (2)	48 (2)	12 (4)	5,65
C(13)	-0,0816 (3)	0,1664 (4)	0,3206 (6)	44 (2)	101 (4)	193 (8)	-1 (2)	42 (3)	1 (4)	4,84
C(14)	-0,1729 (2)	0,1462 (4)	0,2829 (5)	34 (1)	81 (3)	144 (6)	-1 (2)	31 (3)	-2 (4)	3,76
C(15)	-0,2199 (2)	0,0517 (3)	0,1767 (5)	42 (2)	93 (4)	180 (8)	1 (2)	36 (3)	1 (5)	4,54
C(16)	-0,3029 (3)	0,0323 (4)	0,1513 (5)	44 (2)	99 (5)	187 (8)	1 (2)	38 (4)	1 (5)	4,77
C(17)	-0,3376 (2)	0,1117 (4)	0,2347 (5)	36 (2)	80 (4)	160 (8)	1 (2)	32 (3)	3 (4)	3,97
C(18)	-0,2926 (2)	0,2070 (4)	0,3415 (5)	43 (2)	91 (4)	188 (8)	-2 (2)	39 (3)	-6 (5)	4,61
C(19)	-0,2097 (2)	0,2212 (4)	0,3634 (5)	40 (2)	88 (4)	175 (8)	0 (2)	34 (3)	-1 (5)	4,37
C(20)	-0,4708 (4)	0,0063 (4)	0,1016 (7)	58 (3)	149 (5)	307 (10)	-11 (3)	57 (4)	-34 (6)	7,1
H(3)	0,040	0,010	0,130							
H(5)	0,178	0,267	0,383							
H(6)	0,322	0,298	0,414							
H(8)	0,309	-0,027	0,118							
H(9)	0,169	-0,067	0,098							
H(13)	-0,038	0,252	0,399							
H(15)	-0,193	-0,162	0,114							
H(16)	-0,338	-0,040	0,071							
H(18)	-0,320	0,266	0,404							
H(19)	-0,174	0,293	0,444							
H(101)	0,451	0,268	0,479							
H(102)	0,513	0,262	0,347							
H(103)	0,416	0,350	0,294							
H(201)	-0,471	0,006	-0,027							
H(202)	-0,530	0,007	0,100							
H(203)	-0,450	-0,073	0,178							

Les paramètres des atomes d'hydrogène n'ont pas été affinés  
 $B = 5 \text{ \AA}^2$

Tableau 3. Distances intermoléculaires les plus faibles

Les positions équivalentes sont désignées par:

I	$x, y, z$	V	$x+1, y, z$
II	$x, -y, \frac{1}{2}+z$	VI	$x+1, y, z+\frac{1}{2}$
III	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$	VII	$x-1, y, z$
IV	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$	VIII	$x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, z-\frac{1}{2}$

Le premier atome est toujours dans la molécule I.

O(2)····C(20, V)	3,44 Å	H(10)····N(11, IV)	2,70 Å
C(10)····O(12, V)	3,41	H(101)····N(1, IV)	2,68
C(10)····C(20, V)	3,56	H(103)····N(11, III)	2,75
O(2)····H(202, V)	2,7	O(2)····H(15, III)	2,6
O(12)····H(102, VII)	2,58	O(2)····H(19, VIII)	2,67
O(2)····C(20, VI)	3,27	O(12)····H(15, II)	2,80
O(2)····H(201, VI)	2,75	N(1)····H(9, II)	2,75
		H(103)····H(15, III)	2,25
		C(10)····H(15, III)	2,70

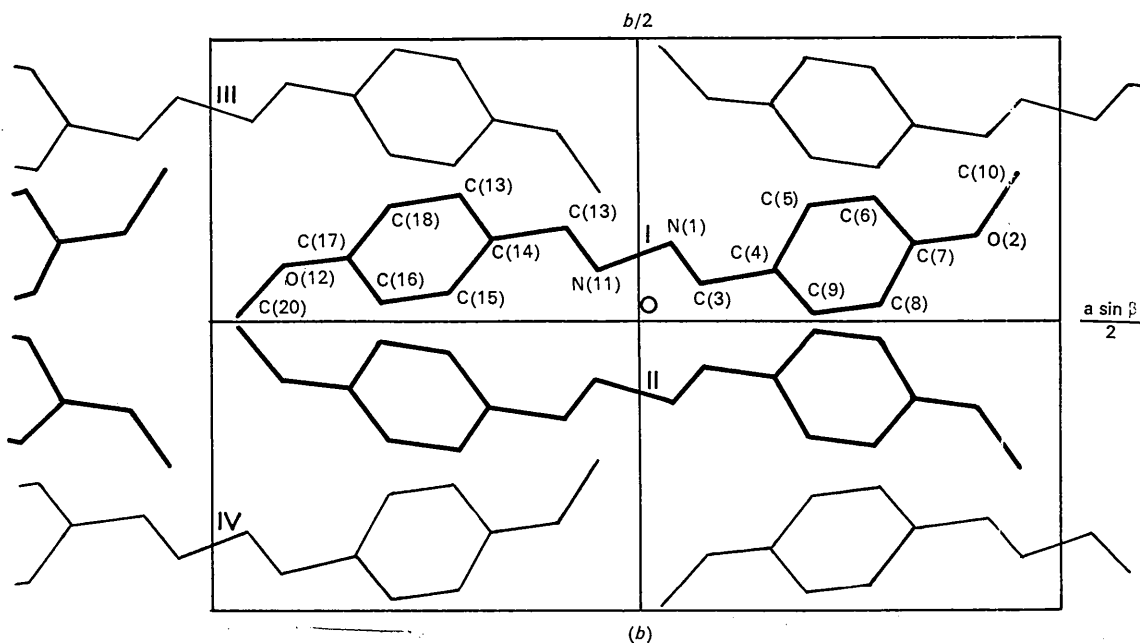
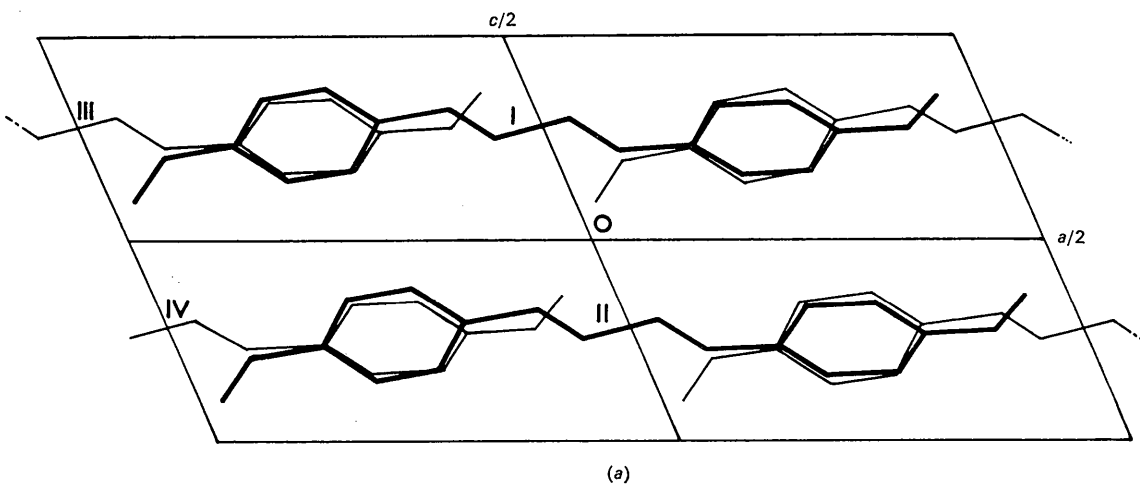


Fig. 2. (a) Projection de la structure suivant [010]. (b) Projection orthogonale de la structure suivant [001].

même chaîne, les contacts correspondent à la somme des rayons de van der Waals (1,2 pour H, 1,4 pour O, 1,5 pour N, 1,54 pour C). Entre les groupements méthoxy de chaînes voisines les distances sont plus grandes ( $O \dots H > 2,75 \text{ \AA}$ ).

Entre les groupements centraux et les  $-O-CH_3$  de chaînes voisines, on trouve plusieurs distances correspondant aux contacts de van der Waals,  $N(1) \dots H(101)$ ,  $N(11) \dots H(103)$ ,  $N(11) \dots H(101)$ .

On peut remarquer une différence entre les deux groupements méthoxy, l'un est tourné vers des groupements  $-CH=N-N=CH-$  avec trois distances  $H \dots N$  correspondant aux contacts de van der Waals l'autre est dirigé vers des méthoxy de chaînes voisines avec trois distances  $H \dots O$  comprises entre 2,75 et 2,9  $\text{\AA}$ .

### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS, A Fortran Crystallographic Least Squares Program*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- ELLER, G. VON (1955). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **78**, 157.
- FALGUEIRETTES, J., GALIGNÉ, J. L. & LAPASSET, J. (1964). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **87**, 90.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
- KITAIGORODSKII, A. I. (1961). *Organic Chemical Crystallography*.
- NORMENT, H. G. & KARLE, I. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 875.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- ROMERS, C. & HESPER, B. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 162.

*Acta Cryst.* (1968). **B24**, 1529

## The Crystal Structure of 1,3-Diphosphorylimidazole

BY L. NEEL BEARD\* AND P. GALEN LENHART

*Department of Physics, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, 37203, U.S.A.*

(Received 16 October 1967)

The crystal structure of calcium 1,3-diphosphorylimidazole,  $Ca_{1.5}C_3H_3N_2(PO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , has been determined by X-ray diffraction methods. The crystals are triclinic, space group  $PT$ , with  $a = 6.90$ ,  $b = 11.30$ ,  $c = 9.92 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 102.44^\circ$ ,  $\beta = 92.31^\circ$ ,  $\gamma = 106.47^\circ$ ,  $Z = 2$ . Refinement of the structure was accomplished by difference-Fourier synthesis, differential synthesis, and least-squares techniques. The final  $R$  index is 0.055. One of the calcium ions lies at a center of symmetry, and six octahedrally arranged oxygen atoms are coordinated to it. Seven oxygen atoms are coordinated to the other calcium, and these form a slightly distorted pentagonal bipyramid. The plane of the imidazole ring is normal to the  $a$  axis, with distances of 3.40 and 3.50  $\text{\AA}$  between alternate rings. The average length of the P-N bonds is 1.78  $\text{\AA}$ . None of the six phosphoryl oxygen atoms is covalently bonded to an atom other than phosphorus; the average P-O bond distance is 1.49  $\text{\AA}$ . The structure contains infinite chains formed by coordinated calcium and phosphoryl groups, and clathrate-like hydrogen-bonded 'cages'. The crystals were twinned along a plane approximately coincident with the calcium-phosphoryl chain.

### Introduction

Many of the steps in either photosynthesis or metabolism – the two chemical processes basic to life – involve phosphated intermediates. Because of this, phosphate transfer agents, such as adenosine triphosphate (ATP), are needed. A number of recent investigations involving such agents have indicated the participation of a phosphorylated imidazole moiety.

Reversible phosphoryl transfer to the imidazole nitrogen can take place quite readily (Rathlev & Rosenberg, 1956); thus the imidazole moiety is well suited to a role as a phosphate carrier in enzymes and transport processes. In addition, DPI (1,3-diphosphorylimidazole or diphosphoimidazole) has been shown to

be an effective agent for phosphorylating primary amino groups in aqueous solution (Rathlev & Rosenberg, 1956).

This work was undertaken with the particular goal of providing accurate structural information about the imidazole-phosphate linkage. DPI was regarded as especially well suited to such a study, in view of the expected presence of two symmetric P-N bonds in the molecule (Christensen, 1964).

Only two P-N bonds having nearly 100% single-bond character have been reported in crystal structures, those in *N*-phosphorylcreatine (Herriott & Love, 1967), and sodium phosphoramidate (Hobbs, Corbridge & Raistrick, 1953). The former is a well-known biological 'high-energy' compound (*i.e.* having a high free energy of hydrolysis.) Phosphoimidazole has also been referred to as a 'high-energy' compound by Pullman (1960).

\* Present address: Department of Physics, Hampden-Sydney College, Hampden-Sydney, Virginia, 23943, U.S.A.