

- DONOHUE, J. (1968). *Structural Chemistry and Molecular Biology*, edited by A. RICH & N. DAVIDSON, pp. 443–465. San Francisco: W. H. Freeman.
- HUTCHEON, W. L. B. & JAMES, M. N. G. (1974). *Acta Cryst.* B30, 1777–1782.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KARLE, I. L. (1969). *Crystallographic Computing*, edited by F. R. AHMED, pp. 19–25. Copenhagen: Munksgaard.
- KARLE, I. L. & KARLE, J. (1966). *Acta Cryst.* 21, 849–859.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* 9, 635–651.
- MASON, R. & ROBERTSON, G. B. (1966). *Advances in Structural Research by Diffraction Methods*, Vol. 2, edited by R. BRILL & R. MASON, pp. 35–73. New York: Wiley-Interscience.
- ROBINS, M. J. & CURRIE, B. L. (1968). *Chem. Commun.* pp. 1547–1548.
- SUNDARALINGAM, M. (1969). *Biopolymers*, 7, 821–860.

Acta Cryst. (1977). B33, 2232–2236

Structure Cristalline de l'Iodure de Phénylamino-1 *N*-Pipéridinométhyl-4 Benzène

PAR MICHEL GADRET, MICHEL GOURSOLLE ET JEAN MICHEL LEGER

Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie, ERA n° 626, CNRS, Université de Bordeaux II, 91 rue Leyteire, 33000 Bordeaux, France

ET JACQUES LEHUEDE

Laboratoire de Chimie, UER de Médecine et Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes, 86000 Poitiers, France

(Reçu le 6 janvier 1977, accepté le 14 janvier 1977)

The three-dimensional structure of 1-phenylamino-4-*N*-piperidinomethylbenzene iodide has been solved by X-ray crystallographic analysis. Crystal data are: space group $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 11.41$ (2), $b = 8.88$ (7), $c = 18.59$ (0) Å, $\beta = 103.52^\circ$. The structure was determined by the heavy-atom method. The final R value is 0.061. The iodide anion is responsible for crystalline cohesion.

Introduction

Au cours de travaux concernant l'aminométhylation (Miocque & Vierfond, 1970*a,b*), il a été établi par des regroupements chimiques et grâce à l'étude des spectres de ^1H RMN que l'aminométhylation des mono- et dialkylanilines porte sur la position *para* du noyau benzénique.

L'extension des recherches à la diphenylamine a montré que la substitution était également possible; elle peut s'effectuer théoriquement soit en *ortho*, soit en *para* de l'azote.

Toutefois, l'abondance des protons aromatiques dans les spectres de ^1H RMN des dérivés étudiés, ne permet pas d'établir avec certitude l'emplacement du substituant aminométhyle. Compte tenu de l'intérêt pharmacologique potentiel de ces composés, il a donc semblé utile de déterminer leur structure tridimensionnelle par diffraction des rayons X.

Partie expérimentale

L'iodure de phénylamino-1 *N*-pipéridinométhyl-4 benzène cristallise dans l'éthanol sous forme de petits prismes monocliniques jaune d'or.

Les valeurs approchées des paramètres cristallins ont été déterminées sur les diagrammes de Bragg et de Weissenberg. Nous les avons précisés lors des mesures au diffractomètre.

Données cristallographiques

Système monoclinique, $a = 11,41$ (2), $b = 8,88$ (7), $c = 18,59$ (0) Å, $\beta = 103,52^\circ$, $V = 1833,12$ Å³; $D_c = 1,479$, $D_m = 1,460$ g cm⁻³, $Z = 4$. Nombre de réflexions: 2641, dont 2105 observées.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur un diffractomètre automatique Siemens équipé d'un compteur à scintillation, en balayage θ - 2θ et en utilisant le rayonnement Cu $K\alpha$.

Détermination de la structure

Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962), sauf pour l'hydrogène où les valeurs de Stewart, Davidson & Simpson (1965) ont été adoptées.

Tous les calculs se rapportant à cette structure ont été effectués sur ordinateur IRIS 80 de la CII.

Résolution de la structure

La présence de l'ion iodure dans cette molécule nous a amené tout naturellement à utiliser la méthode de l'atome lourd.

La rangée et le plan de Harker montraient un pic très caractéristique qui nous a conduit à donner à l'iode les coordonnées suivantes: $x = 0,149$, $y = 0,209$, $z = 0,073$.

Un calcul de F_c avec uniquement cet atome donne un facteur $R = 0,51$. Des sections de Fourier effectuées avec les signes de l'iode révèlent tous les autres atomes C et N.

Affinement de la structure

La présence de l'iode nous a obligé à affiner par moindres carrés en tenant compte de la diffusion anormale de cet atome. L'affinement a été conduit, alors, de la façon suivante:

– Affinement avec agitation isotrope de tous les atomes; après cinq cycles: $R = 0,188$.

– Affinement avec agitation anisotrope de tous les atomes; après cinq cycles: $R = 0,075$.

– Localisation des atomes d'hydrogène par fonction différence de Cochran.

– Affinement avec agitation anisotrope sur les atomes de C, N et isotrope sur les hydrogènes; après deux cycles: $R = 0,061$.*

Résultats

Le Tableau 1 comporte les coordonnées atomiques suivies de leur écart type. A partir de ces coordonnées, nous avons calculé les distances (Tableau 2) et les angles (Tableau 3) interatomiques dans une molécule. La Fig. 1 donne la numérotation atomique.

Ces résultats entraînent les remarques suivantes:

– Il semble exister dans chaque cycle benzénique une certaine symétrie. Dans le premier cycle les liaisons sont sensiblement égales deux à deux par rapport à

l'axe C(3)–C(6). Dans le second cette symétrie se fait autour de l'axe C(8)–C(11).

– Le cycle pipéridinique a une forme chaise (Fig. 2).

– Quant au groupe ammonium quaternaire, il présente les caractéristiques particulières de tous ces groupements. Toutes les liaisons C–N sont voisines de 1,52 Å et sont donc supérieures aux liaisons C–N classiques. D'autre part la moyenne des angles interatomiques autour du N(15) étant égale à 109,4°, l'atome d'azote se situe bien au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par les atomes C(14), C(16), C(20), C(21). L'atome d'azote N(15) est ainsi 'encagé'. Le rapprochement de l'azote quaternaire

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C(1)	5390 (6)	–1208 (9)	1852 (4)
C(2)	5647 (7)	–2633 (9)	2173 (5)
C(3)	6381 (7)	–3598 (10)	1920 (5)
C(4)	6889 (8)	–3198 (9)	1345 (5)
C(5)	6636 (6)	–1777 (9)	1010 (4)
C(6)	5871 (6)	–806 (8)	1262 (4)
N(7)	5673 (5)	640 (7)	932 (4)
C(8)	4678 (6)	1561 (8)	897 (4)
C(9)	3545 (6)	1015 (8)	920 (4)
C(10)	2582 (6)	1963 (8)	879 (4)
C(11)	2706 (6)	3522 (8)	794 (4)
C(12)	3834 (6)	4042 (8)	753 (4)
C(13)	4808 (6)	3117 (8)	796 (5)
C(14)	1620 (6)	4554 (9)	704 (5)
N(15)	1505 (5)	5387 (7)	1409 (4)
C(16)	360 (6)	6334 (10)	1181 (5)
C(17)	198 (7)	7396 (12)	1788 (6)
C(18)	1288 (8)	8407 (10)	2019 (7)
C(19)	2419 (7)	7478 (11)	2273 (6)
C(20)	2580 (6)	6424 (10)	1656 (5)
C(21)	1426 (7)	4281 (10)	2022 (5)
I(22)	–1423 (1)	2038 (1)	729 (0)
H(51)	4875 (57)	–509 (77)	2028 (36)
H(52)	5301 (65)	–3004 (77)	2631 (40)
H(53)	6558 (60)	–4590 (85)	2163 (39)
H(54)	7502 (59)	–3839 (84)	1172 (37)
H(55)	7002 (61)	–1459 (83)	597 (38)
H(57)	6291 (60)	1009 (87)	689 (37)
H(59)	3430 (58)	–148 (88)	965 (38)
H(60)	1749 (62)	1519 (83)	929 (37)
H(62)	3977 (61)	5192 (82)	632 (36)
H(63)	5580 (60)	3535 (83)	744 (37)
H(64)	1659 (59)	5393 (82)	318 (37)
H(94)	803 (58)	3953 (82)	515 (36)
H(66)	420 (63)	6950 (75)	721 (38)
H(96)	–351 (58)	5650 (79)	1052 (36)
H(67)	–614 (66)	8028 (77)	1606 (40)
H(97)	96 (65)	6750 (79)	2243 (38)
H(68)	1324 (61)	8992 (86)	1565 (39)
H(98)	1202 (64)	9056 (88)	2440 (40)
H(69)	3159 (61)	8175 (74)	2391 (37)
H(99)	2309 (65)	6803 (76)	2694 (39)
H(70)	2712 (64)	7058 (76)	1227 (40)
H(100)	3312 (58)	5834 (80)	1810 (36)
H(71)	729 (62)	3682 (87)	1887 (38)
H(81)	2245 (59)	3851 (84)	2156 (36)
H(91)	1315 (62)	4827 (86)	2481 (38)

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32444: 16 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

chargé positivement et d'un anion pour former une liaison ionique est stériquement gêné. La charge positive se trouve alors répartie sur les sommets du tétraèdre. Cette délocalisation est mise en évidence par des liaisons comme $I(22^H)-C(14^I) = 4,005 \text{ \AA}$ (Ta-

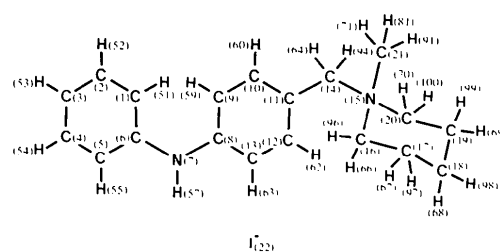


Fig. 1. Numération atomique.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

C(1)–C(2)	1,401 (11)	C(3)–H(53)	0,990 (75)
C(2)–C(3)	1,538 (12)	C(4)–H(54)	1,011 (72)
C(3)–C(4)	1,377 (13)	C(5)–H(55)	0,998 (71)
C(4)–C(5)	1,407 (12)	N(7)–H(57)	0,978 (71)
C(5)–C(6)	1,384 (10)	C(9)–H(59)	1,048 (78)
C(6)–N(7)	1,420 (9)	C(10)–H(60)	1,053 (73)
N(7)–C(8)	1,389 (9)	C(12)–H(62)	1,059 (73)
C(8)–C(9)	1,391 (10)	C(13)–H(63)	0,981 (71)
C(9)–C(10)	1,373 (10)	C(14)–H(64)	1,043 (71)
C(10)–C(11)	1,405 (10)	C(14)–H(94)	1,060 (69)
C(11)–C(12)	1,398 (10)	C(16)–H(66)	1,032 (70)
C(12)–C(13)	1,365 (10)	C(16)–H(96)	0,997 (69)
C(13)–C(8)	1,408 (10)	C(17)–H(67)	1,070 (75)
C(11)–C(14)	1,519 (10)	C(17)–H(97)	1,051 (71)
C(14)–N(15)	1,538 (10)	C(18)–H(68)	1,000 (74)
N(15)–C(21)	1,523 (11)	C(18)–H(98)	0,996 (75)
N(15)–C(16)	1,529 (10)	C(19)–H(69)	1,028 (70)
C(16)–C(17)	1,515 (14)	C(19)–H(99)	1,016 (71)
C(17)–C(18)	1,513 (14)	C(20)–H(70)	1,017 (72)
C(18)–C(19)	1,512 (13)	C(20)–H(100)	0,971 (69)
C(19)–C(20)	1,525 (14)	C(21)–H(71)	0,941 (74)
C(20)–N(15)	1,517 (10)	C(21)–H(81)	0,986 (70)
N(15)–I(22)	4,432 (6)	C(21)–H(91)	1,014 (72)
C(1)–H(51)	0,963 (68)	C(6)–C(1)	1,383 (10)
C(2)–H(52)	1,069 (74)		

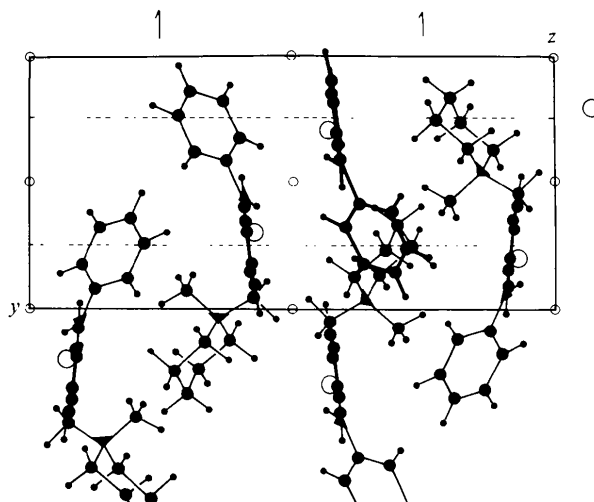


Fig. 2. Projection (100) de la structure.

Tableau 3. Angles interatomiques (°)

C(1)–C(2)–C(3)	120,5	C(19)–C(20)–N(15)	111,7	H(97)–C(17)–C(13)	109,6
C(2)–C(3)–C(4)	120,8	C(6)–C(1)–H(51)	119,3	C(17)–C(18)–H(68)	105,2
C(3)–C(4)–C(5)	119,6	H(51)–C(1)–C(2)	121,4	H(68)–C(18)–H(98)	113,2
C(4)–C(5)–C(6)	119,4	C(1)–C(2)–H(52)	122,6	H(93)–C(18)–C(19)	107,7
C(5)–C(6)–C(1)	120,3	H(52)–C(2)–C(3)	116,9	C(18)–C(19)–H(69)	109,6
C(6)–C(1)–C(2)	119,3	C(2)–C(3)–H(53)	118,7	H(69)–C(19)–H(99)	115,8
C(5)–C(6)–N(7)	117,9	H(53)–C(3)–C(4)	120,5	H(99)–C(19)–C(20)	105,9
C(1)–C(6)–N(7)	121,6	C(3)–C(4)–H(54)	123,3	C(19)–C(20)–H(100)	111,0
C(6)–N(7)–C(8)	126,8	H(54)–C(4)–C(5)	116,8	H(100)–C(20)–H(70)	104,7
N(7)–C(8)–C(9)	123,8	C(4)–C(5)–H(55)	121,0	H(70)–C(20)–N(15)	110,8
N(7)–C(8)–C(13)	118,3	H(55)–C(5)–C(6)	119,6	N(15)–C(21)–H(71)	111,0
C(13)–C(8)–C(9)	118,3	C(6)–N(7)–H(57)	116,3	N(15)–C(21)–H(81)	102,8
C(8)–C(9)–C(10)	121,5	H(57)–N(7)–C(8)	116,8	N(15)–C(21)–H(91)	111,2
C(9)–C(10)–C(11)	120,7	C(8)–C(9)–H(59)	118,7	H(71)–C(21)–H(81)	122,7
C(11)–C(12)–C(13)	122,8	H(59)–C(9)–C(10)	119,7	H(71)–C(21)–H(91)	103,4
C(12)–C(11)–C(10)	117,0	C(9)–C(10)–H(60)	119,5	H(81)–C(21)–H(91)	105,6
C(12)–C(11)–C(14)	122,3	H(60)–C(10)–C(11)	119,8	C(12)–C(13)–C(8)	119,6
C(10)–C(11)–C(14)	120,4	C(11)–C(12)–H(62)	121,1	C(6)–C(1)–H(51)	119,3
C(11)–C(14)–N(15)	115,3	H(62)–C(12)–C(13)	116,1	H(51)–C(1)–C(2)	121,4
C(14)–N(15)–C(21)	111,0	C(12)–C(13)–H(63)	119,7	N(15)–C(16)–H(96)	109,0
C(14)–N(15)–C(16)	105,5	H(63)–C(13)–C(8)	120,6	C(17)–C(16)–H(66)	109,3
C(21)–N(15)–C(16)	111,5	C(11)–C(14)–H(64)	110,0	C(16)–C(17)–H(97)	108,3
C(16)–N(15)–C(20)	109,2	N(15)–C(14)–H(94)	106,3	C(18)–C(17)–H(67)	111,9
C(20)–N(15)–C(14)	109,1	H(64)–C(14)–H(94)	107,9	C(17)–C(18)–H(98)	109,9
C(21)–N(15)–C(20)	110,5	N(15)–C(16)–H(66)	107,7	C(19)–C(18)–H(68)	110,3
N(15)–C(16)–C(17)	112,4	H(66)–C(16)–H(96)	109,3	C(18)–C(19)–H(99)	108,3
C(16)–C(17)–C(18)	110,3	H(96)–C(16)–C(17)	109,0	C(20)–C(19)–H(69)	107,0
C(17)–C(18)–C(19)	110,4	C(16)–C(17)–H(67)	109,8	C(19)–C(20)–H(70)	108,5
C(18)–C(19)–C(20)	110,1	H(67)–C(17)–H(97)	106,9	N(15)–C(20)–H(100)	109,9

bleau 5), dans laquelle l'hydrogène H(64ⁱ) est engagé: I⁻(22ⁱⁱ)-H(64ⁱ) = 2,971 Å et I⁻(22ⁱⁱ)-H(64ⁱ)-C(14ⁱ) = 170,9°. Remarquons d'autre part que la liaison N(15)-C(14) est la plus longue des quatre liaisons C-N avec 1,538 Å. Par contre les liaisons I-N sont beaucoup plus longues (Tableau 5). Cette conformation du groupement ammonium quaternaire est en accord avec les travaux de Barrans (1971). En utilisant le programme de Schomaker, Waser, Marsh & Bergman

Tableau 4. *Plans moyens et distances en Å des atomes à ces différents plans*

$$\text{Plan 1: } (0,6562)X + (0,3848)Y + (0,6491)Z = 5,2569$$

Atomes définissant le plan

C(1)	0,0081	C(4)	0,0069
C(2)	-0,0029	C(5)	0,0006
C(3)	-0,0056	C(6)	-0,0061

Autres atomes

N(7)	0,0425	N(15)	-1,0411
C(8)	-0,4133	C(16)	-1,7781
C(9)	-1,4428	C(17)	-0,9930
C(10)	-1,8698	C(18)	0,3798
C(11)	-1,3315	C(19)	1,1307
C(12)	-0,3532	C(20)	0,3449
C(13)	0,1186	C(21)	-4,9251
C(14)	-1,8704	I(22)	-4,9783

$$\text{Plan 2: } (0,0083)X + (0,1262)Y + (0,9920)Z = 1,8164$$

Atomes définissant le plan

C(8)	0,0146	C(11)	0,0157
C(9)	-0,0220	C(12)	-0,0223
C(10)	0,0060	C(13)	0,0051

Autres atomes

C(1)	1,4136	N(15)	1,3222
C(2)	1,8361	C(16)	1,0026
C(3)	1,2694	C(17)	2,2210
C(4)	0,2946	C(18)	2,7453
C(5)	-0,1511	C(19)	3,1098
C(6)	0,4169	C(20)	1,8863
N(7)	-0,0242	C(21)	2,2954
C(14)	-0,0433	I(22)	-0,2976

$$\text{Plan 3: } (0,2789)X + (0,5189)Y + (-0,8081)Z = 0,8831$$

Atomes définissant le plan

N(15)	-0,1535	C(18)	0,2252
C(16)	0,2890	C(19)	-0,2533
C(17)	-0,2486	C(20)	0,2947

Autres atomes

C(1)	-2,6550	C(9)	-0,7475
C(2)	-3,7445	C(10)	-0,5494
C(3)	-3,5422	C(11)	0,3502
C(4)	-2,2871	C(12)	1,0526
C(5)	-1,1822	C(13)	0,8228
C(6)	-1,3877	C(14)	0,6348
N(7)	-0,2529	C(15)	-1,6482
C(8)	-0,0892	I(22)	-1,5484

Tableau 5. *Principales distances interatomiques (Å)*

Code de symétrie

(i)	x, y, z	(v)	$\bar{x} + a, y + b/2, \bar{z} + c/2$
(ii)	$\bar{x}, \bar{y} + b, \bar{z}$	(vi)	$\bar{x} + a, \bar{y}, \bar{z}$
(iii)	$x - a, y, z$	(vii)	$x + a, y, z$
(iv)	$\bar{x}, y + b/2, \bar{z} + c/2$	(viii)	$x, y - b, z$

I ⁻ (22 ⁱ)-N(7 ⁱⁱⁱ)	3,64 (1)	I ⁻ (22 ⁱⁱ)-C(9 ⁱ)	4,37 (6)
I ⁻ (22 ⁱ)-H(70 ⁱⁱⁱ)	2,75 (0)	I ⁻ (22 ^{vii})-C(13 ⁱ)	4,43 (7)
I ⁻ (22 ⁱ)-C(14 ⁱ)	4,13 (9)	I ⁻ (22 ^{viii})-C(5 ⁱ)	4,15 (0)
I ⁻ (22 ⁱ)-N(15 ⁱ)	4,43 (3)	I ⁻ (22 ^{vii})-C(6 ⁱ)	4,28 (3)
I ⁻ (22 ⁱ)-C(16 ⁱ)	4,31 (5)	C(5 ⁱ)-C(13 ^{vi})	3,58 (2)
I ⁻ (22 ⁱ)-C(21 ⁱ)	4,08 (3)	C(5 ⁱ)-C(9 ^{vi})	3,60 (9)
I ⁻ (22 ^{iv})-C(18 ⁱ)	4,32 (8)	C(5 ⁱ)-C(8 ^{vi})	3,51 (7)
I ⁻ (22 ^{iv})-C(19 ⁱ)	4,14 (9)	N(7 ⁱ)-N(7 ^{vi})	3,62 (9)
I ⁻ (22 ⁱⁱ)-C(16 ⁱ)	4,26 (6)	C(2 ⁱ)-C(20 ^{viii})	3,50 (7)
I ⁻ (22 ⁱⁱ)-C(14 ⁱ)	4,00 (5)	C(9 ⁱ)-C(2 ^{vi})	3,65 (2)
I ⁻ (22 ⁱⁱ)-H(64 ⁱ)	2,97 (1)	C(17 ⁱ)-C(21 ^{iv})	3,61 (3)

(1959) nous avons calculé les plans moyens des trois cycles (Tableau 4). Ces résultats mettent en évidence une bonne planéité pour les deux cycles benzéniques et le caractère 'chaise' du cycle pipéridinique.

D'autre part, nous avons pu déterminer les valeurs des angles dièdres entre les deux cycles benzéniques: $\varphi = 45,74^\circ$.

Cohésion cristalline

Le cristal est constitué de couches moléculaires sensiblement perpendiculaires au plan de glissement alternant ainsi de part et d'autre de l'axe 2₁ (Fig. 2).

Les molécules s'associent, au sein de ces couches, par l'intermédiaire de l'iode qui échange entre autres une liaison hydrogène courte avec l'azote N(7): I⁻(22ⁱ)-N(7ⁱⁱⁱ) avec un angle I⁻(22ⁱ)-H(57ⁱⁱⁱ)-N(7ⁱⁱⁱ) = 152,2°, et une autre liaison forte également avec le groupement méthyle I⁻(22ⁱ)-C(21ⁱ) (Tableau 5) (Figs. 2 et 3).

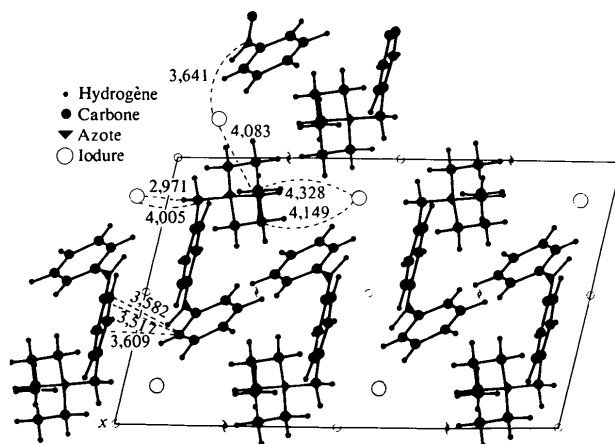


Fig. 3. Projection (010) de la structure.

Ces couches moléculaires sont ensuite associées entre elles par deux types de liaisons. Celles où l'iode intervient comme I⁻(22^{iv})-C(19ⁱ) et I⁻(22^{iv})-C(18ⁱ); et des contacts de van der Waals comme C(5ⁱ)-C(8^{iv}), C(5ⁱ)-C(13^{vi}) et C(5ⁱ)-C(9^{vi}) (Tableau 5, Figs. 2 et 3).

Conclusion

L'iodure de phénylamino-1 *N*-pipéridinométhyl-4 benzène possède des caractères structuraux intéressants en particulier au niveau du groupement ammonium quaternaire où on n'observe pas de liaisons ioniques propres entre l'iodure et l'azote.

Références

- BARRANS, Y. (1971). Thèse doctorat n° 321, Bordeaux.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 MIOCQUE, M. & VIERFOND, J. M. (1970a). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 1896.
 MIOCQUE, M. & VIERFOND, J. M. (1970b). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 1901.
 SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600-604.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.

Acta Cryst. (1977). B33, 2236-2240

The Crystal and Molecular Structure of the Nematogenic Compound *N-p*-Methoxybenzylidene-*p*-phenylazoaniline (MBPAA)

BY G. V. VANI

Raman Research Institute, Bangalore 560006, India

AND KALYANI VIJAYAN

Materials Science Division, National Aeronautical Laboratory, Bangalore 560017, India

(Received 4 October 1976; accepted 13 January 1977)

The crystalline form of *N-p*-methoxybenzylidene-*p*-phenylazoaniline (MBPAA) has a monoclinic unit cell, space group $P2_1/c$, with eight molecules per cell. The cell parameters are $a = 9.77$ (1), $b = 23.65$ (2), $c = 15.64$ (1) Å and $\beta = 112.4$ (3)°. The crystal structure was solved by a combination of direct methods, packing considerations and trial calculations, and has been refined by block-diagonal least-squares calculations to $R = 0.126$ for 1071 photographically measured reflexions. One of the crystallographically independent molecules in the asymmetric part has been found to have partial positional disorder due to the existence of two rotational conformers of that part of the molecule, occurring with unequal weights. In the crystal structure neighbouring molecules are oriented antiparallel to each other and the molecular arrangement corresponds to a herringbone-like pattern.

Introduction

A detailed knowledge of the structural features of mesogenic substances in their crystalline phase is of considerable value in understanding their structure and properties in the mesophase. We have, therefore, undertaken a programme of single-crystal X-ray studies on mesogenic substances. As part of this programme, the crystal and molecular structure of a nematogenic

compound, *N-p*-methoxybenzylidene-*p*-phenylazoaniline (MBPAA), (I) has been determined. A preliminary account of this work was reported in the Proceedings of the International Liquid Crystals Conference, held at Bangalore (Vijayan & Vani, 1975).

Table 1. *Crystal data*

$C_{20}H_{17}ON_3$, $M_r = 315.38$
 $a = 9.77$ (1) Å
 $b = 23.65$ (2)
 $c = 15.64$ (1)
 $\beta = 112.4$ (3)°

Space group $P2_1/c$
 $Z = 8$
 $D_c = 1.25$ g cm⁻³
 D_m (floatation) = 1.26

