

F, OH, NH<sub>2</sub>) (MO, Hehre, Radom & Pople, 1972*a, b*), a N atom in an isolated molecule lies on the same plane as the plane of the benzene ring. The HNH plane is bent out of its plane. The CNH<sub>2</sub> group has a pyramidal shape. The angle  $\psi$  is 47.7° (MO) and 37.5° (MW) for aniline and 44.3° (MO) for *p*-nitroaniline (Hehre, Radom & Pople, 1972*a, b*). (ii) When both hydrogen atoms of the amino group in the substituted anilines (e.g. *p*-nitroaniline and trinitroaniline) (Trueblood, 1961; Holden, Dickinson & Bock, 1972) form hydrogen bonds (NH...O), the HNH plane in each molecule is coplanar with the benzene ring. Then, the geometry around N is trigonal planar. The trigonal plane of *p*-nitroaniline (Trueblood, 1961) is slightly twisted around the C—N bond. In the case of *m*-nitroaniline (Skapski & Stevenson, 1973) and the complex of pentachlorophenol and aniline (Van Bellingen, Germain, Piret & Van Meerssche, 1971), each hydrogen atom of the amino group forms a hydrogen bond and each N atom remains coplanar with its benzene ring. Although *N,N*-diethyl-*p*-nitrosoaniline (Talberg, 1977) has no hydrogen bond, its C(Et)NC(Et) group and its benzene ring share the same plane. The geometry of the amino N in *o*-nitroaniline (Dhaneshwar, Tavale & Pant, 1978) is also trigonal planar. (iii) In *p*-thiocyanatoaniline (Isakov, Rider & Zvonkova, 1977), the two hydrogen atoms form hydrogen bonds as usual, but the amino N atom acts as a proton acceptor. This causes the amino N atom to deviate slightly (0.055 Å) from its benzene plane. The value  $\sum \nu$  is 348° and the geometry around the N atom is pyramidal. (iv) X-ray studies of the present crystal and the complex of 2,4,5-trichlorophenol and aniline (ATCP) (Van Bellingen, Germain, Piret & Van Meerssche, 1971) show interesting results. One of the two amino hydrogen atoms in each aniline molecule is involved in a hydro-

gen bond. Each N atom works as proton acceptor and each one deviates greatly from its benzene plane (aniline 0.113, 0.112; ATCP 0.135 Å).  $\sum \nu$  is 346 and 338° in aniline, and 346° in ATCP. N atoms in these compounds are thus pyramidal.

We wish to express our thanks to Dr T. Kamikawa of this University for the specimen purification.

#### References

- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- DHANESHWAR, N. N., TAVALE, S. S. & PANT, L. M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2507–2509.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HEHRE, W. J., RADOM, L. & POPLE, J. A. (1972*a*). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1496–1504.
- HEHRE, W. J., RADOM, L. & POPLE, J. A. (1972*b*). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 669–670.
- HOLDEN, J. R., DICKINSON, C. & BOCK, C. M. (1972). *J. Phys. Chem.* **76**, 3597–3602.
- ISAKOV, I. V., RIDER, E. E. & ZVONKOVA, Z. V. (1977). *Sov. Phys. Crystallogr.* **22**, 1086–1088.
- LISTER, D. G. & TYLER, J. K. (1974). *J. Mol. Struct.* **23**, 253–264.
- SKAPSKI, A. C. & STEVENSON, J. L. (1973). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1197–1200.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- TALBERG, J. (1977). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **31**, 743–751.
- TRUEBLOOD, K. N. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1009–1017.
- VAN BELLINGEN, I., GERMAIN, G., PIRET, P. & VAN MEERSSCHE, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 553–559, 560–563.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 643–645

### Nouvel Affinement de la Structure de l'Acide Dodécanedioïque\*

PAR MICHELINE VANIER ET FRANÇOIS BRISSE

Département de Chimie, Université de Montréal, CP 6210, Succursale A, Montréal, Québec, Canada H3C 3V1

(Reçu le 20 mars 1981, accepté le 20 juillet 1981)

**Abstract.** C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>,  $M_r = 230.30$ ,  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 13.105$  (7),  $b = 4.921$  (2),  $c = 10.183$  (3) Å,  $\beta = 97.40$  (3)°,  $V = 651.2$  (8) Å<sup>3</sup>,  $F(000) = 252$ ,  $d_o = 1.19$ ,  $d_c = 1.17$  Mg m<sup>-3</sup>. The structure which had been previously solved [Housty & Hospital (1966), *Acta Cryst.* **21**, 553–559] has been refined by full matrix least squares to a final  $R$  of 0.036 for 548 reflections. The

molecules are aligned in the *ab* plane in the [110] direction and form infinite chains through hydrogen bonding characterized by O(1)—H(O1) = 0.97 (3) Å, H(O1)...O(2'') = 1.70 (3) Å, O(1)...O(2'') = 2.654 (3) Å and O(1)—H(O1)...O(2'') = 172 (3)°.

**Introduction.** Au cours de notre programme d'étude des composés à longues chaînes aliphatiques nous avons synthétisé les sels de pipérazinium des acides

\* Etude des Composés à Chaînes Aliphatiques. 5.

carboxyliques linéaires (Brisse & Sangin, 1982) ainsi que ceux des acides dicarboxyliques (Vanier & Brisse, 1982). Une de ces préparations laissa déposer des monocristaux que nous espérons être ceux du dodécanedioate de pipérazinium. Les dimensions de la maille et les intensités diffractées ont été mesurées sur un diffractomètre Nonius CAD-4 par la méthode de balayage  $\omega-2\theta$ . Un total de 766 réflexions a été mesuré dans les octants  $hkl$  et  $hk\bar{l}$  jusqu'à  $2\theta \leq 100^\circ$ . De ces réflexions, 548 pour lesquelles  $I/\sigma(I) \geq 2,50$  ont été retenues en vue de la détermination et de l'affinement de la structure. La radiation utilisée était celle du cuivre,  $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1,54178 \text{ \AA}$ , monochromatisée par le graphite.

Pour la stoechiométrie prévue, un cation pipérazinium et un anion dodécanedioate, les densités observée et calculée s'accordaient mal mais indiquaient tout de même que les ions devaient se trouver sur les centres de symétrie de la maille. La structure a été résolue en utilisant le programme *MULTAN*. La carte des  $E$  construite pour l'ensemble des phases ayant la figure de mérite combinée la plus élevée n'a révélé qu'un seul fragment au lieu des deux attendus. La conclusion normale de l'affinement confirma que les cristaux étaient en réalité ceux de l'acide dodécanedioïque dont la structure avait été établie précédemment (Housty & Hospital, 1966). L'affinement par moindres carrés par matrice complète fut arrêté\* lorsque  $R = \sum \Delta F / \sum F_o = 0,036$ .† Quand toutes les réflexions mesurées sont incluses  $R = 0,053$ . A ce stade, les fluctuations de densité électronique avaient pour valeurs extrêmes  $\pm 0,20 \text{ e \AA}^{-3}$ . Les courbes de diffusion pour O et C viennent de Cromer & Waber (1965), celle de l'hydrogène est tirée de Stewart, Davidson & Simpson (1965).

**Discussion.** La structure présentée dans cet article ne fut pas identifiée plus tôt comme étant celle de l'acide dodécanedioïque car la maille que nous avons choisie diffère de celle rapportée par Housty & Hospital (1966). La Fig. 1 permet d'apprécier les dispositions relatives de ces deux mailles. Les coordonnées atomiques de l'acide dodécanedioïque sont présentées dans le Tableau 1. La molécule de diacide, où les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes des facteurs d'agitation thermique correspondant à un niveau de probabilité de 50%, est représentée Fig. 2. Les distances et les angles de la molécule sont rapportés sur

Tableau 1. *Coordonnées atomiques fractionnaires (avec leurs écarts-type) ( $\times 10^4$ , pour H  $\times 10^3$ ) et facteurs d'agitation thermique  $U_{eq}$  ( $\times 10^4$  pour O et C) et  $U_{iso}$  ( $\times 10^3$  pour H)*

	x	y	z	$U_{eq}$ ( $\text{\AA}^2$ )
O(1)	9894 (1)	7650 (4)	6143 (2)	649 (8)
O(2)	8907 (1)	4057 (4)	5599 (2)	613 (7)
C(1)	9101 (2)	6110 (6)	6253 (2)	486 (10)
C(2)	8437 (2)	7123 (7)	7243 (3)	579 (12)
C(3)	7582 (2)	5236 (6)	7521 (3)	525 (11)
C(4)	6927 (2)	6439 (7)	8497 (3)	643 (13)
C(5)	6075 (2)	4636 (7)	8846 (3)	618 (12)
C(6)	5428 (3)	5879 (8)	9820 (4)	673 (13)
H(21)	887 (2)	742 (6)	801 (3)	66 (9)
H(22)	816 (2)	894 (7)	684 (3)	82 (10)
H(31)	713 (2)	487 (5)	669 (2)	61 (8)
H(32)	788 (2)	350 (6)	787 (2)	63 (8)
H(41)	735 (2)	676 (6)	928 (3)	83 (10)
H(42)	663 (2)	827 (8)	806 (3)	99 (11)
H(51)	562 (2)	431 (6)	807 (3)	79 (10)
H(52)	640 (2)	294 (7)	924 (3)	91 (11)
H(61)	587 (2)	622 (7)	1058 (3)	88 (11)
H(62)	512 (2)	765 (7)	942 (3)	110 (13)
H(O1)	1028 (3)	709 (7)	545 (3)	127 (13)

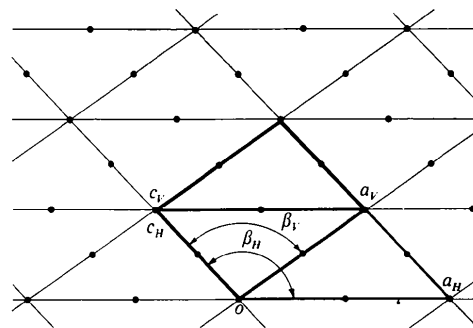


Fig. 1. Comparaison des mailles utilisées pour l'acide dodécanedioïque. Les indices  $H$  et  $V$  identifient les mailles de Housty & Hospital et la nôtre respectivement. La maille de Housty & Hospital rapportée à notre référentiel a pour dimensions  $a = 13,21$  (2),  $b = 4,93$  (1),  $c = 10,20$  (1)  $\text{\AA}$ ,  $\beta = 97,3$  (3) $^\circ$ .

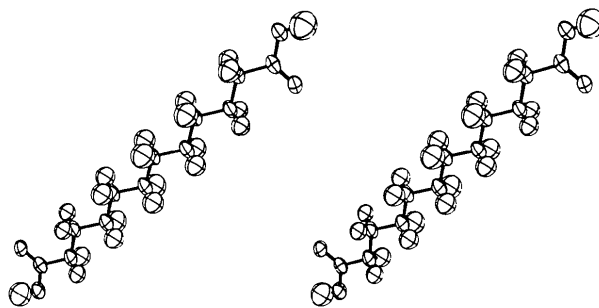


Fig. 2. Vue d'une molécule d'acide dodécanedioïque et des ses facteurs d'agitation thermique.

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs thermiques isotropes et anisotropes ont été déposées aux archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36315: 5 pp.). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

† Les trois réflexions fortes 100, 110 et 202 pour lesquelles  $|F_c| > |F_o|$  et  $\Delta F > 4$  ont été exclues des derniers cycles d'affinement.

la Fig. 3 qui porte aussi la numérotation des atomes. La discussion se bornera à la comparaison des géométries moléculaires puisque, grâce à des mesures diffractométriques des intensités notre affinement a pu être poussé plus loin que l'affinement original.

Tout d'abord, les distances  $C(sp^3)-C(sp^3)$  que nous observons [moyenne: 1,509 (5) Å, intervalle 1,500 (5)–1,515 (4) Å] sont systématiquement plus courtes que les valeurs correspondantes rapportées par Housty & Hospital [moyenne: 1,529 Å, intervalle 1,522 (12)–1,541 (12) Å]. On observe aussi une différence systématique pour les angles de la chaîne méthylénique qui sont dans les deux cas bien supérieurs à  $109^\circ$ . En omettant  $C(2)-C(3)-C(4)$ , la moyenne est de  $115,1 (3)^\circ$  dans notre cas et de  $113,5^\circ$  pour Housty & Hospital. L'angle  $C(2)-C(3)-C(4)$  est dans les deux cas systématiquement plus refermé que les autres angles de la chaîne avec des valeurs de  $112,3 (3)^\circ$  et de  $110 (1)^\circ$ . Cependant, malgré ces différences systématiques

sur les longueurs et angles des liaisons, l'avance par groupement  $CH_2$ , qui correspond à la période de répétition du poly(éthylène), a pour valeur 2,535 (5) Å pour notre affinement et 2,539 Å dans le cas de Housty & Hospital. Cette valeur est à rapprocher de la période de fibre du poly(éthylène) qui selon les auteurs varie de 2,534 (Bunn, 1939) à 2,547 Å (Swan, 1962).

Malgré les différences localisées sur la partie méthylénique, on observe un très bon accord tant pour les distances que pour les angles de valence entre les groupements carboxyliques des deux déterminations.

Le calcul des plans moyens révèle que les atomes  $C(1)$  à  $C(6)$  et le centre de symétrie ne sont pas tout à fait coplanaires ( $\chi^2 = 124$ , déviations de l'ordre de  $l$  à  $6\sigma$ ). Par contre les atomes  $O(1)$ ,  $O(2)$ ,  $C(1)$  sont dans un même plan ( $\chi^2 = 6,00$ , déviations de 0,001 à 0,006 Å). Ces deux plans sont inclinés de  $8,7 (1,2)^\circ$  l'un par rapport à l'autre.

La chaîne méthylénique a la conformation zig-zag plane complètement étirée. Les angles de torsion qui décrivent cette conformation varient de  $178,2 (3)^\circ$  à  $180^\circ$ .

Finalement, les molécules de diacide sont reliées les unes aux autres par des ponts hydrogène formant ainsi des rubans dans le plan  $ab$  de la maille et alignés selon la plus longue des diagonales de la base  $ab$  de la maille. L'ensemble des atomes  $O(1)$ ,  $O(2)$ ,  $C(1)$  et leurs homologues centrosymétriques impliqués dans les ponts hydrogène sont coplanaires ( $\chi^2 = 17,2$ , déviations de 0,002 à 0,006 Å). L'atome d'hydrogène assurant la formation du pont hydrogène se trouve très légèrement en dehors de ce plan à 0,08 (4) Å. La distance  $O(1)\cdots O(2'')$  est de 2,654 (3) Å alors que les distances  $O(1)-H(O1)$  et  $H(O1)\cdots O(2'')$  sont de 0,97 (3) et de 1,70 (3) Å respectivement. L'angle  $O(1)-H(O1)\cdots O(2'')$  est de  $172 (3)^\circ$ .

Les auteurs tiennent à remercier le Ministère de l'Éducation de la Province de Québec pour l'aide financière apportée à ce travail.

### Références

- BRISSE, F. & SANGIN, J. P. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 215–221.  
 BUNN, C. W. (1939). *Trans. Faraday Soc.* **35**, 482–491.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.  
 HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 553–559.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.  
 SWAN, P. R. (1962). *J. Polym. Sci.* **56**, 403–407.  
 VANIER, M. & BRISSE, F. (1982). *Acta Cryst.* A paraître.

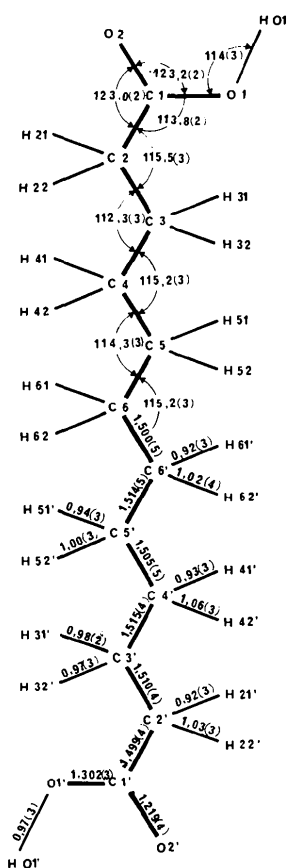


Fig. 3. Représentation schématique d'une molécule d'acide dodécanedioïque. Numérotation des atomes. Distances (Å) et angles ( $^\circ$ ) de la molécule.