

Structure Cristalline de l'Acide *N*-(Chloro-4-phényl)phtalamique

PAR J. P. MORNON

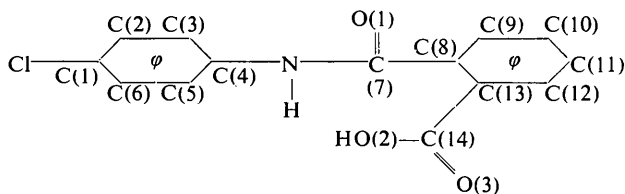
Laboratoire des rayons X, IRCHA, 12, quai Henri IV, Paris 4^e, France*

(Reçu le 30 janvier 1970)

The molecule $C_{14}H_{10}NO_3Cl$ crystallizes in space group $P2_1/c$ with cell parameters: $a = 10.60, b = 9.35, c = 27.08 \text{ \AA}, \beta = 102.5^\circ, Z = 8$. The intensities were estimated from Weissenberg equi-inclination photographs and the structure was determined by the symbolic addition method. Refinement was carried out by least-squares methods to an R value of 0.12 for about 4000 reflexions of measurable intensity. The crystal stability is mainly assured by OH---O bonds of 2.64 and 2.65 Å and by NH---O bonds of 2.95 and 2.97 Å. There are no dimers about a symmetry centre as is often encountered in organic acids. The two crystallographically independent molecules are identical in covalent bond and noticeably different in conformation. The intensities are relatively well accounted for by a pseudo-homometric structure which is the translated image of the real one.

Cette étude entre dans le cadre de celle, plus générale, concernant les acides *N*-aryl-phtalamiques (Resplandy, 1967). Certains de ces derniers possèdent la propriété d'inverser le sens normal du géotropisme de différents végétaux. Les structures cristallines de l'acide *N*-(α -naphthyl)tétrahydro-1, 2, 3, 6-phtalamique, composé non actif vis-à-vis du géotropisme et de l'acide *N*-(α -naphthyl)-chloro-4-phtalamique, composé actif, sont déterminées (Mornon, 1967).

L'acide *N*-(chloro-4-phényl) phtalamique de formule



est modérément actif. L'un des composés partiellement hydrogénés qui en dérive, à savoir l'acide *N*-(chloro-4-phényl)tétrahydro-1,2,3,6-phtalamique possède également une activité sensible, faisant ainsi exception parmi les acides phtalamiques dérivés de l'anhydride tétrahydro-1,2,3,6-phtalique.

La détermination de la structure cristalline de cet acide particulier a été tentée, mais jusqu'à présent sans succès; de nouvelles études sont en cours, étant donné l'intérêt que peut revêtir, pour une exploitation des résultats déjà acquis, la connaissance de la forme moléculaire de ce composé.

Partie expérimentale

L'acide *N*-(chloro-4-phényl)phtalamique cristallise à partir d'une solution dans l'éthanol en plaquettes incolores pouvant atteindre un développement de l'ordre du millimètre. Conjointement le phtalimide correspondant cristallise en fines aiguilles et en faible

quantité; il s'agit du *N*-(chloro-4-phényl)phtalimide obtenu à partir de l'acide par perte d'une molécule d'eau; la structure cristalline de ce dérivé est déterminée (Mornon, 1968, 1969). La mesure des paramètres de la maille cristalline de l'acide *N*-(chloro-4-phényl)-phtalamique ainsi que l'enregistrement des intensités diffractées ont été effectués avec la radiation $Cu K\alpha$ sur chambre de Weissenberg. Ces paramètres sont les suivants: $a = 10,60 \pm 0,04, b = 9,35 \pm 0,04, c = 27,08 \pm 0,11 \text{ \AA}; \beta = 102,5 \pm 0,3^\circ$. Le groupe spatial déduit des extinctions systématiques est $P2_1/c$ avec $Z = 8$, soit deux molécules indépendantes dans l'unité asymétrique. Les densités calculée et mesurée sont toutes deux de $1,39 \text{ g.cm}^{-3}$. L'enregistrement des intensités diffractées a été réalisé pour des cristaux orientés selon l'axe a (axe d'allongement du cristal) et selon l'axe b . L'estimation des intensités a été conduite à l'aide d'une échelle visuelle étalonnée et de mesures faites au densitomètre. Les strates d'indice h impair possèdent des intensités diffractées nettement plus faibles que les strates d'indice h pair. Les clichés obtenus à partir de cristaux de grande taille font apparaître une importante diffusion en dehors des nœuds réciproques; cette dernière est souvent liée aux nœuds d'intensités fortes. Les phénomènes d'agitation thermique couplée en sont probablement responsables (Hoppe, 1964).

Les intensités mesurées ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, et mises à une échelle commune. L'échelle absolue a été obtenue par l'utilisation de la courbe K (Karle & Karle, 1965). Après le calcul des facteurs de structure normalisés $|E|$ ($|E_H|^2 = |F_H|^2 / \varepsilon \sum_{j=1}^N f_{jH}^2$), les moyennes et distributions suivantes pouvaient être constatées:

	Expérience	Théorie
$\langle E \rangle$	0,758	0,798
$\langle E ^2 \rangle$	0,983	1,000
$\langle E^2 - 1 \rangle$	1,003	0,968
$ E > 3$	0,7%	0,3%
$ E > 2$	4,8%	5%
$ E > 1$	28%	32%

* Adresse présente: Laboratoire de Cristallographie, T16 E2, Faculté des Sciences, 9 quai St Bernard, Paris 5^{ème}, France.

Tableau 1. Facteurs de structure

(h, k, l, |F_o|, |F_c|, phase en radians)

Table with 16 columns: h, k, l, |F_o|, |F_c|, phase (radians). The table lists crystallographic data for N-(4-chlorophenyl)phthalamic acid, including observed and calculated structure factors and their phases for various reflections (h, k, l).

Table I (suite)

Table with multiple columns containing numerical data, likely representing crystal structure parameters or coordinates. The data is organized in a grid-like format with varying column widths.

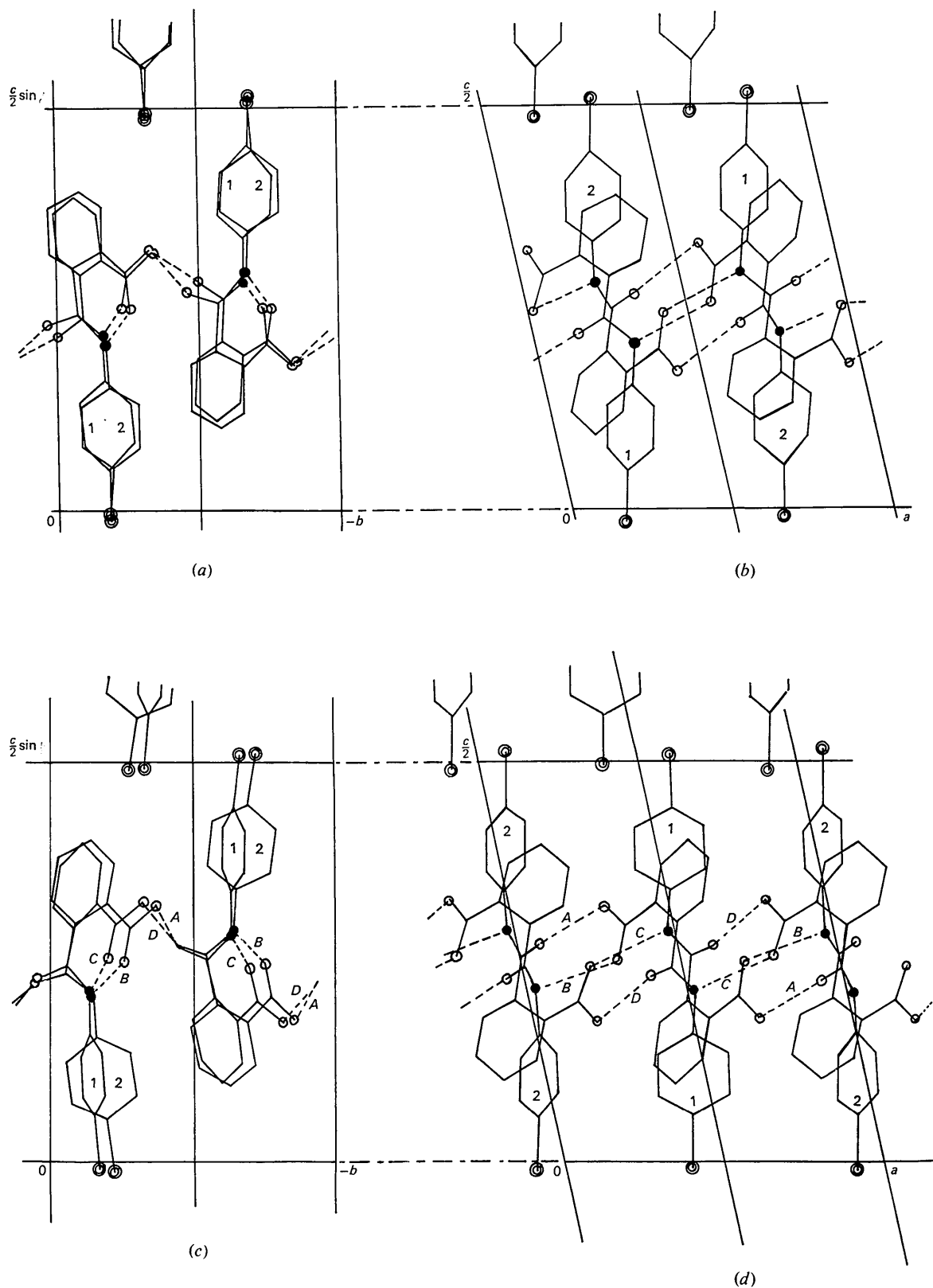


Fig.1. Projections de la structure primitive selon a (a) et b (b) et de la structure réelle selon a (c) et b (d).

Détermination des phases des facteurs de structure

Nous avons appliqué la méthode d'addition symbolique pour déterminer les signes des facteurs de structure normalisés de module élevé ($|E| > 1,5$) (Karle & Karle, 1966; Karle, 1968). L'alternance des strates aux intensités fortes et faibles entraîne des écarts importants entre les modules des facteurs de structure normalisés, et amoindrit ainsi la contribution des nœuds d'indice h impair dans l'ensemble des interactions intervenant dans Σ_2 . La détermination de leur signe est rendue

plus délicate, voire impossible pour certains d'entre eux.

Les facteurs de structures observés et calculés sont donnés dans le Tableau 1.

La procédure d'addition symbolique a d'abord été engagée avec une séquence de départ faisant participer les nœuds 6 1 14 (+), $\bar{2}$ 2 1 (+), 5 2 15 (+), 4 1 15 (a), 4 3 16 (b), $\bar{8}$ 4 5 (c), 4 2 27 (d), 2 1 12 (e) et 4 3 7 (f). La séquence cohérente $a=b=c=d=-e=f=+1$ s'est dégagée à l'issue de ce travail. La synthèse de Fourier à base E a permis alors de reconnaître (malgré la

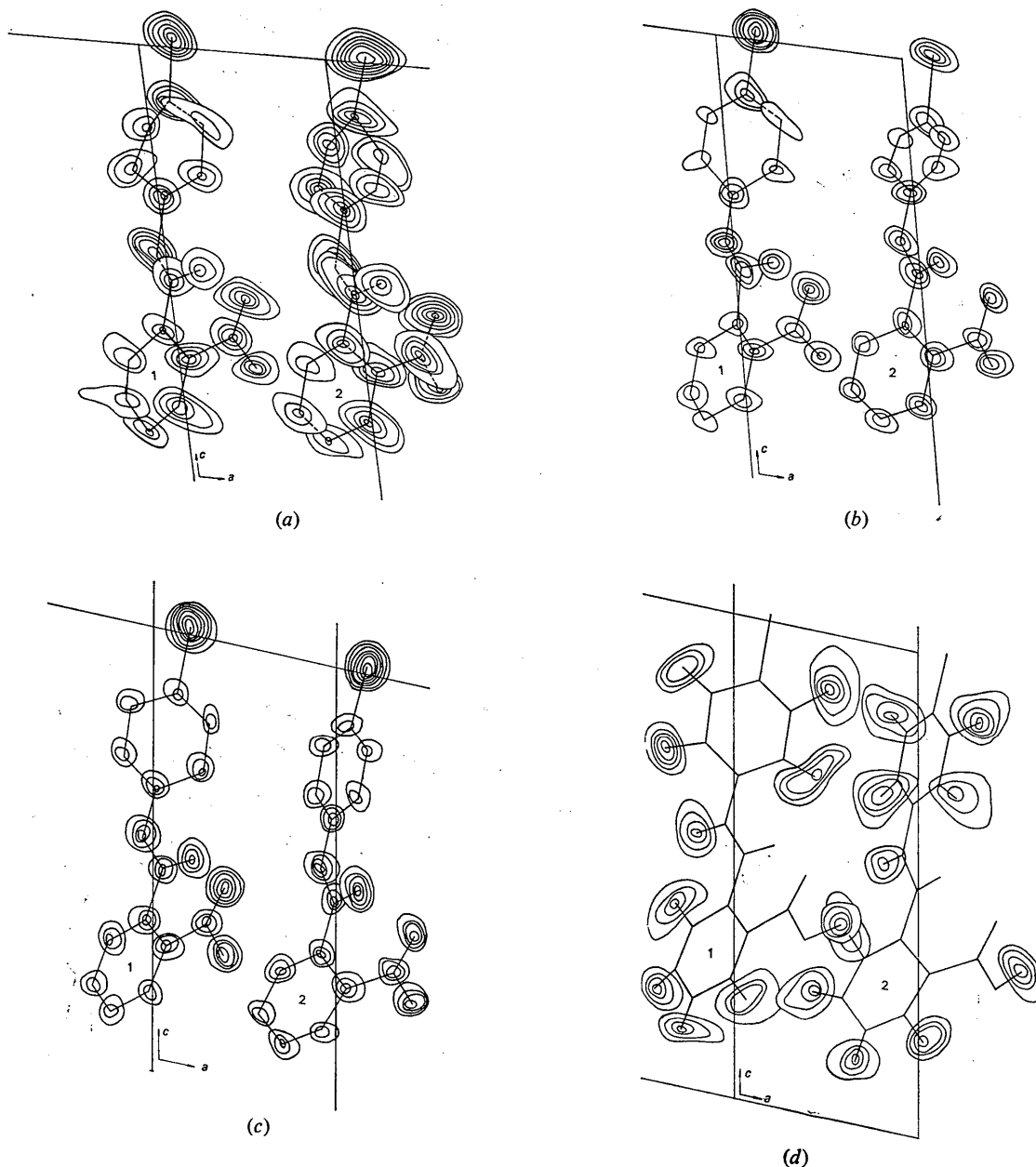


Fig.2. Synthèse de Fourier à base E à l'issue de l'addition symbolique pour (a) $|E| > 1,9$ et (b) $|E| > 1,5$. (c) Carte de densité électronique: les courbes de niveaux sont distantes de $1,8 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ et débutent à $3,3 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$. (d) Représentation des atomes d'hydrogène sur la carte série différence: les courbes de niveaux sont distantes de $0,14 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ et débutent à $0,06 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$.

mauvaise résolution de certains pics) la structure illustrée par la Fig. 1(a) et (b). La structure obtenue était chimiquement plausible et faisait participer tous les groupements NH, CO, OH à un réseau complexe de liaisons hydrogène de longueurs acceptables.

L'affinement des coordonnées atomiques, réalisé d'abord avec l'approximation de groupes rigides, puis avec des atomes indépendants, a conduit, après une convergence modérée, à une stagnation pour une valeur du coefficient d'accord R de l'ordre de 0,40, bien que certaines strates, tel l'équateur OkI , aient une valeur R inférieure à 0,20. La présence d'une fausse solution ne pouvait alors plus faire de doute malgré son caractère inattendu, en particulier en raison du réseau de liaisons hydrogène acceptable que laissait dégager cette structure. La détermination des signes a été reprise à l'aide d'une nouvelle séquence initiale et d'interactions Σ_2 établies en plus grand nombre au moyen d'un ordinateur. Cette séquence conservant l'ancienne origine est la suivante:

			Nb
6 1 14	6.70	+1	66
2 2 1	4.70	+1	92
5 2 15	2.60	$x = +1$	23
4 2 3	3.70	a	56
2 1 12	3.30	b	55
7 5 5	3.50	c	18
2 3 19	3.45	d	44
4 3 7	3.20	e	47

(Nb: nombre d'interactions indépendantes avec les nœuds $|E| > 1,9$).

La détermination des signes s'est avérée plus aisée et de nouveau conduit vers une seule solution: $a = b = d = -c = -e = -1$. Ceci en particulier grâce aux relations fortes: $a = d = -1$, $c = +1$, $bd = bde = -a$ et à l'examen

des projections $h0l$ et $0kl$ ainsi qu'à l'aide d'une comparaison avec les résultats déduits de Σ_1 . 383 signes affectant des $|E| > 1,0$ ont été retenus. L'affinement a montré que trois d'entre eux étaient mal déterminés. Les sections de Fourier à base E ont confirmé la validité de cette hypothèse; la Fig. 2(a) et (b) illustre ce résultat. Les 38 atomes indépendants apparaissent très clairement et dessinent deux molécules totalement comparables à celles déterminées lors du premier essai. La structure obtenue est illustrée par la Fig. 1(c) et (d). La projection $0kl$ de la structure primitive [Fig. 1(b)] est proche de celle de la structure réelle [Fig. 1(d)]; par contre, les projections $h0l$ [Fig. 1(a) et (c)] se déduisent l'une de l'autre par une translation $a/4$ avec échange d'une molécule de type 1 par une molécule de type 2. La similitude des deux molécules indépendantes explique la bonne apparence des premiers résultats.

Les conditions de travail et le nombre élevé des symboles utilisés lors de la détermination des signes rendent délicate une interprétation de ces deux solutions dans l'espace réciproque. Néanmoins, ce sont les symboles a , b et f du premier essai qui sont responsables de l'obtention de la mauvaise solution. Une nouvelle série d'affinements par moindres carrés a été menée à bien pour l'ensemble des paramètres atomiques jusqu'à un coefficient d'accord de 0,12 pour les nœuds introduits dans le calcul et ayant une intensité mesurable (environ 4000, Tableau 1). Seuls les atomes C(7) et C(13) de la molécule 1 et C(14) de la molécule 2 ont conduit à certaines anomalies. Les coefficients thermiques β_{11} ayant convergé vers une valeur négative, même en fin d'affinement, ont alors été fixés à zéro. Ces anomalies sont probablement en relation avec la forte diffusion en dehors des nœuds de Bragg, traduisant vraisemblablement une agitation non indépendante des fractions moléculaires entre elles. A l'issue

Tableau 2. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique

$(T = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl) \times 10^{-4}])$

Molécule 1	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cl	0,3948	-0,1719	-0,0084	174	315	9,7	3,2	-0,4	-11
C(1)	0,4327	-0,1576	0,0578	160	87	9,9	-47	6,3	-1,3
C(2)	0,3335	-0,1130	0,0809	82	103	10,9	-15,5	0,2	-7,4
C(3)	0,3610	-0,1056	0,1339	46	67	13	-24	-2	1,7
C(4)	0,4875	-0,1391	0,1605	79	26	9,3	-20	3,4	4,7
C(5)	0,5864	-0,1800	0,1365	47	94	12,9	4,3	12	-7
C(6)	0,5583	-0,1908	0,0835	63	146	13	-13	8	0,2
N	0,5225	-0,1344	0,2146	33	68	10	19	7	-1,8
C(7)	0,4670	-0,0518	0,2451	0*	127	10	-24	0	1,4
O(1)	0,3933	0,0484	0,2318	44	79	14	37	-1,9	5
C(8)	0,5138	-0,0865	0,3009	4	71	10	33	6,5	0,2
C(9)	0,6113	0,0018	0,3283	7,5	100	12	5,7	2,4	-6,8
C(10)	0,6567	-0,0260	0,3806	43	143	14,7	-20	1,9	1,4
C(11)	0,6043	-0,1370	0,4035	54	152	10,3	-14	0,1	-0,4
C(12)	0,5044	-0,2254	0,3751	38	126	11,5	33	5,5	3,3
C(13)	0,4576	-0,1971	0,3241	0*	55	10,7	11,2	3,8	-1,3
C(14)	0,3481	-0,2795	0,2951	18	54	13,2	9,2	6,8	-3
O(2)	0,2980	-0,3716	0,3224	49	110	16	-39	1,1	13
O(3)	0,3002	-0,2588	0,2509	40	72	10,9	-3	-0,8	0,8

* (Cf. texte).

Tableau 2 (suite)

Molécule 2	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cl	0,9127	-0,2208	-0,0112	203	362	9,3	12	8	-13,6
C(1)	0,9484	-0,1953	0,0544	67	182	10	-34	10	-0,3
C(2)	0,9009	-0,0739	0,0737	87	160	11	22	11	3,3
C(3)	0,9299	-0,0553	0,1262	21	163	11	17	0,2	11,6
C(4)	1,0047	-0,1613	0,1568	15	70	9	-6,3	4,3	1,8
C(5)	1,0521	-0,2801	0,1368	64	37	14,4	-11,6	18,5	-8
C(6)	1,0239	-0,2996	0,0838	72	99	13	-9	10	-7
N	1,0368	-0,1489	0,2107	39	71	8,7	15,9	5	-1,1
C(7)	1,0488	-0,0767	0,2966	37	26	10	33	6,1	-0,4
O(1)	0,9381	0,0602	0,2256	28	52	13	23,7	1,1	3,5
C(8)	1,1624	-0,0089	0,3201	23	23	13	1	2,3	-8,5
C(9)	1,2122	-0,0298	0,3716	48	90	13	26	-2,7	-9,3
C(10)	1,1406	-0,1122	0,3998	39	101	13	6,6	1	-0,6
C(11)	1,0264	-0,1784	0,3757	37	57	11,7	-1	2	-1
C(12)	0,9747	-0,1599	0,3238	28	33	10,5	14,6	5	-6
C(13)	0,8541	-0,2302	0,2984	19	59	12,6	10,1	5	-10,5
C(14)	0,9980	-0,0478	0,2399	0*	148	9,5	-4,5	3,5	-0,6
O(2)	0,8077	-0,3232	0,3262	61	88	12,6	-25	5,9	9,6
O(3)	0,7990	-0,2021	0,2554	34	93	11,5	-13,9	-5	3
Déviations standard moyennes pour les deux molécules									
Cl	0,0006	0,0006	0,00015	10	12	0,5	8	2	2
C	0,0013	0,0014	0,00045	21	17	1,8	15	5	5
N	0,0011	0,0011	0,00030	15	15	1,4	12	4	4
O	0,0009	0,0010	0,00025	12	12	1,2	10	3	3

de l'affinement, la synthèse de Fourier série-différence a été calculée et a permis la localisation approximative des 20 atomes d'hydrogène [Fig. 2(c) et (d)].

Description de la structure

Structure moléculaire

Il n'existe que de faibles écarts entre les longueurs des liaisons intramoléculaires et les angles de valence des molécules cristallographiquement indépendantes 1 et 2 (Tableaux 3 et 4). Les écarts constatés sont pour la plupart inférieurs ou égaux à l'ordre de grandeur des erreurs attendues pour une telle détermination. En ce qui concerne ces grandeurs et pour la précision obtenue, les molécules 1 et 2 sont identiques et ne présentent pas de particularités vis-à-vis des distances et angles habituellement constatés pour les différents groupements constitutifs de la molécule.

Tableau 3. Angles de valence

Angles	Molécule 1	Molécule 2
C(6)—C(1)—Cl	118,3°	117,1°
C(2)—C(1)—Cl	116,8	118,4
C(2)—C(1)—C(6)	124,9	124,4
C(1)—C(2)—C(3)	117,5	117,8
C(2)—C(3)—C(4)	118,4	118,7
C(3)—C(4)—C(5)	123,0	122,4
C(4)—C(5)—C(6)	118,7	119,4
C(1)—C(6)—C(5)	117,4	117,3
C(5)—C(4)—N	115,4	116,2
C(3)—C(4)—N	121,5	121,4
C(4)—N—C(7)	126,2	128,3
N—C(7)—O(1)	126,3	126,7
N—C(7)—C(8)	113,1	112,2
O(1)—C(7)—C(8)	120,4	120,8

Tableau 3 (suite)

Angles	Molécule 1	Molécule 2
C(7)—C(8)—C(9)	116,4	117,4
C(8)—C(9)—C(10)	118,2	119,9
C(9)—C(10)—C(11)	120,2	119,0
C(10)—C(11)—C(12)	120,9	120,1
C(11)—C(12)—C(13)	119,2	121,8
C(12)—C(13)—C(8)	119,4	116,6
C(7)—C(8)—C(13)	121,5	120,0
C(13)—C(8)—C(9)	122,0	122,4
C(12)—C(13)—C(14)	120,1	121,6
C(8)—C(13)—C(14)	120,5	121,7
C(13)—C(14)—O(2)	114,3	115,1
C(13)—C(14)—O(3)	123,9	122,8
O(2)—C(14)—O(3)	121,6	122,1

Tableau 4. Distances intramoléculaires

Liaison	Molécule 1	Molécule 2
Cl—C(1)	1,757 Å	1,752 Å
C(1)—C(2)	1,397	1,396
C(2)—C(3)	1,404	1,411
C(3)—C(4)	1,413	1,378
C(3)—C(5)	1,403	1,420
C(5)—C(6)	1,405	1,398
C(6)—C(1)	1,397	1,389
C(4)—N	1,431	1,428
N—C(7)	1,354	1,352
C(7)—O(1)	1,223	1,212
C(7)—C(8)	1,519	1,536
C(8)—C(9)	1,402	1,387
C(9)—C(10)	1,419	1,393
C(10)—C(11)	1,385	1,415
C(11)—C(12)	1,429	1,390
C(12)—C(13)	1,389	1,404
C(13)—C(8)	1,406	1,419
C(13)—C(14)	1,470	1,477
C(14)—O(2)	1,317	1,311
C(14)—O(3)	1,212	1,214

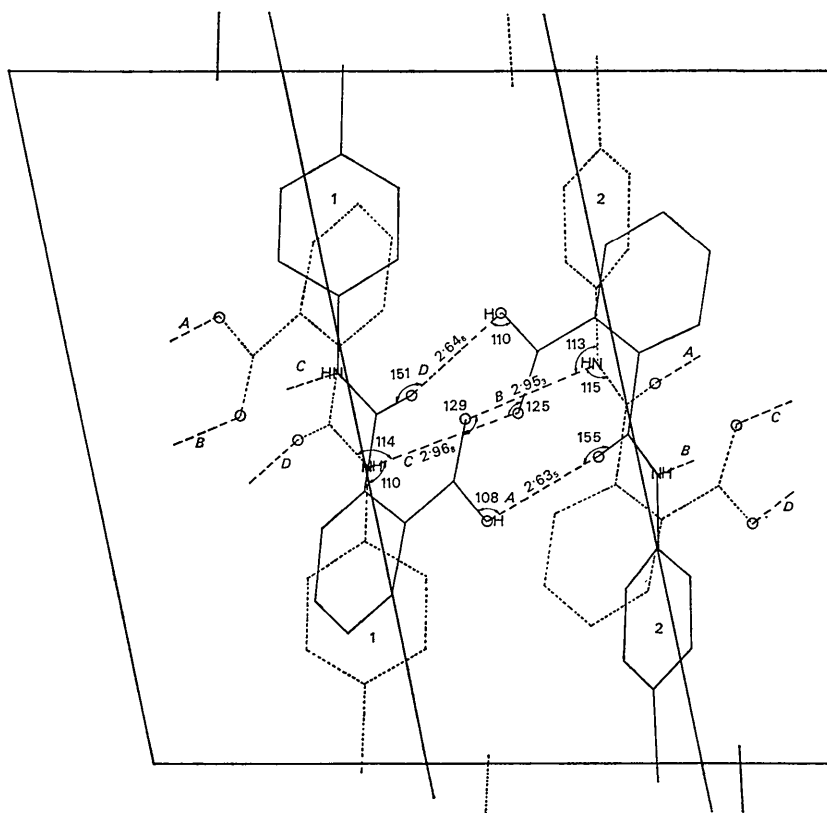


Fig. 3. Organisation des liaisons hydrogène.

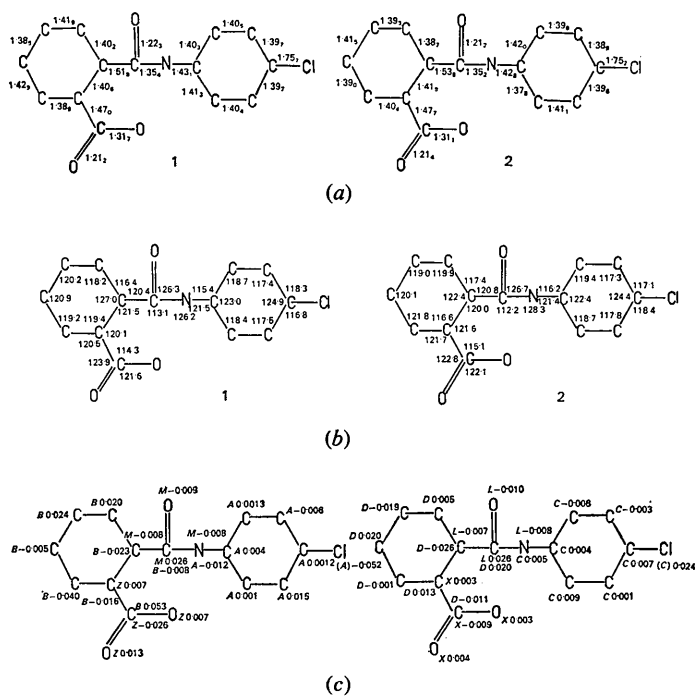


Fig. 4. (a) Distances intramoléculaires (Å). (b) Angles de valence (degrés). (c) Ecart par rapport aux plans moyens: les différents atomes contribuant au calcul d'un plan moyen sont répertoriés par une lettre; la présence d'une parenthèse indique que l'atome considéré n'a pas été introduit pour le calcul du plan dénommé.

A l'opposé, les paramètres géométriques faisant intervenir des degrés de liberté, dont les barrières énergétiques sont beaucoup plus faibles que celles gouvernant les liaisons covalentes, sont sensiblement différents d'une molécule à l'autre. L'angle A, B entre les plans des deux cycles de la molécule 1 est de $66,9^\circ$ alors que son équivalent C, D pour la molécule 2 est de $84,8^\circ$ (notation de la Fig.3). Le Tableau 5 confirme cette dissemblance entre les molécules 1 et 2.

Tableau 5. Angles des molécules

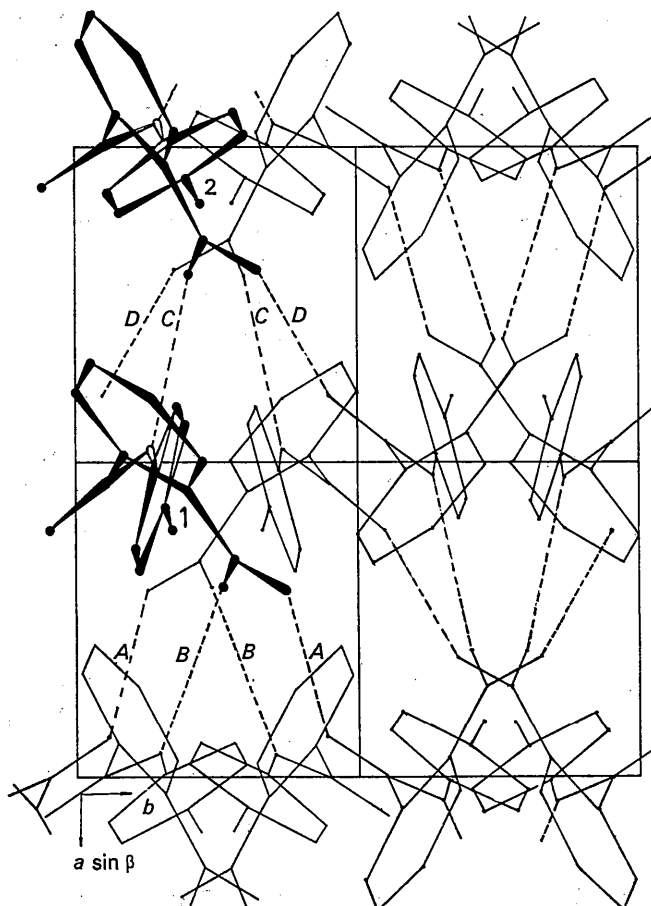
Molécule 1		Molécule 2	
A, B	$66,9^\circ$	C, D	$84,8^\circ$
A, M	$34,2$	L, C	$2,0$
M, B	$82,2$	L, D	$85,5$
B, Z	$4,6$	D, X	$9,8$
M, Z	$86,6$	L, X	$80,6$
A, Z	$62,6$	C, X	$66,7$

Les faibles valeurs des angles (B, Z) , (D, X) , (L, C) montrent une tendance à un phénomène de résonance entre les groupes phényle et les électrons mobiles des groupements actifs COOH et NH-CO. L'angle (A, M)

semble écarter une telle hypothèse pour la molécule cristalline 1. C'est le cycle porteur de l'atome de chlore (ne participant à aucune interaction) qui est responsable de la plus grande différence entre les deux molécules. Les conformations relatives des groupements intervenant dans les liaisons hydrogène sont plus voisines.

Liaisons intermoléculaires et organisation de la structure

La structure cristalline est dominée par un réseau de liaisons hydrogène reliant entre eux tous les groupements actifs à l'exception des atomes de chlore. Contrairement au comportement habituel des acides organiques, ces derniers formant le plus souvent des dimères autour de centres de symétrie par l'intermédiaire de leurs groupements acides COOH, ces liaisons s'établissent, dans le cas présent, entre groupements NH et O(COOH) et OH(COOH) et C=O de la chaîne. Les molécules 1 et 2 se trouvent enchaînées par les liaisons A et D (OH...O), de longueurs respectives $2,63_5$ et $2,64_6$ Å, et par les liaisons B et C (NH...O) de longueurs $2,95_3$ et $2,96_8$ Å (cf. Fig. 1(c) et (d) et Fig.4). Ces longueurs traduisent des interactions d'énergie

Fig.5. Projection de la structure selon c soit sensiblement selon la direction d'allongement des molécules.

courante. La position des atomes d'hydrogène confirme l'existence de telles liaisons. Ces positions sont systématiquement à l'extérieur de la droite reliant les deux atomes d'oxygène ou d'azote liés par liaison hydrogène. Les angles (O,H,O) ou (O,H,N) constatés pour les quatre liaisons sont compris entre 145 et 171° (*A*, 158°; *D*, 171°; *C*, 145°; *B*, 146°). Les interactions *A* et *D* d'une part ainsi que *B* et *C* d'autre part sont pratiquement coplanaires ainsi que l'illustre la Fig. 1(*d*).

Les atomes de chlore et les groupes phényle étant respectivement éloignés les uns des autres, les autres interactions, qui s'établissent pour assurer la stabilité du cristal, ne sont que des interactions faibles.

Les programmes utilisés pour l'affinement par moindres carrés des paramètres atomiques lors de cette étude sont: le programme d'affinement de blocs moléculaires rigides de Vallino (1969) et le programme ORFLS de Busing, Martin & Levy (1962).

L'auteur remercie vivement M. A. Resplandy, sous directeur au Muséum d'Histoire Naturelle, de lui avoir aimablement offert l'étude de différents acides *N*-aryl-

phtalamiques et d'avoir animé d'intéressantes discussions.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS, A Fortran Crystallographic Least-squares Program*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- HOPPE, W. (1964). *Advances in Structure Research by Diffraction Methods*, **1**, 90.
- KARLE, J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 182.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1965). In *Computing Methods in Crystallography*, Ed. J. S. ROLLETT, p. 151. Oxford: Pergamon Press.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849.
- MORNON, J. P. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 367.
- MORNON, J. P. (1968). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **266**, 319.
- MORNON, J. P. (1969). Thèse, Paris.
- RESPLANDY, A. (1967). *Mémoires du Muséum National d'Histoire Naturelle*, nouvelle série, série D, Tome III, fascicule 3. *Propriétés des Acides N-Aryl-phtalamiques en Relation avec les Perturbations du Géotropisme des Plantes*.
- VALLINO, M. (1969). Communication privée.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 1999

The Crystal and Molecular Structures of (a) 2,2'-Diiodo- (b) 2,2'-Dibromo- (c) 2,2'-Dichloro- (d) 2-Iodo-2'-bromo- and (e) 2-Iodo-2'-chloro-dibenzoyl Peroxides

BY J. ZANOS GOUGOUTAS* AND JON CHRISTEL CLARDY

Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge, Massachusetts 02138, U.S.A.

(Received 12 November 1968 and in revised form 30 October 1969)

Monoclinic crystals of (a) 2,2'-diiodo- (b) 2,2'-dibromo (d) 2-iodo-2'-bromo- and (e) 2-iodo-2'-chloro-dibenzoyl peroxide are isostructural with two molecules per unit cell of average dimensions $a = 12.98$, $b = 4.11$, $c = 15.37$ Å, and $\beta = 121.21^\circ$. Although the $P2_1/c$ space group symmetry apparently favored for molecular close-packing is satisfied approximately by all halogen and carbon atoms, the actual space group is Pc with an asymmetric arrangement of oxygen atoms. 2,2'-Dichlorodibenzoyl peroxide (c) necessarily has C_2 molecular symmetry in the orthorhombic space group $P2_12_12$, with two molecules per cell ($a = 13.33$, $b = 12.94$, $c = 3.84$ Å). The geometries of the peroxide linkage in (a), (b), and (c) are similar, with an average oxygen-oxygen distance of 1.45 Å and an average peroxide dihedral angle of 109°. Single crystals of peroxides (a), (d), and (e) undergo solid state transformations to single crystals of isomeric products.

Introduction

Our completed studies† of the solid state decomposition of 2,2'-diiododibenzoyl peroxide‡ (Ia) have shown

* Alfred P. Sloan Research Fellow.

† Manuscript in preparation.

‡ Kinetic studies of the decomposition of (Ia) in various solvents have been reported by Leffler, Faulkner & Petropoulos (1958) who also first observed that (IIa) is formed during the decomposition of solid peroxide.

that *single crystals* of (Ia) are slowly, continuously, and completely transformed to *single crystals* of an isomer, 1,3-dihydro-1-(*o*-iodoiodobenzoyloxy)-3-oxo-1,2-benziodoxole (IIa) during storage at room temperature for several weeks. While continuous exposure of the peroxide crystals to X-radiation at room temperature accelerates the transformation, which, under these conditions, is essentially complete after about one week, the molecular and crystal structure of the resulting solid is identical with that formed during normal storage.