

- GALDECKI, Z. & GLÓWKA, M. L. (1978). *Acta Cryst.* B34, 2938–2940.
- GALDECKI, Z., GLÓWKA, M. L., BODALSKI, R. & PIETRUSIEWICZ, K. M. (1979). *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2, pp. 1720–1722.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
- GLÓWKA, M. L. (1978). *Acta Cryst.* B34, 3089–3901.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, pp. 202–203. Birmingham: Kynoch Press.
- MORNON, J. P. (1967). *Acta Cryst.* 23, 367–376.
- PEDONE, C., BENEDETTI, E., IMMIRZI, A. & ALLEGRA, G. (1970). *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3549–3552.
- STEWART, J. M., KUNDELL, F. A. & BALDWIN, J. C. (1970). The XRAY 70 system. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1980). B36, 1731–1732

Structure de l'Azodiformaldéhyde-dioxime

PAR C. BOIS

Laboratoire de Recherches de Chimie Systématique, Université Pierre et Marie Curie, 8 rue Cuvier, 75005 Paris, France

ET J. ARMAND ET P. BASSINET

Laboratoire de Physicochimie des Solutions, LA CNRS 161, Université Pierre et Marie Curie, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 22 octobre 1979, accepté le 19 mars 1980)

Abstract. C₂H₄N₄O₂, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 4.451$ (4), $b = 9.520$ (6), $c = 6.340$ (5) Å, $\beta = 115.76$ (6)°, $Z = 2$, $d_m = 1.59$ (1), $d_x = 1.59$ Mg m⁻³. The structure was solved by direct methods and refined to $R = 0.043$. The azo group has an *E* configuration (*trans*) and the oximino groups are both *E* (*syn-H*).

Introduction. Les azodialdéhyde-dioximes RC(NOH)N–NC(NOH)R' ont été peu étudiées (Meyer & Constam, 1882; Wieland, 1907; Armand, Bassinet & Souchay, 1970). Les spectres RMN et UV (Armand, Bassinet & Souchay, 1970) ont montré que les trois composés connus correspondant à $R = R' = H$ (1), $R = R' = CH_3$ (2), $R = H, R' = CH_3$ (3) avaient la même structure. Mais les configurations respectives du groupe azoïque et des groupes oximes n'avaient pas pu être déterminées. Cela nous a conduit à entreprendre l'étude structurale, aux rayons X, du composé (1).

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre quatre cercles Philips, jusqu'à un angle θ de 25° (radiation Mo K α , monochromateur de graphite, balayage $\omega-2\theta$). Seules 572 réflexions dont l'intensité satisfaisait à la relation $I \geq 4\sigma(I)$ ont été retenues pour la détermination structurale (699 réflexions mesurées).

Au cours des enregistrements, trois réflexions standard ont été testées pour vérifier que le cristal ne se décomposait pas. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation mais aucune

correction d'absorption n'a été nécessaire: l'échantillon utilisé était une bipyramide de dimensions assez régulières n'excédant pas 0,3 mm ($\mu = 0,15$ mm⁻¹).

L'existence de deux molécules dans une maille de groupe spatial $P2_1/c$ impliquait pour la molécule l'existence d'un centre de symétrie confondu avec un centre d'inversion de la maille.

L'application du programme *MULTAN* (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974) a permis de localiser les quatre atomes indépendants. L'affinement de tous les paramètres atomiques en supposant l'agitation thermique anisotrope a conduit à un indice résiduel de 0,056. Une série de Fourier différence a fait apparaître les deux atomes d'hydrogène; leurs coordonnées ont été affinées, mais on leur a attribué le facteur d'agitation thermique de l'atome porteur en fin d'affinement isotrope.

Le facteur de pondération adopté au cours des affinements était $w = 1/\sigma^2(F)$. Les valeurs finales des coefficients R et R_w sont respectivement 0,043 et 0,060.*

Le Tableau 1 rassemble les différents paramètres atomiques ainsi que leurs écarts types. Les principaux angles et distances sont donnés dans le Tableau 2.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35213; 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques*

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
N(1)	0,9342 (3)	0,4408 (1)	0,4604 (2)	2,41
N(2)	0,4711 (3)	0,3298 (1)	0,2136 (2)	2,59
C	0,6083 (3)	0,4500 (1)	0,2877 (2)	2,46
O	0,1519 (3)	0,3438 (1)	0,0435 (2)	3,41
H(1)	0,500 (4)	0,534 (2)	0,238 (3)	
H(2)	0,081 (6)	0,264 (3)	0,015 (4)	

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

N(1)—N(1 ^b)	1,268 (3)	N(1 ^b)—N(1)—C	113,6 (4)
N(1)—C	1,389 (3)	N(1)—C—N(2)	113,6 (4)
C—N(2)	1,286 (3)	C—N(2)—O	111,5 (4)
N(2)—O	1,366 (3)	N(1)—C—H(1)	123 (4)
C—H(1)	0,91 (3)	N(2)—C—H(1)	124 (4)
O—H(2)	0,82 (4)	N(2)—O—H(2)	105 (5)
O—N(1 ^b)	2,849 (3)	H(2)—O—N(1 ^b)	2

Opération de symétrie

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

Discussion. La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan *bc*. La configuration du groupe azoïque est *E* (*trans*) et celle des deux groupes oximes sont toutes deux *E* (*syn-H*).

La molécule n'est pas parfaitement plane. Le Tableau 3 donne les distances de chaque atome au plan moyen des huit atomes lourds, calculé par moindres carrés; certaines sont nettement supérieures aux écarts types sur les positions atomiques (environ 0,002 Å). Toutefois, l'angle des plans définis par C, N(1), N(1^b),

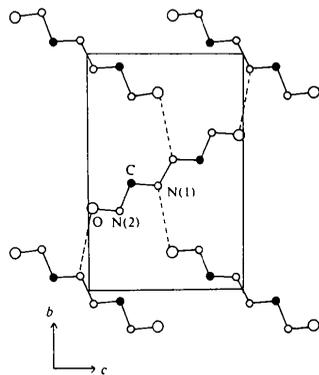


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan *bc*. Les liaisons hydrogène sont représentées en pointillés.

Tableau 3. *Distances (Å) des atomes au plan moyen des huit atomes lourds*

N(1)	0,0157 (18)	N(2)	0,0059 (20)
N(2)	-0,0057 (20)	C ⁱ	-0,0115 (23)
C	0,0117 (23)	O ⁱ	0,0035 (18)
O	-0,0032 (18)	H(1)	-0,016 (31)
N(1 ^b)	-0,0155 (18)	H(2)	-0,076 (43)

Cⁱ d'une part et C, N(2), O d'autre part n'est que de 2,5° impliquant un large recouvrement des orbitales π des doubles liaisons.

La liaison N=N est un peu plus longue que celles reportées par Hope & Victor (1969) concernant toute une série de composés azoïques aromatiques (valeur moyenne 1,25 Å) et que celle observée par Bryden (1961) dans l'azodiformamide (1,24 Å).

L'angle N=N—C est comparable aux angles obtenus dans les composés azoïques *trans*. Par contre, la liaison C—N est un peu plus courte qu'une simple liaison C—N [somme des rayons covalents de Pauling (1960): 1,47 Å].

L'angle et les longueurs des liaisons C=N et N—O sont compatibles avec les valeurs relevées par Bright, Plessius & de Boer (1973) dans toute une série d'oximes.

Un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène N...H—O s'établit entre les atomes d'oxygène et les atomes d'azote azoïques assurent la cohésion de la structure.

Références

- ARMAND, J., BASSINET, P. & SOUCHAY, P. (1970). *C. R. Acad. Sci.* **270**, 555–558.
BRIGHT, D., PLESSIUS, H. A. & DE BOER, J. (1973). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **15**, 2106–2109.
BRYDEN, J. H. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 61–63.
HOPE, H. & VICTOR, D. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1849–1853.
MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN 74. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
MEYER, V. & CONSTAM, J. (1882). *Justus Liebigs Ann. Chem.* **214**, 328–353.
PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3ème éd. Ithaca: Cornell Univ. Press.
WIELAND, H. (1907). *Justus Liebigs Ann. Chem.* **353**, 65–105.