

## La Structure du Dibenzoate de *trans*-Cyclohexanediyle-1,4

PAR FRANÇOIS BRISSE ET ALLAN PALMER

Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada H3C 3V1

(Reçu le 1 septembre 1980, accepté le 3 juin 1981)

### Abstract

Crystals of *trans*-1,4-cyclohexanediyl dibenzoate, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, are monoclinic with space group  $P2_1/n$ . The unit-cell dimensions are:  $a = 6.119$  (6),  $b = 18.760$  (5),  $c = 7.730$  (2) Å,  $\beta = 79.50$  (5)°,  $V = 873.9$  Å<sup>3</sup>. The structure has been determined by direct methods from 1112 reflections. The block-diagonal least-squares refinement was concluded when  $R$  reached 0.042. Although the title compound was synthesized from a *cis-trans* mixture of 1,4-cyclohexanediol, the crystalline product formed was the *trans* isomer. The cyclohexane moiety is in the chair conformation. The two bonds adjacent to the O atom are significantly shorter than the middle cyclohexane bonds. However, the two *trans* C–O bonds are not in the cyclohexane mirror plane, the two C–C–O angles having the values of 106.1 and 110.4° respectively. It is deduced from this study that the parent polymer, poly(*trans*-1,4-cyclohexanediyl terephthalate), could have a fiber repeat of 12.80 Å.

### Introduction

Dans un article récent il a été montré comment, en utilisant un composé modèle bien choisi, on pouvait arriver à établir la structure du polymère apparenté (Brisse, Pérez & Marchessault, 1979). Le poly(téréphthalate de *trans*-cyclohexanediyle-1,4),  $\{-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4\}_n$ , est un polyester aromatique dont la structure reste à établir. Des informations pertinentes à l'étude structurale de ce polymère peuvent être obtenues par l'intermédiaire du dibenzoate de *trans*-cyclohexanediyle-1,4 qui est un composé modèle de ce polyester. C'est dans ce but que l'étude rapportée ici a été entreprise.

### Partie expérimentale

Le dibenzoate de *trans*-cyclohexanediyle-1,4 a été préparé suivant la méthode de Heim & Poe (1944) à partir de chlorure de benzoyle et de cyclohexanediol-1,4 commercial en présence de pyridine. Le produit de

la synthèse est tout d'abord purifié par cristallisation après sa redissolution dans un mélange éthanol/eau (90/10). Une seconde dissolution dans un mélange benzène/propanol-2 (50/50) laisse déposer des cristaux de C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> en forme de prismes tronqués (p.f. 420 K). Les films de précession indiquent que ces cristaux appartiennent au groupe spatial  $P2_1/n$  du système monoclinique\* (absences systématiques pour  $0k0$ ,  $k = 2n + 1$  et  $h0l$ ,  $h + l = 2n + 1$ ). Les dimensions de la maille ont été déterminées sur un diffractomètre Nonius CAD-4 au cours de l'orientation du cristal après centrage précis de 25 réflexions. La radiation utilisée est celle du molybdène,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0,71069$  Å, monochromatisée par le graphite.

### Mesure des intensités

Un cristal de dimensions 0,30 × 0,40 × 0,56 mm a été monté avec son axe  $a$  coïncidant avec l'axe  $\varphi$  du diffractomètre. Les intensités ont été mesurées par la méthode de balayage  $\omega/2\theta$ . L'intervalle de balayage, déterminé par la relation  $\omega = (0,70 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$ , a été étendu de 25% de part et d'autre afin d'évaluer le bruit de fond. Chaque réflexion était d'abord mesurée à une vitesse de 10° min<sup>-1</sup>. Si l'intensité  $I$  ainsi obtenue était inférieure à son erreur estimée  $\sigma(I)$ , la réflexion était considérée faible et n'était pas remesurée. Les autres réflexions par contre furent remesurées avec une vitesse de balayage  $S$  (entre 0,5 et 10° min<sup>-1</sup>) choisie en sorte que  $I/\sigma(I) = 100$  tout en maintenant la durée de balayage  $\leq 150$  s. Les intensités de trois réflexions de référence, choisies dans trois directions perpendiculaires entre elles, mesurées toutes les 60 min n'ont pas varié de plus de 4% durant la collection des intensités. L'intensité nette  $I_N$  est calculée par la relation  $I_N = (I_T - 2B)S$  où  $B$  est le bruit de fond total mesuré pendant la moitié de la durée du balayage du pic d'intensité totale  $I_T$ . L'écart-type associé à  $I_N$  est  $\sigma^2(I) = (I_T + 4B)S^2 + (0,04I_N)^2$ . Des 1909 réflexions mesurées ( $hkl$  et  $\bar{h}\bar{k}l$ ,  $2\theta_{\text{max}} \leq 50^\circ$ ), 1112 telles que  $I_N \geq 2,5\sigma(I)$  ont été retenues pour la détermination et

\* Le groupe spatial conventionnel est  $P2_1/c$ . La maille  $P2_1/c$  a pour dimensions  $a = 6,119$ ,  $b = 18,760$ ,  $c = 8,941$  Å,  $\beta = 121,80^\circ$ . Les positions équivalentes en  $P2_1/n$  sont:  $\pm(x, y, z)$ ;  $\pm(x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2})$ .

l'affinement de la structure.\* Les intensités furent ensuite mises sur une échelle commune et corrigées pour les effets de Lorentz et de polarisation, mais puisque le cristal est de petite taille et que le coefficient d'absorption est faible,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0,080 \text{ mm}^{-1}$ , aucune correction d'absorption n'a été appliquée.

### Détermination et affinement de la structure

Le groupe d'espace  $P2_1/n$  admet quatre molécules en position générale. Dans le cas présent la densité expérimentale ( $d_o = 1,22 \text{ Mg m}^{-3}$ ) s'accorde bien avec la densité théorique ( $d_c = 1,234 \text{ Mg m}^{-3}$ ) seulement s'il n'y a que deux molécules de dibenzoate de cyclohexanediyle-1,4 par maille. Ceci implique que chaque molécule doit être centrosymétrique et qu'elle doit être localisée sur un des centres de symétrie du groupe spatial  $P2_1/n$ . Les facteurs de structure normalisés ont été calculés après correction de l'agitation isotrope des atomes. Les moyennes statistiques des  $|E|$  indiquent une distribution centrosymétrique en accord avec le groupe d'espace. La structure a été établie en utilisant le programme de multirésolution *MULTAN*. Au cours de cette détermination les phases de deux réflexions furent établies en utilisant les relations  $\sum_1$  tandis que les phases de 189 autres réflexions furent dérivées des 1866 relations  $\sum_2$  entre les réflexions telles que  $E \geq 1,50$ . La structure ainsi établie place la molécule sur un centre de symétrie à  $(-\frac{1}{2}, 0, 1)$ . Les détails de l'affinement des coordonnées fractionnaires et des facteurs thermiques isotropes et anisotropes sont consignés dans le Tableau 1. L'affinement qui était conduit par matrice diagonale (approximation par blocs) a été conclu lorsque la moyenne des variations des paramètres affinés était inférieure à  $0,3\sigma$ . Un calcul de section différence, effectué en fin d'affinement, n'a révélé que de faibles fluctuations: les extréma de densité électronique

\* Les programmes utilisés au cours de ce travail sont des versions modifiées de: *NRC-2*, réduction des données, et *NRC-10*, distances et angles (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1973); *FORDAP*, cartes de Fourier et Patterson (A. Zalkin); *NUCLS*, affinement par moindres carrés (R. J. Doedens et J. A. Ibers); *MULTAN*, programme multirésolution (Germain, Main & Woolfson, 1971); *ORTEP*, vues stéréo (Johnson, 1965).

résiduelle variaient entre  $-0,28$  et  $0,19 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ . Les courbes de diffusion des atomes C et O sont tirées de Cromer & Waber (1965) et de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène.

### Résultats et discussion

Les coordonnées atomiques fractionnaires finales\* décrivant la molécule de dibenzoate de cyclohexanediyle-1,4 sont présentées 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 36157: 11 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 2. Coordonnées atomiques fractionnaires ( $\times 10^4$ , pour H  $\times 10^3$ ) et facteurs d'agitation thermique ( $\times 10^4$ , pour H  $\times 10^3$ ), avec leurs écarts-type

Pour O et C, $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$ .				
	x	y	z	$U_{eq}/U_{iso}$ ( $\text{Å}^2$ )
O(1)	795 (3)	963 (1)	8431 (2)	726(11)
O(2)	-2112 (2)	645 (1)	7206 (2)	539 (8)
C(1)	641 (3)	1365 (1)	5538 (2)	440 (11)
C(2)	-487 (4)	1359 (1)	4142 (3)	569 (13)
C(3)	333 (5)	1736 (1)	2632 (3)	715 (16)
C(4)	2237 (5)	2130 (1)	2524 (3)	709 (16)
C(5)	3362 (4)	2141 (1)	3901 (3)	655 (15)
C(6)	2563 (4)	1758 (1)	5411 (3)	550 (13)
C(7)	-182 (3)	975 (1)	7213 (3)	490 (12)
C(8)	-3053 (3)	236 (1)	8777 (3)	495 (12)
C(9)	-4227 (4)	725 (1)	10200 (3)	547 (13)
C(10)	-4653 (4)	-287 (1)	8209 (3)	548 (13)
H(2)	-187 (3)	105 (1)	426 (2)	60 (6)
H(3)	-50 (4)	173 (1)	167 (3)	91 (8)
H(4)	278 (4)	239 (1)	145 (3)	86 (8)
H(5)	468 (4)	242 (1)	380 (3)	79 (7)
H(6)	330 (3)	175 (1)	638 (2)	62 (6)
H(8)	-181 (3)	-1 (1)	916 (2)	43 (5)
H(91)	-320 (3)	104 (1)	1055 (3)	60 (6)
H(92)	-542 (4)	101 (1)	974 (3)	74 (7)
H(101)	-580 (3)	-1 (1)	773 (3)	63 (6)
H(102)	-388 (3)	-59 (1)	728 (2)	59 (6)

Tableau 1. Etapes de l'affinement

$$R = \sum \Delta F / \sum F_o; \sigma_F = [\sum w \Delta F^2 / (m - n)]^{1/2}.$$

Cycle	n	m	R	$\sigma_F$	Commentaires
1-3	49	1112	0,243	10,77	Affinement isotrope de C et O.
4-9	109	1112	0,099	4,98	Affinement anisotrope de C et O; localisation des hydrogènes.
10-12	149	1112	0,056	2,71	Affinement anisotrope de C et O et isotrope pour les H.
13-15	149	1106*	0,042	1,75	
	149	1909	0,064	2,82	Quand toutes les réflexions mesurées sont incluses.

\* Six réflexions pour lesquelles on observe que systématiquement  $|F_c| > F_o$  ont été exclues des trois derniers cycles d'affinement.

Comme le cyclohexanediol-1,4 commercial qui servit à la synthèse contenait un mélange des isomères *cis* et *trans*, nous étions dans l'incertitude quant au produit obtenu par recristallisation. La Fig. 1 permet de constater que l'isomère cristallisé est bien le *trans* que nous recherchions.

#### Distances et angles

Les distances et les angles d'une molécule de  $C_{20}H_{20}O_4$  sont indiqués schématiquement dans la Fig. 2. Les écarts-type des longueurs de liaison et des angles

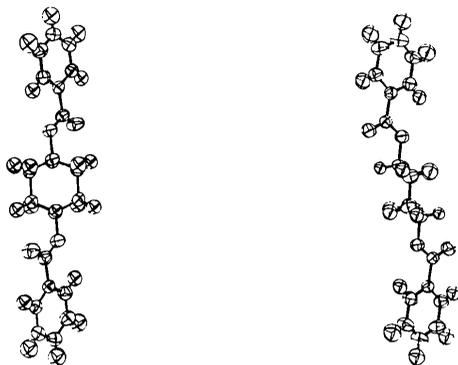


Fig. 1. Deux vues de la molécule de dibenzoate de *trans*-cyclohexanediyle-1,4.

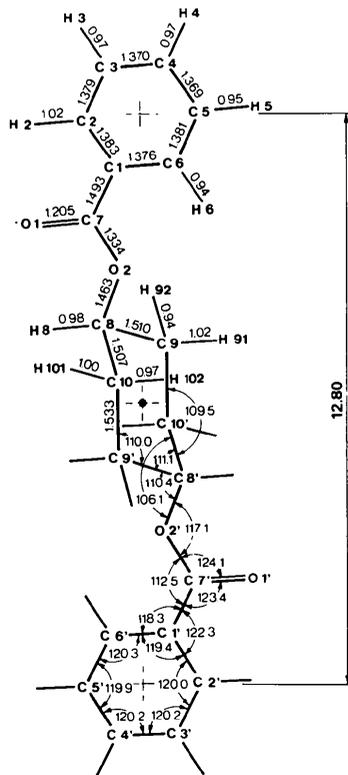


Fig. 2. Schéma, numérotation des atomes, distances (Å) et angles ( $^{\circ}$ ) de la molécule. La distance séparant les centres des noyaux benzéniques serait la période de répétition du poly(téréphtalate de *trans*-cyclohexanediyle-1,4) si modèle et polymère ont même conformation.

entre les atomes semi-lourds ont valeurs moyennes de 0,003 Å et  $0,2^{\circ}$  respectivement. Les valeurs correspondantes, lorsque des atomes d'hydrogène sont impliqués, sont de 0,02 Å et  $1,2^{\circ}$ .

La moyenne des distances C—C du cycle benzénique est de 1,376 (3) Å; celle des distances C—H est de 0,97 (2) Å. Ces deux valeurs et la distribution des angles de valence, entre  $118$  et  $122^{\circ}$  mais très voisins de  $120^{\circ}$  pour les angles intracycliques, indiquent un cycle aromatique tout à fait normal.

Du côté du cyclohexane, on peut remarquer que les distances C(8)—C(9) et C(8)—C(10) sont significativement inférieures à la longueur du lien C(9)—C(10'). Selon Johnson, Cheer & Schaefer (1972), les écarts par rapport aux valeurs moyennes observées pour les distances C( $sp^3$ )—C( $sp^3$ ) de cyclohexanes diversement substitués sont caractéristiques de ces deux liens voisins de l'oxygène. Il faut toutefois noter que plusieurs études (Ohrt & Parthasarathy, 1972; Johnson, Cheer & Schaefer, 1972; Brisse, Beauchamp & Richer, 1976), tout en mettant en évidence le raccourcissement de ces liens, ne rapportent pas une égalité significative de ces distances. Dans notre cas, les deux liaisons impliquées sont nettement égales. Malgré ce fait, le lien C(8)—O(2) n'est cependant pas dans le plan miroir du cyclohexane comme le révèlent les angles C(9)—C(8)—O(2) =  $110,4$  (2) et C(10)—C(8)—O(2) =  $106,1$  (2) $^{\circ}$ .

Les centres des deux noyaux benzéniques extrêmes sont séparés l'un de l'autre par 12,80 Å. La période de fibre du poly(téréphtalate de *trans*-cyclohexanediyle-1,4) dont le dibenzoate de cyclohexanediyle-1,4 est le composé modèle a de fortes chances d'être égale à cette valeur de 12,80 Å.

#### Plans moyens

On retrouve dans le Tableau 3 les équations des plans moyens du cycle aromatique (plan A) et de la région C(1)—groupe ester (plan B). On peut

Tableau 3. Plans moyens et déviations des plans (Å)

Plan A ( $\chi^2 = 16,8$ )

C(1)	0,001 (2)	C(4)	0,004 (3)
C(2)	0,005 (2)	C(5)	0,001 (3)
C(3)	0,008 (3)	C(6)	0,001 (2)

Plan B ( $\chi^2 = 0,06$ )

C(1)	-0,000 (2)	O(1)	-0,000 (2)
C(7)	0,001 (2)	O(2)	-0,000 (1)

Equations des plans moyens

$$\text{Plane A: } 0,474X - 0,794Y - 0,381Z + 3,08 = 0$$

$$\text{Plane B: } 0,431X - 0,819Y - 0,380Z + 3,19 = 0$$

X, Y et Z sont les axes d'un référentiel orthogonal par rapport au référentiel cristallin.

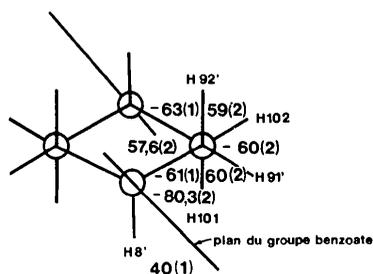


Fig. 3. Projection de Newman de la molécule selon O(2)–C(8). (Angles en degrés.)

considérer ces différents groupements comme étant planaires, compte tenu des erreurs expérimentales.

En première approximation le cycle benzénique et le groupement ester sont coplanaires, ce que semble montrer la Fig. 3. Mais le calcul des plans moyens indique une légère déviation à la coplanarité: l'angle dièdre entre les plans du cycle aromatique et du groupement ester est de  $3^\circ$ .

L'angle dièdre entre le plan *C* défini par C(8), C(9), C(10) et le plan *D* contenant C(9), C(10) et leurs homologues centrosymétriques a une valeur de  $126,7^\circ$ , argument qui vient s'ajouter à ceux indiquant que le cyclohexane a une conformation chaise normale, quoique légèrement déformée. Ohrt & Parthasarathy (1972) mentionnent que certains paramètres sont très sensibles à cette déformation de la partie cyclohexanique; ainsi, le calcul des distances des atomes de carbone substitués du cycle (positions 1 et 4), au plan moyen des autres atomes du cycle (dans notre cas, le plan *D*) est effectué: la comparaison de ces déviations, en grandeur et en direction, est une indication de la déformation plus ou moins importante du cyclohexane. Pour le composé étudié par ces auteurs, le *p*-bromobenzoate de *trans-tert*-butyl-4 cyclohexyle (PBTB), les déviations sont de 0,70 et  $-0,71 \text{ \AA}$ ; il est aussi fait mention du *p*-toluènesulfonate de cyclohexyle (James & McConnell, 1971) pour lequel ces valeurs deviennent 0,68 et  $-0,68 \text{ \AA}$ . Dans notre cas, ces distances ne peuvent qu'être égales et de signe contraire, puisque la molécule de dibenzoate de cyclohexanediyle-1,4 est sur un centre de symétrie. Il est tout de même intéressant de rapporter la distance séparant C(8) du plan *D*; celle-ci vaut  $0,684 (2) \text{ \AA}$ .

#### Angles de torsion

Le cyclohexane disubstitué est présent sous forme chaise, celle-ci étant légèrement aplatie par rapport à la molécule idéale de cyclohexane. Selon les études de Altona & Sundaralingam (1970) l'effet du substituant équatorial est minime au point de vue géométrie du cycle; il ne faudrait pourtant pas négliger l'influence des deux atomes d'oxygène voisins, appartenant au groupement ester, sur les angles de torsion impliquant ces derniers et les atomes de carbone du cyclohexane.

Une représentation schématique du cyclohexane, vu selon le lien O(2)–C(8), se retrouve à la Fig. 3. La moyenne des angles de torsion à l'intérieur du cyclohexane est de  $58,1 (2)^\circ$ .

La conformation chaise idéale du cyclohexane se caractériserait par des moyennes de  $109,5^\circ$  pour les angles de valence et  $60,0^\circ$  pour les angles de torsion. Buys & Geise (1970) ont rapporté une valeur moyenne de  $55,9^\circ$  pour les angles de torsion du cyclohexane, ce qui implique une déformation (aplatissement) de la forme chaise (les angles de valence deviennent aussi supérieurs à  $109,5^\circ$ , moyenne =  $111,1^\circ$ ). Selon Bucourt & Hainaut (1965), les études de cyclohexanes diversement substitués montrent que la fraction du cycle qui n'est pas substituée conserve des angles voisins de  $55,8^\circ$ , alors que dans la région substituée, ils se rapprochent d'autant plus de  $60^\circ$  que la substitution est importante. Les conclusions de Johnson, Cheer & Schaefer (1972) sont du même type: leur étude de composés *trans* et *cis* du *p*-toluènesulfonate de *tert*-butyl-4 cyclohexyle révéla que les angles de torsion les plus bas impliquaient les atomes voisins des substituants *axiaux* (moyenne de  $51,3^\circ$ ); les angles de torsion adjacents aux précédents valaient, en moyenne  $56,2^\circ$  alors qu'on remarquait la déformation la plus faible dans la région des angles de torsion adjacents aux substituants *équatoriaux*: la moyenne de ces derniers était de  $56,8^\circ$ . La portion cyclohexanique du dibenzoate de cyclohexanediyle-1,4 ne fait que suivre cette voie déjà tracée: les angles de torsion adjacents à O(2) valent  $-58,2 (3)$  et  $58,5 (3)^\circ$ , alors que l'angle restant, impliquant le lien C(10)–C(9') vaut  $57,6 (3)^\circ$ .

Lors de leur étude du PBTB, Ohrt & Parthasarathy (1972) ont trouvé une moyenne d'angles de torsion égale à la nôtre, soit  $58,3^\circ$ . Ils ont aussi mis en évidence la position 'particulière' du groupement C=O par rapport à l'atome d'hydrogène axial du cyclohexane: l'angle de torsion autour de C(17)–O(2) [où C(17) porte l'atome d'oxygène O(1)] qui vaut  $-5,8^\circ$ , et la distance intramoléculaire de  $2,27 \text{ \AA}$  entre O(1) et l'hydrogène axial leur ont fait conclure que le groupement C=O occupe une position éclipsée vis-à-vis de cet hydrogène axial.

Dans notre cas, la distance O(1)–H(8) vaut  $2,41 (2) \text{ \AA}$  et l'angle de torsion concerné, O(1)–C(7)–O(2)–C(8), est égal à  $-1,0 (3)^\circ$ ; pourtant, comme on peut le voir sur la Fig. 3, la partie C=O du groupement ester n'éclipse pas l'atome d'hydrogène axial H(8): l'écart de H(8) par rapport au plan O(1)–C(7)–O(2)–C(8) est de  $0,61 (2) \text{ \AA}$  et ce avec un angle de  $39 (1)^\circ$ .

En reprenant les coordonnées publiées par ces auteurs, on se rend compte que dans leur cas, l'angle dièdre O(1)–C(17)–C(1)–H(1) est de  $38^\circ$ . Il n'est par conséquent pas question de parler d'éclipse.

D'autres angles de torsion importants sont ceux qui précisent l'orientation de C(8)–O(2) par rapport au

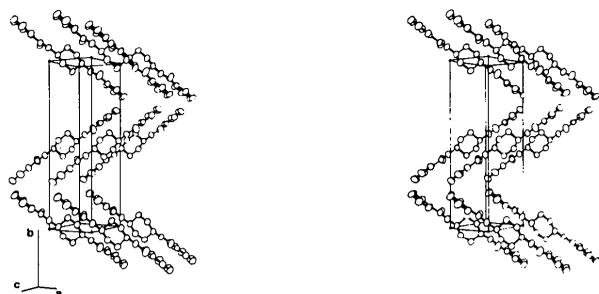


Fig. 4. Vue stéréo de l'organisation moléculaire dans le cristal.

cyclohexane: C(7)—O(2)—C(8)—C(9) et C(7)—O(2)—C(8)—C(10) valent 80,3 (3) et  $-159,2 (3)^\circ$  respectivement, valeurs qui sont assez éloignées de celles qui correspondent à des conformations *gauche* et *trans*.

#### Rangement moléculaire

La position des quatre molécules de dibenzoate de cyclohexanediyle-1,4 présentes dans la maille cristallographique est représentée stéréoscopiquement à la Fig. 4. La plus courte distance intermoléculaire entre deux molécules voisines est de 3,52 Å.

Les auteurs tiennent à remercier le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie Canada pour l'aide financière apportée à ce travail, ainsi que M Bruno Rémillard qui contribua à la synthèse et la recristallisation du dibenzoate de cyclohexanediyle-1,4.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 215–221

## Etude des Composés à Chaînes Aliphatiques. 2. La Structure du Bis(*n*-dodécanoate) de Pipérazinium

PAR FRANÇOIS BRISSE ET JEAN-PIERRE SANGIN

Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada H3C 3V1

(Reçu le 12 septembre 1980, accepté le 3 juin 1981)

#### Abstract

Crystals of piperazinium bis(*n*-dodecanoate),  $2C_{12}H_{23}O_2 \cdot C_4H_{12}N_2^{2+}$ ,  $M_r = 486.78$ , m.p. 369 K, are triclinic, space group  $P\bar{1}$ , and have a unit cell of dimensions:  $a = 5.680 (3)$ ,  $b = 7.456 (2)$ ,  $c = 18.576 (6)$  Å,  $\alpha = 84.22 (3)$ ,  $\beta = 82.67 (3)$ ,  $\gamma = 71.67 (3)^\circ$ ;  $Z = 1$ ,  $V = 769.3$  Å<sup>3</sup>,  $d_o = 1.048$ ,  $d_c = 1.050$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 272$ ,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.064$  mm<sup>-1</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $T = 293$  K. The

0567-7408/82/010215-07\$01.00

#### Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1973). Accession Nos. 133–147 dans *J. Appl. Cryst.* **6**, 309–346.
- ALTONA, C. & SUNDARALINGAM, M. (1970). *Tetrahedron*, **26**, 925–939.
- BRISSE, F., BEAUCHAMP, A. L. & RICHER, J.-C. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2128–2132.
- BRISSE, F., PÉREZ, S. & MARCHESSAULT, R. H. (1979). *Preparation and Properties of Stereoregular Polymers*, édité par R. LENZ & F. CIARDELLI, pp. 407–430. Dordrecht: Reidel.
- BUCOURT, R. & HAINAUT, D. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1366–1378.
- BUYS, H. R. & GEISE, H. J. (1970). *Tetrahedron Lett.* **34**, 2991–2992.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HEIM, H. C. & POE, C. P. (1944). *J. Org. Chem.* **9**, 299–301.
- JAMES, V. J. & MCCONNELL, J. F. (1971). *Tetrahedron*, **27**, 5475–5480.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- JOHNSON, P. L., CHEER, C. J. & SCHAEFER, J. P. (1972). *Tetrahedron*, **28**, 2893–2900, 2901–2908.
- OHRT, J. & PARTHASARATHY, R. (1972). *J. Cryst. Mol. Struct.* **2**, 213–223.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

structure was solved by direct methods from 938 independent reflections measured on a Nonius CAD-4 diffractometer. Full-matrix least-squares refinement of the atomic coordinates and thermal parameters led to an agreement index  $R$  of 0.044. The structure consists of a piperazinium cation, in the chair conformation, situated on a crystallographic center of symmetry and two centrosymmetrically related *n*-dodecanoate anions. The anion does not have the fully extended (all-*trans*) conformation since a torsion of  $78^\circ$

© 1982 International Union of Crystallography