

The molecule is hydrogen-bonded to two symmetry-equivalent, neighboring molecules *via* O(5)—H(5)···O(5') and O(5)···H(5'')—O(5'') around the $\bar{4}$ axes. The C(5)—O(5)—H(5) angle is 105.9°. Some other pertinent molecular parameters in the hydrogen-bond system are given in Fig. 4. The shortest intermolecular van der Waals contacts for C···H and H···H are 2.89 and 2.41 Å for C(25)···H(26) and H(26)···H(45) respectively.

We thank Dr R. G. Peterson and Professor H. E. Zimmerman for furnishing the crystalline sample. The intensity data were collected in 1965 at the University of Wisconsin in the laboratories of Professor L. F. Dahl, to whom one of us (CHW) is indebted for helpful discussion in the preliminary stage of this work.

References

- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478–483.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP-II*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LEVY, H. A. (1975). *ORFFP*. Oak Ridge Fast Fourier Package Program. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- NYBURG, S. C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 251–253.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., p. 260. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PETERSON, R. G. (1966). *Rearrangements of 1,1,1,2-tetrakis(p-nitrophenyl)ethane and 4,4-diphenylcyclohex-2-en-1-one*. PhD Thesis, Univ. of Wisconsin, Madison, Wisconsin.
- SMITH, D. L. (1962). *A Least-Squares Plane Program for the CDC 1604 Computer*. PhD Thesis (Appendix IV), Univ. of Wisconsin, Madison, Wisconsin.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (1965). Spec. Publ. No. 18, pp. S14s, S20s. London: The Chemical Society.
- The Ring Index* (1960). 2nd ed., p. 173. American Chemical Society.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 175–178

Structure Cristalline et Moléculaire du Biphényldicarboximide-2,2', C₁₄H₉NO₂

PAR P. CAILLET

Laboratoire de Chimie Minérale B, Laboratoire associé au CNRS n° 254, Université de Rennes, avenue du Général Leclerc, BP 25 A, 35031 Rennes CEDEX, France

ET J. Y. LE MAROUILLE

Laboratoire de Cristallographie, Laboratoire associé au CNRS n° 254, Université de Rennes, avenue du Général Leclerc, BP 25 A, 35031 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 7 juin 1977, accepté le 4 juillet 1977)

2,2'-Biphényldicarboximide crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$ with $Z = 4$, $a = 3.868$ (3), $b = 14.23$ (2), $c = 18.78$ (2) Å, $\beta = 91.7$ (2)°, $D_x = 1.43$, $D_m = 1.42$ g cm⁻³. From three-dimensional diffractometer data, the structure was solved with the *MULTAN* program; Fourier synthesis and full-matrix least-squares refinement gave a final R value of 0.065. The molecular structure consists of two benzene rings fused to a distorted seven-membered ring bearing the imide group. Except for one hydrogen bond, N—H···O, connecting two molecules, the interactions are only of the van der Waals type.

Une étude théorique de la molécule de biphényldicarboximide-2,2' avait amené Botrel & Guerillot (1974) à proposer une structure de ce composé dans laquelle le cycle à sept atomes porteur des groupements fonctionnels était distordu; il n'avait pu toutefois préciser la

position des plans des deux cycles benzéniques l'un par rapport à l'autre. Dans le but de poursuivre cette étude et de la compléter à l'aide des résultats obtenus à partir des spectres de vibration, nous avons déterminé la structure de cette molécule à l'état solide.

Partie expérimentale

Des monocristaux ont été obtenus par lente évaporation d'une solution dans l'alcool éthylique. Ces cristaux blancs se présentent sous forme d'aiguilles souvent agglomérées en faisceaux. Nous avons coupé l'extrémité d'une aiguille pour obtenir un parallélépipède de 0,4 × 0,5 × 0,5 mm environ, à partir duquel nous avons résolu la structure.

2711 réflexions de la demi-sphère réciproque ont été enregistrées jusqu'à une valeur de $\theta \leq 35^\circ$ à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-4. La mesure périodique de trois réflexions standard au cours de l'enregistrement conduit à un facteur de stabilité égal à 1,3% (Le Marouille, 1972).

Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation; l'absorption a été négligée. Toutes les réflexions non nulles ont été conservées.

Résolution et affinement de la structure

L'hypothèse la plus probable obtenue à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) permet de placer tous les atomes autres que les hydrogènes. L'affinement par moindres carrés et matrice complète (Prewitt, 1966) des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope converge, en cinq cycles, vers un facteur *R* égal

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique des différents atomes

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq} ou <i>B</i> (Å ²)
C(1)	0,7571 (4)	0,2415 (1)	0,14259 (7)	2,13
C(2)	0,9017 (4)	0,1509 (1)	0,15097 (9)	2,72
C(3)	0,9993 (5)	0,0980 (1)	0,09327 (10)	3,17
C(4)	0,9523 (5)	0,1326 (1)	0,02470 (10)	3,44
C(5)	0,8125 (5)	0,2209 (1)	0,01475 (9)	3,00
C(6)	0,7176 (4)	0,2765 (1)	0,07293 (7)	2,26
C(7)	0,6419 (4)	0,2905 (1)	0,20763 (8)	2,18
C(8)	0,5266 (5)	0,2352 (1)	0,26455 (8)	2,87
C(9)	0,4248 (5)	0,2742 (1)	0,32820 (9)	3,44
C(10)	0,4419 (5)	0,3703 (1)	0,33737 (10)	3,68
C(11)	0,5543 (5)	0,4268 (1)	0,28307 (9)	3,10
C(12)	0,6513 (4)	0,3883 (1)	0,21780 (8)	2,30
C(13)	0,5843 (4)	0,3713 (1)	0,05168 (8)	2,50
C(14)	0,7516 (4)	0,4605 (1)	0,16442 (9)	2,62
N	0,6559 (4)	0,4489 (1)	0,09300 (7)	2,94
O(1)	0,4423 (4)	0,3828 (1)	-0,00701 (6)	3,66
O(2)	0,8783 (4)	0,5354 (1)	0,18269 (7)	3,86
H(1)	0,6416 (54)	0,5042 (15)	0,0672 (11)	1,6 (4)
H(2)	0,9449 (51)	0,1232 (14)	0,1987 (10)	1,3 (4)
H(3)	0,1038 (54)	0,0384 (15)	0,1016 (11)	1,8 (4)
H(4)	0,0272 (55)	0,0933 (15)	-0,0163 (11)	1,8 (4)
H(5)	0,7833 (51)	0,2457 (14)	-0,0300 (11)	1,3 (4)
H(6)	0,5129 (53)	0,1685 (14)	0,2576 (10)	1,4 (4)
H(7)	0,3350 (61)	0,2309 (16)	0,3630 (12)	2,8 (5)
H(8)	0,3752 (58)	0,3988 (15)	0,3808 (12)	2,3 (5)
H(9)	0,5475 (52)	0,4932 (15)	0,2876 (11)	1,5 (4)

à 0,166. Le passage à l'agitation thermique anisotrope conduit à une valeur *R* = 0,089.

Une série de Fourier différence montre des pics très bien résolus correspondant aux atomes d'hydrogène. L'affinement de leur position et de leur agitation thermique isotrope et de l'extinction secondaire conduit finalement à un facteur *R* = 0,065 et *R* pondéré = 0,064, le facteur de pondération étant calculé à partir de la statistique de comptage (Stout & Andrews, 1975)*. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique, isotrope pour les

* Les listes des facteurs de structure et les tableaux des équations des plans et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32892: 11 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.

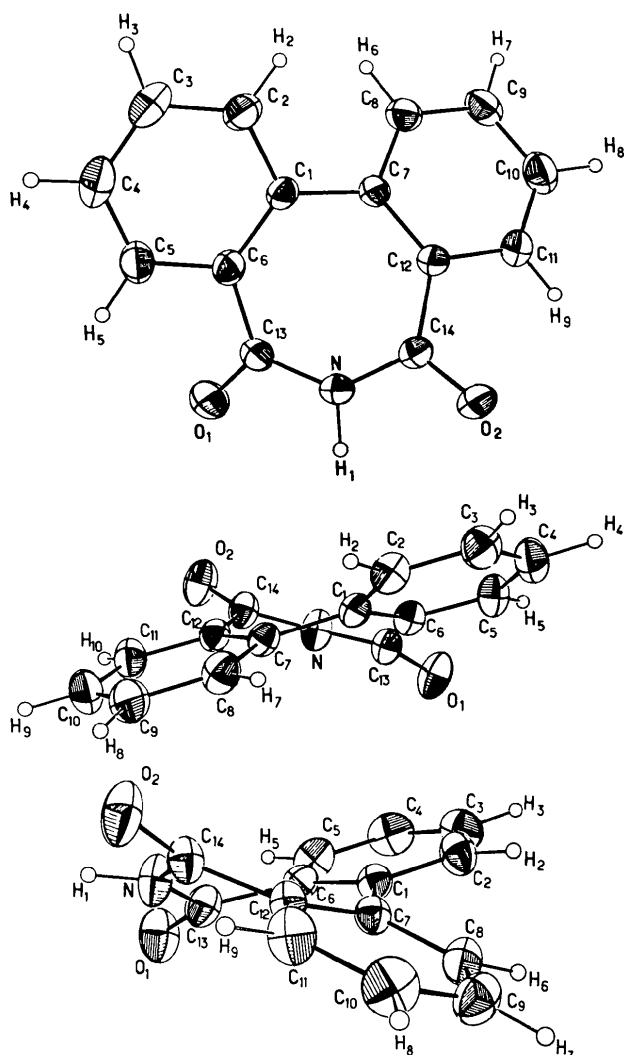


Fig. 1. Molecule représentée suivant trois projections.

hydrogènes, ainsi que les facteurs B équivalents, donnés par la relation $B_{\epsilon q} = \frac{4}{3} \sum_{i,j} \beta_{ij}(\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j)$, sont indiqués dans le Tableau 1.

Description de la structure moléculaire

La molécule est constituée de trois cycles (Fig. 1); deux sont des cycles benzéniques reliés par une liaison C—C de 1,487 (2) Å, le troisième cycle, qui comporte sept atomes, est constitué par quatre carbones des cycles benzéniques précédents reliés par l'ensemble C—N—C du groupement fonctionnel imide. Les principales distances interatomiques et les angles valenciels sont donnés dans le Tableau 2.

Les deux cycles benzéniques sont pratiquement plans. Les distances C—C moyennes sont les mêmes pour les deux cycles: 1,359 (2) Å pour le premier et 1,394 (2) Å pour le second; il en est de même des liaisons C—H: 0,968 (20) et 0,958 (21) Å. Tous ces résultats sont en parfait accord avec les valeurs habituellement observées pour ces cycles.

L'angle des normales aux plans des deux cycles vaut 32,6°, il provient principalement d'une torsion de 33,9° autour de la liaison C(1)—C(7). Cette torsion, ainsi que les contraintes créées par l'existence du troisième cycle, entraînent des déformations notables des cycles benzéniques. C'est ainsi que les liaisons C(1)—C(2) et C(7)—C(8) sont significativement plus longues que les liaisons C(1)—C(6), C(5)—C(6), C(11)—C(12) et C(7)—C(12) qui sont elles-mêmes supérieures aux autres liaisons C—C des cycles. Pour les angles, on observe une fermeture des angles intérieurs du cycle en C(1) et en C(7) et une ouverture de ceux en C(2) et C(8).

Le troisième cycle, qui comporte sept atomes, est fortement distordu. Les distances C(1)—C(7), C(6)—C(13) et C(12)—C(14) sont nettement inférieures à la distance correspondant à une simple liaison C—C (1,54 Å); ceci montre bien les nombreuses conjugaisons qui existent dans le biphényldicarboximide-2,2'.

Signalons enfin que cette molécule est très proche de la symétrie C_2 ; l'axe d'ordre 2 passant par le milieu de C(1)—C(7) et par l'atome d'azote.

Description de l'empilement

Deux molécules situées de part et d'autre d'une face de la maille et se correspondant par un centre de symétrie sont liées par deux liaisons hydrogène entre l'oxygène O(1) d'une molécule et l'hydrogène H(1) de l'autre molécule (Fig. 2); la distance O(1)···H(1) de 1,97 (2) Å est en effet nettement inférieure à toutes les autres distances O(1)—H qu'elles soient intra- ou inter-

Tableau 3. Distances (Å) et angles (°) intermoléculaires importants

Remarque: — atomes liés, ... atomes non liés.

O(1)···H(1 ⁱ)	1,97	O(1)···H(5 ⁱⁱ)	2,94
O(1)···N(1 ⁱ)	2,905	O(2)···H(2 ⁱⁱⁱ)	2,614

O(1)···H(1ⁱ)—Nⁱ 174,0

Code de symétrie

(i)	$1 - x, 1 - y, \bar{z}$	(ii)	$x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$
(iii)	$2 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$		

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) intramoléculaires

Remarque: — atomes liés, ... atomes non liés.

C(1)—C(2)	1,413 (2)	C(7)—C(8)	1,411 (2)	C(1)—C(7)	1,487 (2)
C(2)—C(3)	1,381 (2)	C(8)—C(9)	1,386 (2)	C(6)—C(13)	1,495 (2)
C(3)—C(4)	1,386 (2)	C(9)—C(10)	1,380 (2)	C(12)—C(14)	1,494 (2)
C(4)—C(5)	1,379 (2)	C(10)—C(11)	1,379 (2)	C(13)—N	1,373 (2)
C(5)—C(6)	1,407 (2)	C(11)—C(12)	1,404 (2)	C(14)—N	1,391 (2)
C(1)—C(6)	1,404 (1)	C(7)—C(12)	1,405 (2)	C(13)—O(1)	1,228 (1)
C(2)—H(2)	0,988 (19)	C(8)—H(6)	0,959 (19)	C(14)—O(2)	1,218 (2)
C(3)—H(3)	0,951 (21)	C(9)—H(7)	0,970 (22)	N—H(1)	0,924 (21)
C(4)—H(4)	1,002 (20)	C(10)—H(8)	0,953 (22)	O(1)···H(1)	2,336 (21)
C(5)—H(5)	0,931 (19)	C(11)—H(9)	0,949 (20)	O(2)···H(1)	2,372 (20)
H(2)···H(6)	2,132 (28)	O(1)···H(5)	2,404 (19)	O(2)···H(9)	2,456 (20)
C(7)—C(1)—C(2)	117,6 (1)	C(7)—C(1)—C(6)	125,0 (1)	C(2)—C(1)—C(6)	117,3 (1)
C(1)—C(7)—C(8)	118,1 (1)	C(1)—C(7)—C(12)	124,7 (1)	C(8)—C(7)—C(12)	117,2 (1)
C(1)—C(6)—C(5)	120,1 (1)	C(1)—C(6)—C(13)	126,6 (1)	C(5)—C(6)—C(13)	113,3 (1)
C(7)—C(12)—C(11)	119,9 (1)	C(7)—C(12)—C(14)	126,6 (1)	C(11)—C(12)—C(14)	113,6 (1)
C(6)—C(13)—N	120,8 (1)	C(6)—C(13)—O(1)	120,1 (1)	O(1)—C(13)—N	118,6 (1)
C(12)—C(14)—N	119,9 (1)	C(12)—C(14)—O(2)	121,5 (1)	O(2)—C(14)—N	118,0 (1)
C(1)—C(2)—C(3)	121,8 (2)	C(2)—C(3)—C(4)	120,3 (1)	C(3)—C(4)—C(5)	119,3 (1)
C(4)—C(5)—C(6)	121,1 (1)	C(7)—C(8)—C(9)	122,3 (2)	C(8)—C(9)—C(10)	119,4 (1)
C(9)—C(10)—C(11)	120,0 (1)	C(10)—C(11)—C(12)	121,1 (2)	C(13)—N—C(14)	133,2 (1)

moléculaires (Tableaux 2 et 3); quant à l'oxygène O(2), il ne donne aucune liaison hydrogène.

Les autres distances intermoléculaires les plus courtes sont des distances H...H; la plus courte d'entre elles vaut 2,37 (3) Å, toutes les autres sont supérieures à 2,48 (3) Å. En dehors des liaisons hydrogène, qui unissent les molécules deux à deux, la cohésion du cristal n'est donc assurée que par des forces de van der Waals.

Les molécules sont grossièrement orientées parallèlement au plan *bc*, ce qui explique le développement des aiguilles suivant l'axe *a* et la faible valeur de ce paramètre.

Discussion

Dans de nombreux composés comportant des groupes imides ou thioimides, les molécules sont, à l'état

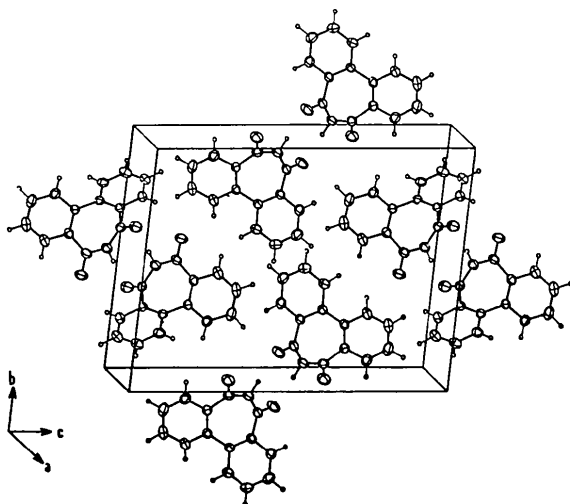


Fig. 2. Maille élémentaire.

solide, reliées deux à deux par des liaisons hydrogène; c'est par exemple le cas du succinimide (Mason, 1961), de la rhodanine (van der Helm, Lessor & Merritt, 1962) ou de l'acide barbiturique (Bolton, 1963). Les distances N...O sont proches de 2,90 Å, les distances N—H varient entre 0,8 et 1,0 Å, et les angles N—H...O sont de l'ordre de 172°. On voit que les résultats obtenus pour le biphenyldicarboximide-2,2' (Tableau 3) le situent tout à fait dans les domaines habituels pour ce type de composés.

Ces résultats sont également en accord avec l'étude vibrationnelle. On observe en effet, dans le spectre infrarouge, une bande située à 3165 cm⁻¹ qui est attribuée à la vibration ν(N—H); or, selon les résultats de Nakamoto, Margoshes & Rundle (1955), cette fréquence correspond à une distance N...O de 2,91 Å dans les cas de liaisons N—H...O. L'étude complète des spectres vibrationnels qui est actuellement en cours devrait donc permettre de préciser l'intensité des différentes liaisons chimiques et les conjugaisons qui existent dans le biphenyldicarboximide-2,2'.

Références

- BOLTON, W. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 166–173.
 BOTREL, A. & GUERILLOT, C. R. (1974). *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **71** (10), 1293–1298.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 LE MAROUILLE, J. Y. (1972). Thèse de 3e cycle, Rennes.
 MASON, R. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 720–724.
 NAKAMOTO, K., MARGOSHES, M. & RUNDLE, R. E. (1955). *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6480–6486.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program.*
 STOUT, G. H. & ANDREWS, L. C. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 245–249.
 VAN DER HELM, D., LESSOR, A. E. JR & MERRITT, L. L. JR (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1227–1232.