

References

- GATEHOUSE, B. M. & LEVERETT, P. (1969). *J. Chem. Soc. (A)*, p. 849.
- KOSTER, A. S., KOOLS, F. X. N. M. & RIECK, G. D. (1969). *Acta Cryst. B25*, 1704.
- LINDQVIST, I. (1950). *Acta Chem. Scand.* **4**, 1966.
- RIETVELD, H. M. (1966). Report No. 153. Reactor Centrum Nederland, Petten, The Netherlands.
- ROBINSON, M. T. (1958). *J. Phys. Chem.* **62**, 925.
- SADIKOV, G. G. & SHISHAKOV, N. A. (1965). *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Seriya Khim.* **7**, 1277; translation, **7**, 1243.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst. B25*, 925.
- ZACHARIASEN, W. H. (1926). *Norsk Geol. Tidsskr.* **B9**, 65.
- ZACHARIASEN, W. H. & PLETINGER, H. A. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 229.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 1977

Étude Cristallographique de Composés Nématogènes. II. Structure Cristalline du 4,4'-Azodiphénétol

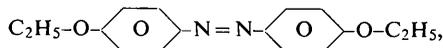
PAR J. L. GALIGNÉ

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

(Reçu le 10 janvier 1970)

The crystal structure of 4,4'-azodiphenetole, $C_2H_5-O-C_6H_4-N=N-C_6H_4-O-C_2H_5$, has been determined from three-dimensional data collected on a single-crystal diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation. The crystals are monoclinic, space group $P2_1/c$, with $a=9.77$, $b=7.59$, $c=20.57$ Å, $\beta=104^\circ$, $Z=4$. The structure was refined by least-squares methods and the final R is 0.086. The compound is nematogenic; the molecules are aligned parallel to $[401]$ and the packing shows that dipole-dipole interactions exist in the crystalline state.

La détermination de la structure du 4,4'-azodiphénétol,



a été effectuée dans le cadre de l'étude d'un ensemble de produits présentant une phase nématique à la fusion.

Partie expérimentale

Le 4,4'-azodiphénétol donne assez difficilement de bons cristaux. Les seuls cristaux acceptables ont été obtenus par refroidissement lent d'une solution de ce produit dans le toluène. Ils avaient la forme de plaquettes, mais un clivage assez facile nous a permis d'obtenir un cristal de $0,3 \times 0,4 \times 1$ mm.

Données cristallographiques

$$\begin{array}{ll} a = 9,77 \pm 0,01 \text{ \AA} & V = 1483 \text{ \AA}^3 \\ b = 7,59 \pm 0,01 & M = 270 \\ c = 20,57 \pm 0,02 & Z = 4 \\ \beta = 104 \pm 0,1^\circ & \end{array}$$

Groupe spatial $P2_1/c$ (d'après les extinctions systématiques)

Densité mesurée $D_m = 1,10 \text{ g.cm}^{-3}$

Densité calculée $D_c = 1,13$

Coefficient linéaire d'absorption $\mu_l = 5,96 \text{ cm}^{-1}$.

La densité a été mesurée par 'flottation' dans une solution de nitrate d'argent. Les mesures de paramètres et la détermination du groupe spatial ont été effectuées sur des clichés de chambre de Weissenberg et de chambre à précession de Buerger. Les paramètres ont été précisés sur le diffractomètre semi-automatique Enraf-Nonius qui a servi à mesurer les intensités de toutes les réflexions. Ces mesures ont été effectuées à la température ambiante avec la radiation Cu $K\alpha$, par la méthode du balayage $\theta/2\theta$, la vitesse de balayage étant de $1^\circ.\text{minute}^{-1}$. Les temps de comptage étaient de 100 secondes pour le pic et de 20 secondes de part et d'autre de ce dernier pour le fond continu (toujours en balayage $\theta/2\theta$).

Les 2570 réflexions de $\sin \theta/\lambda < 0,6$ (limite mécanique pour Cu $K\alpha$) ont été explorées; pour 1150 d'entre elles, l'erreur statistique relative $\sigma(I)/I$ était inférieure à 2,5% et pour 500 autres elle était comprise entre 2,5 et 5%. Nous n'avons utilisé pour les affinements que les 1150 intensités connues avec le plus de précision.

Les corrections de Lorentz-polarisation et d'absorption ont été effectuées, cette dernière au moyen d'un programme permettant de traiter des cristaux prismatiques.

Détermination de la structure

Tous les calculs nécessaires à la détermination, l'affinement et l'interprétation de la structure, ont été effectués

sur un ordinateur IBM 360-40 au moyen de programmes écrits au laboratoire. Les programmes d'affinement par la méthode des moindres carrés utilisent la matrice complète des équations normales.

Projection [010]

L'étude de la région voisine de l'origine d'une projection suivant [010] de la fonction de Patterson ponctuelle (Fig. 1) permet d'obtenir l'orientation des cyc-

Tableau 1. Facteurs de structure observés et calculés

h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c
0	0	2	45.55	-48.74	0	1	11	7.12	-5.06	5	1	14	5.77	-6.60	2	2	20	5.21	-6.48	8	2	4	8.65	-9.26	4	3	2	9.08	-10.24
0	0	4	34.38	-34.80	0	1	12	9.00	9.46	-5	1	14	19.45	-19.32	2	2	21	4.67	-5.66	8	3	5	14.89	14.32	4	3	3	11.09	10.52
0	0	6	33.11	32.88	0	1	13	3.54	4.80	-5	1	16	16.03	-17.36	3	2	1	6.56	-16.58	8	3	5	5.25	-16.24	4	3	3	13.23	-14.16
0	0	8	21.68	20.62	0	1	14	7.80	-5.92	-5	1	18	12.24	11.84	-3	2	1	10.24	11.26	-8	2	6	14.10	12.78	4	4	2	24.07	26.38
0	0	10	78.62	-79.24	0	1	22	5.85	5.42	-5	1	20	10.12	9.42	-3	2	2	9.40	-6.18	8	2	6	12.95	12.58	4	3	5	5.03	5.22
0	0	12	16.74	-15.01	0	1	4	13.81	-11.32	7	1	4	18.64	-17.22	3	2	3	12.33	11.84	-8	2	6	8.75	5.48	4	3	5	15.10	-14.58
0	0	20	18.55	-19.92	1	1	1	15.91	-11.74	-4	1	1	4.45	-3.80	3	4	3	4.17	3.14	8	2	9	4.29	4.16	4	3	6	5.79	5.92
0	0	22	9.25	9.60	-1	1	2	95.65	100.10	6	1	1	3.93	5.84	-3	2	3	35.56	34.20	-8	2	10	5.74	5.46	-4	3	6	9.56	-8.42
-1	0	0	51.49	-54.46	-1	1	4	183.81	-211.32	7	1	4	8.03	7.96	3	2	7	26.53	24.61	9	2	3	5.59	5.84	-4	3	7	16.87	-16.82
-1	0	2	42.02	-44.86	-1	1	3	18.01	-20.70	-4	1	2	13.81	-14.32	-3	2	4	47.49	47.36	-8	2	4	6.42	7.86	4	3	7	3.59	2.24
-1	0	4	3.70	-3.96	1	1	4	9.52	-9.34	6	1	3	5.85	-5.94	3	2	5	4.27	3.20	-8	2	16	6.31	-7.58	4	3	8	6.13	5.95
-1	0	6	12.38	12.66	1	1	6	39.85	40.98	7	1	7	4.03	3.16	7	1	7	6.52	7.74	-9	2	1	4.71	4.92	-4	3	3	31.6	31.62
-1	0	8	5.68	-5.34	1	1	5	8.68	-10.62	-4	1	6	3.80	2.56	3	2	6	23.77	22.68	-9	2	2	8.82	8.82	4	3	9	21.02	-19.74
-1	0	10	52.16	53.02	-1	1	8	3.80	-3.52	6	1	11	4.04	-4.20	3	2	8	18.43	-17.28	-9	2	7	12.86	-13.16	4	3	12	20.30	19.10
-1	0	12	16.75	8.84	-1	1	9	7.73	5.44	-4	1	12	7.04	8.12	-3	2	6	4.46	5.08	-9	2	8	9.02	-9.10	-4	3	13	24.93	-26.06
-1	0	14	9.39	11.32	-1	1	10	28.50	-28.32	-4	1	13	4.77	-3.90	3	2	5	10.15	10.22	-9	2	9	7.69	7.60	4	3	13	7.44	7.10
-1	0	16	5.24	-5.66	-1	1	12	38.40	-40.36	-4	1	14	8.43	9.54	-3	2	10	4.44	-4.12	-9	2	13	3.53	-4.40	4	3	14	14.46	-12.84
-1	0	18	4.70	5.30	-1	1	13	4.41	5.98	-4	1	16	3.51	-4.52	-3	2	11	9.47	-7.20	-9	2	14	5.52	-5.50	-4	3	14	5.00	-4.48
-1	0	20	4.67	-3.52	-1	1	14	34.53	30.98	-7	1	0	19.84	-20.12	3	2	12	7.95	7.82	-9	2	16	4.29	-4.58	4	3	15	5.37	-4.40
-1	0	22	8.40	7.52	-1	1	15	2.42	-4.02	-7	1	3	7.56	-15.60	-3	2	13	17.23	-17.62	-10	2	7	5.98	6.74	-4	3	15	6.21	5.84
-1	0	24	9.78	-9.06	-1	1	16	13.21	-14.72	7	1	5	11.72	-10.42	-3	2	14	10.56	-22.44	-10	2	12	8.49	-9.38	-4	3	16	17.89	-16.10
-1	0	26	19.58	-14.62	2	1	1	9.47	-9.78	7	1	6	11.72	-10.42	-3	2	15	17.04	-14.78	-10	2	13	7.58	-7.40	4	3	19	6.59	6.40
-1	0	28	9.61	-8.34	-2	1	2	17.28	13.40	7	1	8	15.52	15.50	3	2	16	6.23	5.16	0	3	3	9.18	-6.98	-4	3	23	4.80	5.40
-1	0	30	3.50	2.24	-2	1	4	9.77	5.28	8	1	9	5.02	-4.77	7	1	9	20.85	-22.44	7	1	12	12.99	-11.84	-4	3	24	12.99	-11.84
-1	0	32	5.93	9.34	2	1	3	16.11	14.54	-7	1	10	4.19	-5.04	3	2	21	4.56	5.32	0	3	5	6.89	-8.04	5	3	2	4.30	-5.04
-1	0	34	32.90	-31.24	-2	1	4	25.02	-22.86	-7	1	11	3.63	4.90	4	2	2	7.53	-6.52	0	3	6	32.73	35.90	-5	3	2	7.13	-6.52
-1	0	36	8.40	31.44	-1	1	6	6.14	6.36	7	1	12	4.92	5.18	-4	2	4	14.42	-13.38	0	3	7	11.19	-11.82	-5	3	3	7.45	-7.82
-1	0	38	19.29	-15.42	-2	1	5	17.31	-19.26	-4	2	10	15.41	-14.58	-4	2	2	12.53	-9.20	0	3	8	9.85	-19.26	-5	3	3	3.77	-2.20
-1	0	40	8.49	-4.10	-2	1	6	15.27	-11.52	-8	1	1	3.70	4.12	-4	2	2	20.58	-21.42	0	3	10	3.81	-4.06	-5	3	4	7.01	-6.52
-1	0	42	21.65	-21.76	-1	1	7	7.43	7.94	-7	1	2	15.13	-14.66	7	1	12	5.06	6.72	0	3	11	5.75	-5.82	-5	3	5	9.47	-9.32
-1	0	44	5.14	4.46	-2	1	7	43.62	-49.62	-4	1	4	37.89	37.34	-4	2	4	27.71	-21.04	0	3	14	7.02	7.00	-5	3	6	9.07	-10.02
-1	0	46	3.64	-3.32	-2	1	8	9.87	12.62	-8	1	5	9.24	7.46	-4	2	5	3.85	-3.00	0	3	16	4.61	-3.82	5	3	6	23.25	-23.10
-1	0	48	12.49	-12.74	-2	1	9	13.21	-12.68	7	1	6	12.57	-12.58	8	1	21	3.80	3.80	0	3	17	3.80	3.80	-5	3	7	14.45	-17.50
-1	0	50	4.14	-5.52	-2	1	9	7.91	8.82	-8	1	8	5.53	6.26	-4	2	6	20.64	-15.58	1	3	0	19.44	-20.62	-5	3	8	9.86	-10.40
-1	0	52	16.64	-18.50	-2	1	10	3.50	-5.18	-8	1	10	6.44	5.32	-4	2	7	8.74	-6.82	1	3	1	12.80	13.38	-5	3	9	9.26	9.42
-1	0	54	4.61	-3.76	-1	1	11	7.43	7.94	-7	1	12	7.57	-7.58	7	1	13	15.77	-14.96	1	3	2	15.77	-14.96	-5	3	9	31.61	-31.62
-1	0	56	2.19	-14.84	-2	1	12	5.63	5.72	-9	1	1	4.24	-4.40	-4	2	8	5.45	3.84	1	3	2	8.12	-7.86	-5	3	11	12.66	-10.78
-1	0	58	2.35	16.72	-2	1	12	6.35	9.00	9	1	2	15.15	16.46	-4	2	9	6.45	5.64	-1	3	3	28.31	27.10	-5	3	11	13.85	-13.22
-1	0	60	57.15	-59.68	-2	1	13	6.40	-7.08	-2	1	3	11.84	-6.76	4	2	10	40.10	39.48	-1	3	4	6.10	-39.48	-6	3	12	5.51	-6.88
-1	0	62	20.49	-17.92	-2	1	14	8.13	8.82	-9	1	4	8.61	9.24	-4	2	10	16.35	15.46	-1	3	4	7.05	-73.54	5	3	12	3.71	3.38
-1	0	64	26.89	24.14	-2	1	17	9.45	8.22	-9	1	6	11.19	-4.90	-4	2	11	10.45	11.06	-1	3	5	35.53	-31.54	-5	3	14	8.39	-9.58
-1	0	66	34.53	-39.62	2	1	20	7.13	8.66	-6	1	18	9.42	9.46	-4	2	12	3.72	3.72	-2	3	6	12.22	-12.14	-5	3	14	8.05	-8.04
-1	0	68	4.36	31.18	4	1	4	4.37	4.50	-10	1	1	4.17	4.32	-4	2	13	4.63	5.68	-1	3	6	4.35	-3.80	-5	3	18	4.04	2.80
-1	0	70	24.04	25.72	3	1	2	25.09	23.48	-10	1	11	9.55	-9.74	-4	2	13	11.62	-11.62	1	3	6	21.81	-19.76	-5	3	21	6.10	7.92
-1	0	72	7.41	-8.30	-3	1	2	22.45	18.54	0	2	0	20.93	-25.68	-4	2	14	17.76	14.52	-1	3	7	5.75	-4.98	6	3	2	13.76	-13.76
-1	0	74	16.28	-12.66	-3	1	3	21.50	17.18	0	2	2	24.38	25.64	-4	2	14	17.71	14.86	-1	3	8	16.01	13.20	6	3	3	9.37	-8.72
-1	0	76	8.4	9.30	-3	1	4	17.36	-18.30	0	2	3	26.83	-23.84	-4	2	15	15.60	14.16	-1	3	8	8.94	-9.98	6	3	4	13.76	-13.76
-1	0	78	14.25	21.74	3	1	4	9.13	7.50	0	2	3	26.83	-23.84	-4	2	16	15.60	14.16	-1	3	9	8.94	-9.98	6	3	4	10.39	10.70
-1	0	80	16.61	-15.84	3	1	5	19.80	-23.12	0	2	4	8.53	-9.04	-4	2	17	14.52	-13.54	-1	3	10	12.22	-12.14	6	3	5	6.70	-5.66
-1	0	82	47.30	44.64	-3	1	5	19.80	-23.12	0	2	5	41.91	39.26	-4	2	19	5.21	-4.80	-1	3	10	4.74	-5.28	6	3	6	10.39	10.70
-1	0	84	9.61	-9.98	-3	1	6	9.54	-9.32	0	2	6	8.53	-9.04	-4	2	20	3.65	-3.52	-1	3	10	12.22	-12.14	6	3	6	5.70	-5.66
-1	0	86	11.29	6.32	-3																								

Tableau 1 (suite)

h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c
-1 4 8	2314	2190	-4 4 7	913	-956	7 4 12	369	316	3 5 3	614	610	-7 5 9	385	-368
-1 4 9	716	622	-4 4 8	846	-570	-7 4 13	487	570	-3 5 4	1710	1536	-7 5 11	545	-534
-1 4 11	315	360	-4 4 9	436	-310	-7 4 17	362	-294	3 5 5	1710	1536	-7 5 12	441	-504
-1 4 12	310	-462	-4 4 10	873	-694	-7 4 18	561	544	-3 5 5	721	-712	-7 5 13	471	-508
-1 4 13	652	-412	-4 4 11	763	768	8 4 0	625	610	3 5 6	754	-742	-7 5 14	412	500
-1 4 14	627	608	-4 4 12	437	646	-8 4 1	920	-756	-3 5 7	622	614	-8 5 0	490	-419
-1 4 15	455	656	-4 4 13	808	810	-8 4 2	609	604	-3 5 8	1316	-1316	-8 5 1	370	510
-1 4 16	646	-730	-4 4 14	356	-320	-8 4 3	772	-702	-3 5 9	757	672	-8 5 2	561	-494
-1 4 17	587	560	-4 4 15	789	-789	-8 4 4	609	604	-3 5 10	1040	-1040	-8 5 3	376	322
-1 4 18	457	-500	-4 4 16	1031	974	-8 4 5	370	368	-3 5 11	1040	-1040	-8 5 4	501	-501
-2 4 0	231	2254	-4 4 17	499	430	-8 4 6	524	624	-3 5 12	1040	-1040	-8 5 5	402	322
-2 4 1	614	-670	-5 4 0	2108	-1972	-8 4 7	587	-658	-3 5 13	1040	-1040	-8 5 6	423	-426
-2 4 2	768	-570	-5 4 1	750	-698	-8 4 8	416	276	-3 5 14	946	556	-8 5 7	402	322
-2 4 3	841	756	-5 4 2	562	-610	-8 4 9	494	442	-3 5 15	946	556	-8 5 8	501	-494
-2 4 4	452	514	-5 4 3	460	-568	-9 4 1	363	-326	-3 5 16	1040	-1040	-8 5 9	376	322
-2 4 5	1545	1582	-5 4 4	322	-310	-9 4 2	842	-800	-3 5 17	1040	-1040	-8 5 10	402	322
-2 4 6	564	4768	-5 4 5	432	432	-9 4 3	1183	-848	-3 5 18	1211	-1054	-8 5 11	402	322
-2 4 7	543	-424	-5 4 6	1806	1639	-9 4 4	433	242	-3 5 19	863	637	-8 5 12	100	900
-2 4 8	380	3876	-5 4 7	730	-658	-9 4 5	397	450	-3 5 20	440	402	-8 5 13	350	484
-2 4 9	712	-786	-5 4 8	974	-636	-9 4 6	591	702	-3 5 21	440	402	-8 5 14	1586	1530
-2 4 10	1046	670	-5 4 9	817	-664	-9 4 7	397	450	-3 5 22	440	402	-8 5 15	635	564
-2 4 11	1046	670	-5 4 10	385	-376	-9 4 8	558	-728	-3 5 23	440	402	-8 5 16	490	-428
-2 4 12	1046	670	-5 4 11	1034	-769	-9 4 9	558	-728	-3 5 24	440	402	-8 5 17	490	-428
-2 4 13	1046	670	-5 4 12	648	778	-9 4 10	558	-728	-3 5 25	440	402	-8 5 18	490	-428
-2 4 14	1046	670	-5 4 13	379	-359	-9 4 11	558	-728	-3 5 26	440	402	-8 5 19	490	-428
-2 4 15	1046	670	-5 4 14	379	-359	-9 4 12	558	-728	-3 5 27	440	402	-8 5 20	490	-428
-2 4 16	1046	670	-5 4 15	379	-359	-9 4 13	558	-728	-3 5 28	440	402	-8 5 21	490	-428
-2 4 17	1046	670	-5 4 16	379	-359	-9 4 14	558	-728	-3 5 29	440	402	-8 5 22	490	-428
-2 4 18	1046	670	-5 4 17	379	-359	-9 4 15	558	-728	-3 5 30	440	402	-8 5 23	490	-428
-2 4 19	1046	670	-5 4 18	379	-359	-9 4 16	558	-728	-3 5 31	440	402	-8 5 24	490	-428
-2 4 20	1046	670	-5 4 19	379	-359	-9 4 17	558	-728	-3 5 32	440	402	-8 5 25	490	-428
-2 4 21	1046	670	-5 4 20	379	-359	-9 4 18	558	-728	-3 5 33	440	402	-8 5 26	490	-428
-2 4 22	1046	670	-5 4 21	379	-359	-9 4 19	558	-728	-3 5 34	440	402	-8 5 27	490	-428
-2 4 23	1046	670	-5 4 22	379	-359	-9 4 20	558	-728	-3 5 35	440	402	-8 5 28	490	-428
-2 4 24	1046	670	-5 4 23	379	-359	-9 4 21	558	-728	-3 5 36	440	402	-8 5 29	490	-428
-2 4 25	1046	670	-5 4 24	379	-359	-9 4 22	558	-728	-3 5 37	440	402	-8 5 30	490	-428
-2 4 26	1046	670	-5 4 25	379	-359	-9 4 23	558	-728	-3 5 38	440	402	-8 5 31	490	-428
-2 4 27	1046	670	-5 4 26	379	-359	-9 4 24	558	-728	-3 5 39	440	402	-8 5 32	490	-428
-2 4 28	1046	670	-5 4 27	379	-359	-9 4 25	558	-728	-3 5 40	440	402	-8 5 33	490	-428
-2 4 29	1046	670	-5 4 28	379	-359	-9 4 26	558	-728	-3 5 41	440	402	-8 5 34	490	-428
-2 4 30	1046	670	-5 4 29	379	-359	-9 4 27	558	-728	-3 5 42	440	402	-8 5 35	490	-428
-2 4 31	1046	670	-5 4 30	379	-359	-9 4 28	558	-728	-3 5 43	440	402	-8 5 36	490	-428
-2 4 32	1046	670	-5 4 31	379	-359	-9 4 29	558	-728	-3 5 44	440	402	-8 5 37	490	-428
-2 4 33	1046	670	-5 4 32	379	-359	-9 4 30	558	-728	-3 5 45	440	402	-8 5 38	490	-428
-2 4 34	1046	670	-5 4 33	379	-359	-9 4 31	558	-728	-3 5 46	440	402	-8 5 39	490	-428
-2 4 35	1046	670	-5 4 34	379	-359	-9 4 32	558	-728	-3 5 47	440	402	-8 5 40	490	-428
-2 4 36	1046	670	-5 4 35	379	-359	-9 4 33	558	-728	-3 5 48	440	402	-8 5 41	490	-428
-2 4 37	1046	670	-5 4 36	379	-359	-9 4 34	558	-728	-3 5 49	440	402	-8 5 42	490	-428
-2 4 38	1046	670	-5 4 37	379	-359	-9 4 35	558	-728	-3 5 50	440	402	-8 5 43	490	-428
-2 4 39	1046	670	-5 4 38	379	-359	-9 4 36	558	-728	-3 5 51	440	402	-8 5 44	490	-428
-2 4 40	1046	670	-5 4 39	379	-359	-9 4 37	558	-728	-3 5 52	440	402	-8 5 45	490	-428
-2 4 41	1046	670	-5 4 40	379	-359	-9 4 38	558	-728	-3 5 53	440	402	-8 5 46	490	-428
-2 4 42	1046	670	-5 4 41	379	-359	-9 4 39	558	-728	-3 5 54	440	402	-8 5 47	490	-428
-2 4 43	1046	670	-5 4 42	379	-359	-9 4 40	558	-728	-3 5 55	440	402	-8 5 48	490	-428
-2 4 44	1046	670	-5 4 43	379	-359	-9 4 41	558	-728	-3 5 56	440	402	-8 5 49	490	-428
-2 4 45	1046	670	-5 4 44	379	-359	-9 4 42	558	-728	-3 5 57	440	402	-8 5 50	490	-428
-2 4 46	1046	670	-5 4 45	379	-359	-9 4 43	558	-728	-3 5 58	440	402	-8 5 51	490	-428
-2 4 47	1046	670	-5 4 46	379	-359	-9 4 44	558	-728	-3 5 59	440	402	-8 5 52	490	-428
-2 4 48	1046	670	-5 4 47	379	-359	-9 4 45	558	-728	-3 5 60	440	402	-8 5 53	490	-428
-2 4 49	1046	670	-5 4 48	379	-359	-9 4 46	558	-728	-3 5 61	440	402	-8 5 54	490	-428
-2 4 50	1046	670	-5 4 49	379	-359	-9 4 47	558	-728	-3 5 62	440	402	-8 5 55	490	-428
-2 4 51	1046	670	-5 4 50	379	-359	-9 4 48	558	-728	-3 5 63	440	402	-8 5 56	490	-428
-2 4 52	1046	670	-5 4 51	379	-359	-9 4 49	558	-728	-3 5 64	440	402	-8 5 57	490	-428
-2 4 53	1046	670	-5 4 52	379	-359	-9 4 50	558	-728	-3 5 65	440	402	-8 5 58	490	-428
-2 4 54	1046	670	-5 4 53	379	-359	-9 4 51	558	-728	-3 5 66	440	402	-8 5 59	490	-428
-2 4 55	1046	670	-5 4 54	379	-359	-9 4 52	558	-728	-3 5 67	440	402	-8 5 60	490	-428
-2 4 56	1046	670	-5 4 55	379	-359	-9 4 53	558	-728	-3 5 68	440	402	-8 5 61	490	-428
-2 4 57	1046	670	-5 4 56	379	-359	-9 4 54	558	-728	-3 5 69	440	402	-8 5 62	490	-428
-2 4 58	1046	670	-5 4 57	379	-359	-9 4 55	558	-728	-3 5 70	440	402	-8 5 63	490	-428
-2 4 59	1046	670	-5 4 58	379	-359	-9 4 56	558	-728	-3 5 71	440	402	-8 5 64	490	-428
-2 4 60	1046	670	-5 4 59	379	-359	-9 4 57	558	-728	-3 5 72	440	402	-8 5 65	490	-428
-2 4 61	1046	670	-5 4 60	379	-359	-9 4 58	558	-728	-3 5 73	440	402	-8 5 66	490	-428
-2 4 62	1046	670	-5 4 61	379	-359	-9 4 59	558	-728	-3 5 74	440	402	-8 5 67	490	-428
-2 4 63	1046	670	-5 4 62	379	-359	-9 4 60	558	-728	-3 5 75	440	402	-8 5 68	490	-428
-2 4 64	1046	670	-5 4 63	379	-359	-9 4 61	558	-728	-3 5 76	440	402	-8 5 69	490	-428
-2 4 65	1046	670	-5 4 64	379	-359	-9 4 62	558	-728	-3 5 77	440	402	-8 5 70	490	-428
-2 4 66	1046	670	-5 4 65	379	-359	-9 4 63	558	-728	-3 5 78	440	402	-8 5 71	490	-428
-2 4 67	1046	670	-5 4 66	379	-359	-9 4 64	558	-728	-3 5 79	440	402	-8 5 72	490	-428
-2 4 68	1046	670	-5 4 67	379	-359	-9 4 65	558	-728	-3 5 80	440	402	-8 5 73	490	-428
-2 4 69	1046	670	-5 4 68	379	-359	-9 4 66	558	-728	-3 5 81	440	402	-8 5 74	490	-428
-2 4 70	1046	670	-5 4 69	379	-359	-9 4 67	558	-728	-3 5 82	440	402	-8 5 75	490	-428
-2 4 71	1046	670	-5 4 70	379	-359	-9 4 68	558	-728	-3 5 83	440	402	-8 5 76	490	-428
-2 4 72	1046	670	-5 4 71	379	-359	-9 4 69	558	-728	-3 5 84	440	402	-8 5 77	490	-428
-2 4 73	1046	670	-5 4 72	379	-359	-9 4 70	558	-728	-3 5 85	440	402	-8 5 78	490	-428
-2 4 74	1046	670	-5 4 73	379	-359	-9 4 71	558	-728	-3 5 86	440	402	-8 5 79	490	-428
-2 4 75	1046	670	-5 4 74	379	-359	-9 4 72	558	-728	-3 5 87	440	40			

cette hypothèse en fournissant en particulier l'orientation des $-O-C_2H_5-$. Ce modèle bidimensionnel a pu être affiné jusqu'à $R=0,20$.

Etude tridimensionnelle

La considération des réflexions $0kl$ les plus intenses amène à attribuer à la molécule une côte moyenne $y=\frac{1}{4}$. Une hypothèse tridimensionnelle tenant compte de ce résultat a été établie, et les coordonnées y des atomes ont pu être améliorées grâce à des synthèses de Fourier tridimensionnelles. L'affinement a été poursuivi par la méthode des moindres carrés que nous appliquons de la façon suivante.

Afin de diminuer l'influence des facteurs de structure dont le signe est faux, nous n'utilisons, en début d'affinement, que ceux correspondant aux réflexions de $\sin \theta/\lambda$ faible et ayant une amplitude $|F_o|$ importante. La limite de $\sin \theta/\lambda$ est d'abord fixée à 0,4 et celle de F_o minimum est déterminée de façon à conserver un nombre suffisant d'observations (environ 3 fois le nombre de paramètres affinés). Ces limites sont progressivement déplacées afin d'augmenter le nombre de facteurs de structure utilisés.

Au cours de ces premiers stade de l'affinement, les poids sont maintenus égaux à 1. En fin d'affinement, le schéma de pondération est choisi de façon que lorsque les facteurs de structure sont répartis en groupes par valeur croissante de $|F_o|$, la moyenne de $W(|F_o| - |F_c|)^2$ ne varie pas d'un groupe à l'autre (Cruickshank, 1961). Nous avons adopté le système suivant:

$$W = 1/a \text{ pour } F_o < F_m$$

$$W = \frac{1}{a + b(F_o - F_m) + c(F_o - F_m)^2} \text{ pour } F_o > F_m,$$

a , b , c et F_m étant déterminés de façon à satisfaire aux conditions ci-dessus.

Dans le cas présent, un cycle d'affinement des coordonnées y seules, suivi d'un cycle d'affinement des coordonnées x , y , z , ont été effectués avec la limite de

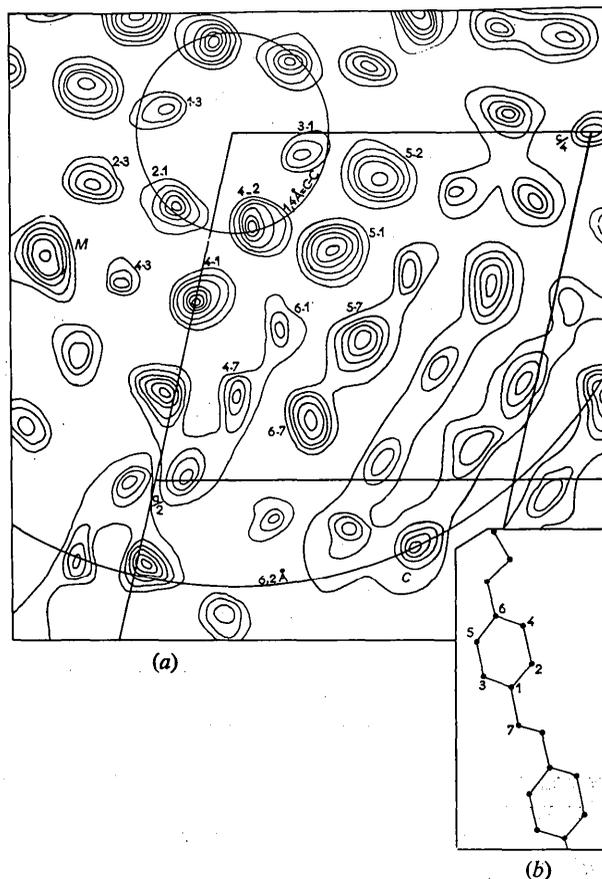


Fig. 1. (a) Projection suivant $[010]$ de la fonction de Patterson ponctualisée. (b) Orientation de la molécule (échelle différente).

Tableau 3. Coefficients d'agitation thermique et écarts types

Les β_{ij} sont de l'expression $T = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$.

Coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène: $B = 4 \text{ \AA}^2$.

	$10^4\beta_{11}$	$10^4\beta_{22}$	$10^4\beta_{33}$	$10^4\beta_{12}$	$10^4\beta_{13}$	$10^4\beta_{23}$
C(1)	87 (8)	158 (15)	27 (2)	-1 (8)	9 (3)	-10 (4)
C(2)	129 (13)	197 (25)	20 (2)	-3 (13)	6 (4)	-1 (6)
C(3)	96 (8)	212 (16)	24 (2)	-17 (9)	12 (3)	6 (4)
C(4)	111 (9)	198 (17)	22 (2)	10 (9)	6 (3)	-7 (4)
C(5)	118 (11)	172 (19)	18 (2)	10 (10)	8 (4)	3 (5)
C(6)	121 (13)	194 (21)	22 (2)	-14 (13)	18 (4)	-7 (6)
N(7)	108 (8)	217 (13)	24 (2)	-3 (8)	14 (3)	-2 (4)
O(8)	104 (6)	222 (12)	25 (1)	-16 (6)	6 (2)	10 (3)
C(9)	91 (9)	286 (20)	38 (2)	-17 (10)	17 (4)	22 (6)
C(10)	116 (11)	383 (26)	53 (4)	-37 (14)	9 (5)	28 (8)
C(11)	109 (10)	195 (16)	22 (2)	2 (9)	12 (3)	1 (4)
C(12)	143 (10)	216 (16)	22 (2)	-37 (10)	13 (3)	2 (4)
C(13)	114 (10)	235 (17)	24 (2)	-21 (10)	8 (3)	3 (4)
C(14)	104 (10)	191 (17)	21 (2)	0 (9)	6 (3)	2 (4)
C(15)	123 (9)	232 (18)	25 (2)	-1 (10)	4 (4)	2 (5)
C(16)	134 (10)	202 (17)	25 (2)	3 (10)	12 (3)	1 (4)
N(17)	132 (8)	215 (15)	23 (2)	2 (9)	6 (3)	-1 (4)
O(18)	121 (7)	241 (13)	28 (1)	-11 (7)	2 (3)	10 (4)
C(19)	119 (10)	282 (24)	35 (3)	-22 (12)	11 (4)	7 (6)
C(20)	102 (10)	337 (24)	45 (3)	-28 (12)	6 (4)	15 (7)

sin θ/λ fixée à 0,4 et en utilisant environ 400 facteurs de structure. Cette limite étant amenée à 0,5 puis 0,6 l'affinement avec agitation thermique isotrope abaisse le facteur R jusqu'à 0,11 pour les 840 réflexions les plus

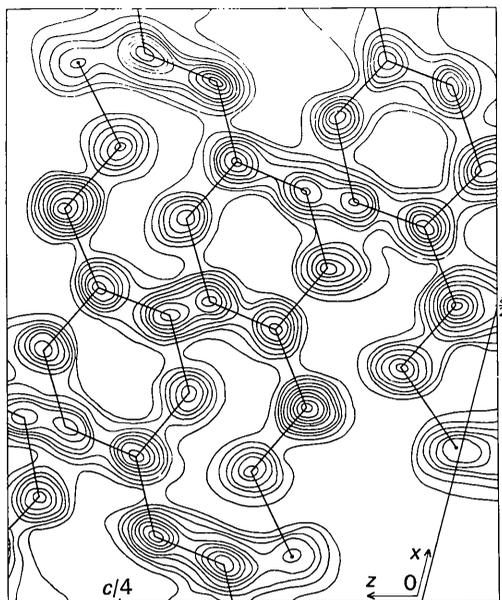


Fig.2. Projection de la densité électronique sur le plan $x0z$. Intervalles entre les contours: $1 \text{ e.}\text{\AA}^{-2}$, premier contour à $3 \text{ e.}\text{\AA}^{-2}$.

intenses. La réflexion 020, beaucoup plus intense que les autres, et manifestement affectée par les phénomènes d'extinction a été retirée pour les affinements suivants.

L'introduction des atomes d'hydrogène, autres que ceux des $-\text{CH}_3$, avec des coefficients d'agitation thermique isotrope égaux à 4 \AA^2 , puis l'utilisation de coefficients d'agitation thermique anisotrope pour les atomes de carbone d'azote et oxygène, conduisent à $R=0,091$.

Bien que les atomes d'hydrogène des groupes CH_3 ne soient pas localisables avec certitude sur une série différence, nous les avons introduits dans les positions les plus probables du fait du voisinage des atomes d'hydrogène des $-\text{CH}_2-$ (il est en effet indispensable d'introduire ces atomes d'hydrogène, sinon la position et les coefficients d'agitation thermique des atomes de carbone seraient faussés).

Les positions des atomes d'hydrogène n'ont pas été affinées et la valeur finale du facteur d'accord est $R=0,086$ pour 1150 réflexions (0,105 pour 1650). Une série différence tridimensionnelle ne révèle pas de pic supérieur à $0,5 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$. La Fig. 2 représente la projection de la densité électronique sur le plan $x0z$.

Le Tableau 1 donne la liste des facteurs de structure observés et calculés utilisés au cours des affinements.

Les Tableaux 2 et 3 contiennent respectivement les paramètres de position et d'agitation thermique ainsi que les écarts types correspondants, calculés à partir

Tableau 4. *Ellipsoïdes d'agitation thermique*

Longueurs et cosinus directeurs des axes principaux (par rapport au trièdre trirectangle $X'YZ$).

Atome		Axes		Cosinus directeurs			Atome		Axes		Cosinus directeurs						
No.	j	U_j	X	Y	Z	No.	j	U_j	X	Y	Z	X	Y	Z			
1	1	0,199	0,976	0,178	0,128	11	1	0,224	0,980	-0,110	-0,163	11	2	0,239	0,114	0,993	0,017
	2	0,206	0,217	-0,871	-0,441		3	0,210	0,160	-0,036	0,986		3	0,231	0,518	0,443	-0,732
	3	0,247	0,032	0,458	-0,888		1	0,281	0,720	-0,668	-0,189		1	0,229	0,769	0,224	-0,598
2	1	0,252	0,907	-0,099	-0,409	12	2	0,226	0,693	0,701	0,165	12	2	0,237	0,129	-0,972	-0,198
	2	0,240	0,068	0,994	-0,090		3	0,211	0,022	-0,250	0,968		3	0,199	0,625	-0,075	0,777
	3	0,197	0,415	0,054	0,908		1	0,215	0,762	0,150	0,630		1	0,238	0,388	-0,884	-0,260
3	1	0,201	0,824	0,355	-0,443	13	1	0,270	0,388	-0,884	-0,260	13	3	0,231	0,518	0,443	-0,732
	2	0,256	0,243	-0,926	-0,290		2	0,229	0,769	0,224	-0,598		2	0,229	0,129	-0,972	-0,198
	3	0,218	0,513	-0,131	0,848		3	0,199	0,625	-0,075	0,777		3	0,256	0,620	0,511	-0,595
4	1	0,224	0,773	-0,580	-0,256	14	1	0,256	0,620	0,511	-0,595	14	2	0,262	0,346	-0,859	-0,377
	2	0,252	0,432	0,777	-0,457		2	0,237	0,129	-0,972	-0,198		2	0,242	0,230	-0,962	-0,149
	3	0,203	0,464	0,243	0,852		3	0,199	0,625	-0,075	0,777		3	0,223	0,311	-0,072	0,948
5	1	0,238	0,867	0,458	-0,195	15	1	0,251	0,922	0,264	-0,282	15	1	0,256	0,826	0,288	-0,484
	2	0,222	0,402	-0,875	-0,271		2	0,262	0,346	-0,859	-0,377		2	0,250	0,255	-0,957	-0,135
	3	0,191	0,295	-0,156	0,943		3	0,214	0,704	-0,028	0,710		3	0,213	0,503	0,012	0,864
6	1	0,226	0,752	0,659	-0,007	16	1	0,251	0,922	0,264	-0,282	16	1	0,216	0,787	-0,098	0,609
	2	0,250	0,638	-0,725	0,261		2	0,242	0,230	-0,962	-0,149		2	0,284	0,391	-0,684	-0,616
	3	0,201	0,168	-0,201	-0,965		3	0,248	0,477	0,723	-0,500		3	0,229	0,968	0,248	0,025
7	1	0,223	0,906	0,094	0,413	17	1	0,256	0,826	0,288	-0,484	17	1	0,229	0,968	0,248	0,025
	2	0,252	0,072	-0,995	0,069		2	0,250	0,255	-0,957	-0,135		2	0,297	0,235	-0,873	-0,428
	3	0,216	0,418	-0,033	-0,908		3	0,262	0,084	-0,421	0,903		3	0,262	0,084	-0,421	0,903
8	1	0,210	0,843	0,001	0,537	18	1	0,216	0,787	-0,098	0,609	18	1	0,211	0,983	0,171	0,067
	2	0,269	0,307	-0,822	-0,480		2	0,250	0,255	-0,957	-0,135		2	0,338	0,172	-0,729	-0,662
	3	0,221	0,441	0,570	-0,694		3	0,288	0,064	-0,662	0,747		3	0,288	0,064	-0,662	0,747
9	1	0,195	0,928	0,241	-0,284	19	1	0,229	0,968	0,248	0,025	19	1	0,211	0,983	0,171	0,067
	2	0,314	0,007	-0,775	-0,632		2	0,297	0,235	-0,873	-0,428		2	0,338	0,172	-0,729	-0,662
	3	0,254	0,372	-0,585	0,721		3	0,262	0,084	-0,421	0,903		3	0,288	0,064	-0,662	0,747
10	1	0,223	0,973	0,228	-0,031	20	1	0,211	0,983	0,171	0,067	20	1	0,211	0,983	0,171	0,067
	2	0,374	0,142	-0,700	-0,700		2	0,338	0,172	-0,729	-0,662		2	0,338	0,172	-0,729	-0,662
	3	0,297	0,181	-0,677	0,714		3	0,288	0,064	-0,662	0,747		3	0,288	0,064	-0,662	0,747

des équations des moindres carrés. Le Tableau 4 donne les longueurs des axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique ainsi que les cosinus directeurs de ces axes par rapport au trièdre trirectangle $X'YZ$.

Description de la structure

Précision des résultats

Les écarts types sur les positions atomiques sont compris entre 0,005 Å (atomes d'oxygène) et 0,009 Å (atomes de carbone des groupes $-CH_3$). Il en résulte que les écarts types sur les longueurs de liaison sont compris entre 0,008 Å [O(8)-C(4) et O(18)-C(14)] et 0,013 Å (liaisons faisant intervenir les groupes $C(H_3)$). Les écarts types sur les angles de valences sont compris entre 0,6 et 0,8°.

Géométrie de la molécule

Les distances interatomiques et angles de valences sont reportés sur la Fig. 3. La molécule est presque plane: le Tableau 5 contient les coefficients des plans moyens des cycles benzéniques, et des groupes $C-N=N-C$ et $O-C(H_2)-C(H_3)$.

Les plans moyens des deux cycles benzéniques sont sensiblement parallèles (2°), mais ils ne sont pas confondus (écart 0,15 Å); ils font un angle moyen de 35° avec le plan xOz . Le plan du groupe $C-N=N-C$ fait avec ceux des cycles des angles de $8^\circ 45'$ et $6^\circ 40'$ respective-

ment, et ceci rend bien compte du décalage entre les plans des deux cycles.

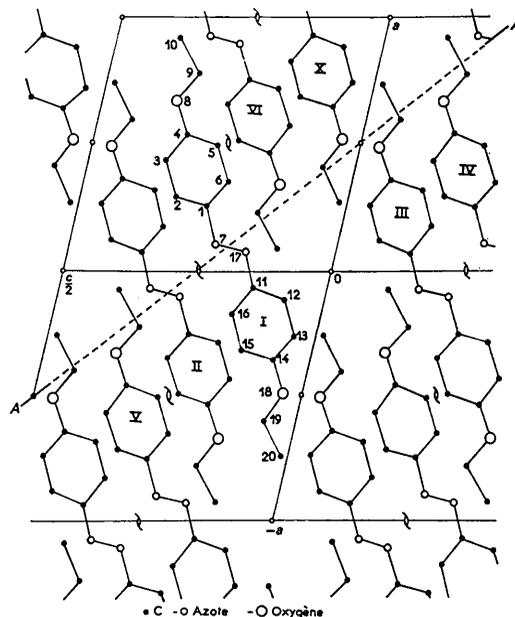


Fig. 4. Projection de la structure suivant [010].

Tableau 5. Equations des plans moyens des différentes parties de la molécule

Equations de la forme $AX + BY + CZ + D = 0$.

Plan défini par	A	B	C	D
Cycle (1)	0,289	-0,837	-0,463	3,50
Cycle (2)	0,277	-0,860	-0,428	3,12
C-N=N-C	0,266	-0,906	-0,329	2,94
O-C(H ₂)-C(H ₃) (1)	0,248	-0,818	-0,519	3,98
O-C(H ₂)-C(H ₃) (2)	0,244	-0,822	-0,514	3,04

(1) Atomes dont les numéros sont compris entre 1 et 10

(2) Atomes dont les numéros sont compris entre 11 et 20

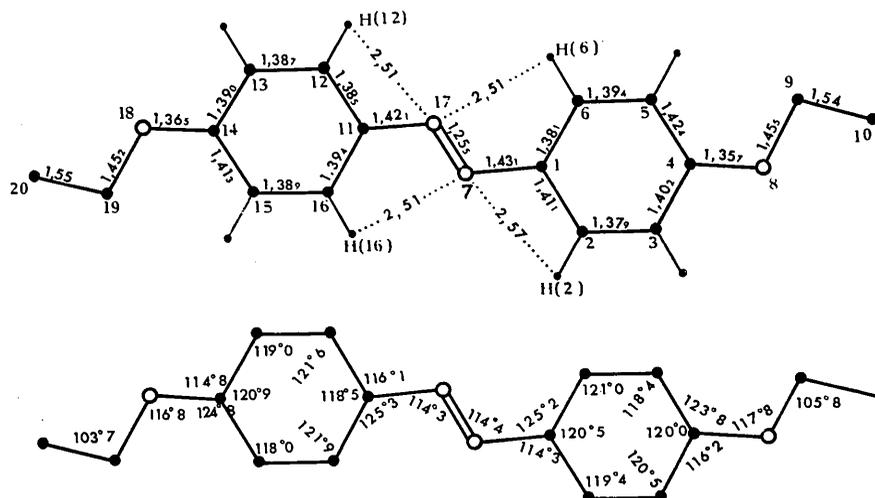


Fig. 3. Distances interatomiques et angles de valences.

Le groupe C=N=N-C est parfaitement plan mais, un examen détaillé des écarts des atomes aux plans moyens des cycles (Tableau 6) montre que ceux-ci ont subi des déformations significatives.

Tableau 6. *Écarts des atomes aux plans moyens des cycles*

Cycle 1		Cycle 2	
Atomes	Écarts	Atomes	Écarts
C(1)	0,007 Å	C(11)	-0,022 Å
C(2)	-0,002	C(12)	0,017
C(3)	-0,012	C(13)	0,004
C(4)	0,020	C(14)	-0,019
C(5)	-0,015	C(15)	0,013
C(6)	0,001	C(16)	0,007
*N(7)	0,050	*N(17)	-0,063
*O(8)	0,058	*O(18)	-0,061
*C(9)	0,078	*C(19)	-0,043
*C(10)	0,218	*C(20)	-0,217

* Atomes n'ayant pas servi à déterminer le plan.

Les atomes de carbone C(4) et C(14) auxquels sont liés les groupements O-C₂H₅ sont distants de 0,036 et 0,026 Å des plans moyens définis par les quatre atomes de carbone non substitués des cycles. Ces écarts sont égaux à 6 et 4,3 fois l'écart type sur les positions atomiques et correspondent à des angles de 2° 10' et 3°

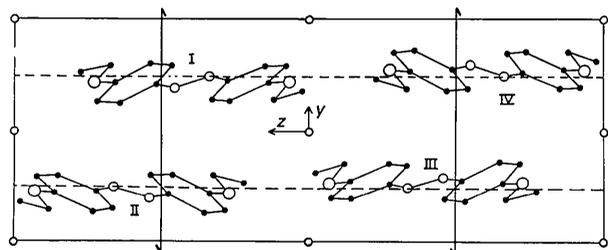


Fig. 5. Projection orthogonale de la structure suivant [100].

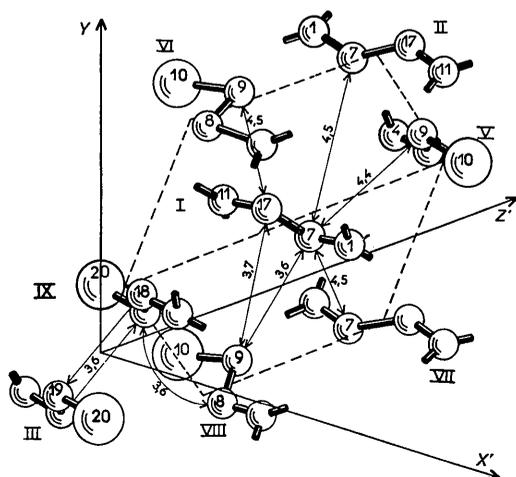


Fig. 6. Arrangement moléculaire dans la région des groupes centraux et terminaux.

De plus, les atomes O(8) et C(9) se trouvent sensiblement dans le plan C(3)-C(4)-C(5) et les atomes O(18) et C(19) dans le plan C(13)-C(14)-C(15); on constate le même déplacement pour l'atome C(11) du cycle (écart 0,038 Å) et pour N(17) qui lui est lié. Les cycles benzéniques ont donc tendance à prendre une légère forme 'bateau'; cette déformation semble assez fréquente et nous l'avons en particulier rencontrée dans les structures cristallines du (dinitro-2',4'-phényl)-1-bromo-4-pyrazole (Galigné & Falgueirettes, 1969) et du (dinitro-2',4'-phényl)-1-chloro-4-pyrazole (Galigné & Falgueirettes, 1970).

Les groupements C-O-C(H₂)-C(H₃) ne sont pas parfaitement plans; en particulier les deux atomes de carbone, des groupes méthyle s'écartent de 0,22 Å des plans des cycles alors que nous avons vu que -O-C(H₂) se trouve dans le plan des trois atomes voisins du cycle.

Les distances interatomiques et angles de valences montrent que la molécule est symétrique. La moyenne des longueurs des liaisons dans les cycles benzéniques est 1,395 Å. Les liaisons C_{arom}-O (1,36 Å) sont plus courtes que celles rencontrées pour l'anisaldazine (1,39 Å) (Galigné & Falgueirettes, 1968) mais elles sont voisines de celle obtenue pour le 2,4,6-trinitrophénétole (Grammacioli, Destro & Simonetta, 1969). On note ici encore, la déformation des angles de valences des atomes de carbone, portant les groupes O-C₂H₅ en raison des contacts entre atomes d'hydrogène du cycle et du groupe CH₂.

La déformation des angles de valences des atomes de carbone C(1) et C(11) est plus importante (5°); elle est due au voisinage d'un atome d'hydrogène du cycle et d'un atome d'azote (voir Fig. 3). La déformation est telle que les distances entre l'atome d'azote et les atomes d'hydrogène des cycles qui sont en contact avec lui deviennent sensiblement égales. Ces distances: N(7)-H(2) et N(7)-H(16) d'une part, et N(17)-H(6) et N(17)-H(12) d'autre part, sont comprises entre 2,51 et 2,57 Å. Les angles de valences de l'atome d'azote (114,4°) sont légèrement supérieurs à ceux trouvés pour l'anisaldazine (111,3°), probablement à cause des mêmes contacts interatomiques. La longueur 1,25 Å de la liaison N=N correspond à celle d'une double liaison et les valeurs trouvées pour C-N (1,42 Å) se rapprochent de celle admise pour une simple liaison (*Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, 1965). Cette conformation du groupe C=N=N-C est très voisine de celles obtenues par Brown (1966a, b) pour l'azobenzène et l'azotoluène.

Empilement

Les Figs. 4 et 5 représentent les projections de la structure suivant [010] et [001]. Les molécules sont parallèles à une direction voisine de [401]; l'angle du plan moyen d'une molécule avec le plan xOz étant de 35°, les plans des molécules font entre eux un angle de 70°. L'empilement dans la région voisine du plan AA' de la Fig. 4 [plan parallèle à (102)] est représenté sur la Fig. 6 et

Tableau 7. *Contacts intermoléculaires impliquant les atomes des groupements éthoxy et azo*

Chaque atome est défini par son numéro (Fig. 3) et par celui de la molécule (en chiffres romains). Les différentes molécules sont obtenues à partir de la molécule I (xyz) de la façon suivante:

II	$-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$	VI	$1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$		
III	$-x, -y, -z$	VII	$-x, y-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$		
IV	$x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$	VIII	$1-x, y-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$		
V	$\times -1, y, z$	IX	$1+x, y, z$		
N(7, I)	N(7, II)	4,50 Å	N(17, I)	C(10, VIII)	3,89 Å
N(7, I)	N(7, VII)	4,50	N(17, I)	C(10, VI)	4,09
N(7, I)	C(9, V)	4,43	O(18, III)	O(18, IX)	3,76
N(7, I)	C(10, V)	4,14	O(18, III)	O(8, VIII)	4,17
N(7, I)	C(9, VIII)	3,60	O(18, III)	C(19, IX)	3,70
O(8, VIII)	C(19, IX)	3,63	C(9, I)	C(19, II)	3,88
N(17, I)	C(9, VIII)	3,72	C(9, I)	N(17, VIII)	4,48

schématisé sur la Fig. 7. Sur cette dernière, les atomes ont été projetés sur un plan perpendiculaire à l'axe moyen des molécules et l'on constate que l'empilement est 'hexagonal': chaque molécule est entourée par 6 autres dont les axes sont situés aux sommets d'un hexagone, les distances entre axes étant en moyenne de 5 Å. Sur ces différentes figures, la numérotation des molécules est identique à celle définie en tête du Tableau 7 qui contient les distances intermoléculaires se rapprochant des contacts de van der Waals et faisant intervenir des groupements terminaux et médians.

Ces distances intermoléculaires ainsi que les Figs. 4 et 6 montrent d'une part qu'il s'établit des contacts entre groupes terminaux $-O-C_2H_5$ parallèles (par exemple contacts III-IX=3,7 Å), et d'autre part que chaque groupe médian $-N=N-$ est entouré par quatre groupes $-O-C_2H_5$ et par deux $-N=N-$.

Nous avons déjà rencontré un empilement du même type pour l'anisaldazine (Galigné & Falgouettes, 1968), bien que les deux produits cristallisent dans des groupes spatiaux différents. Ces empilements sont essentiellement caractérisés par les faits suivants:

- axes des molécules parallèles et empilement hexagonal;
- molécules imbriquées de telle façon qu'il existe des contacts entre groupes terminaux, et entre groupes terminaux et groupes médians.

Ce deuxième point est certainement le plus intéressant à noter. En effet, les atomes d'oxygène des groupements terminaux étant le siège de dipôles permanents, et les doubles liaisons des groupes médians étant polarisables, il est évident que les interactions entre dipôles (permanents et induits) jouent un rôle important dans la cohésion cristalline, comme dans l'existence de la phase nématique.

Ces interactions correspondent schématiquement à des énergies potentielles de l'ordre de R^{-3} , avec $R=3,7$ et 10 Å (entre dipôles permanents), de R^{-6} avec $R \approx 5$ Å pour les interactions entre dipôles permanents et induits.

Ceci n'est évidemment qu'une approximation: il faudrait en particulier tenir compte des interactions entre

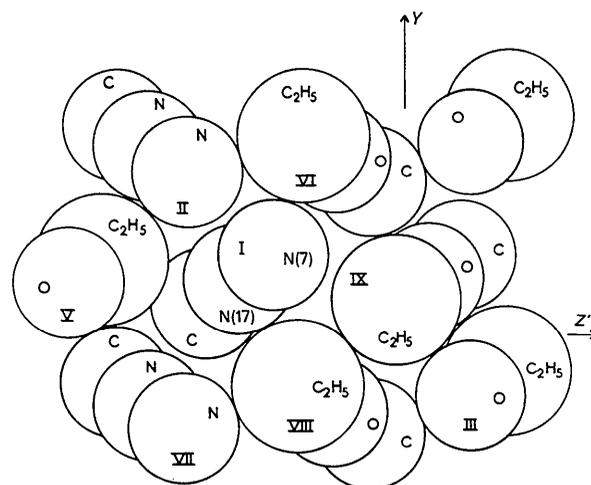


Fig. 7. Schéma de l'empilement des groupes $-O-C_2H_5$ et $>C=N=N-C<$.

dipôles à l'intérieur d'une sphère beaucoup plus grande. Ces résultats montrent cependant que les informations concernant l'empilement à l'état cristallisé de molécules donnant une phase nématique, peuvent être intéressantes pour l'étude de cette phase.

Références

- BROWN, C. J. (1966a). *Acta Cryst.* **21**, 146.
 BROWN, C. J. (1966b). *Acta Cryst.* **21**, 153.
 CRUICKSHANK, D. W. (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. London: Pergamon Press.
 GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1523.
 GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1637.
 GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 380.
 GRAMACCIOLI, C. M., DESTRO, R. & SIMONETTA, M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 129.
Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions (1965). Ed. L. E. SUTTON. London: The Chemical Society.