

- LEMIEUX, R. U., KOTO, S. & VOISIN, D. (1979). *Anomeric Effect, Origin and Consequences*, édité par W. A. SZAREK & D. R. HORTON. *ACS Symp. Ser.* No. 87, pp. 17–29.
- LEMIEUX, R. U., PAVIA, A. A., MARTIN, U. C. & WATANABE, K. (1969). *Can. J. Chem.* pp. 4427–4440.
- LEMIEUX, R. U. & RATCLIFFE, R. M. (1978). *Can. J. Chem.* **57**, 1244–1251.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980) *MULTAN-80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- OHANESSIAN, J., LONGCHAMON, F. & ARÈNE, F. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3666–3667.
- PAVIA, A. A. & LACOMBE, J. M. (1981). *Nouv. J. Chim.* **5**, 100–108.
- SHELDRICK, B. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1016–1020.
- SHELDRICK, B. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3003–3005.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- SPRINGER, G. F. & TEGTMEYER, H. (1981). *Br. J. Hematol.* **47**, 453–460.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 1309–1310

Tétrafluoro-2,3,5,6 Benzènediamine-1,4, C₆H₄F₄N₂

PAR M. M. GRANGER,* L. TOUPET ET G. P. CHARBONNEAU

Groupe de Physique Cristalline, ERA au CNRS n° 070015, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 18 février 1983, accepté le 9 juin 1983)

Abstract. $M_r = 180.11$, orthorhombic, $Pca2_1$, $a = 15.090$ (9), $b = 3.694$ (7), $c = 12.073$ (9) Å, $V = 673$ (3) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.778$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 0.1802$ mm⁻¹, $F(000) = 360$, $T = 293$ K, $R = 0.04$ for 638 significant reflections. The title compound is a commercial compound. 2,3,5,6-Tetrafluoro-1,4-benzenediamine (at 293 K) can be cited as a possible example of a non-centrosymmetric crystal containing centrosymmetric molecules.

Introduction. On sait que de nombreux composés du benzène penta ou hexasubstitués présentent des structures cristallines désordonnées (Charbonneau & Trotter, 1968; Wojcik, Charbonneau, Delugeard & Toupet, 1980). Une étude préliminaire par analyse thermique différentielle du tétrafluoro-2,3,5,6 benzènediamine-1,4 avait indiqué la possibilité d'un changement de phase à 394 K. Nous présentons dans ce travail la structure à 293 K.

Partie expérimentale. Aiguille (0,2 × 0,2 × 0,7 mm) sous tube capillaire, cristallisée à partir d'une solution saturée d'éthanol, diffractomètre CAD-4 (Université de Rennes), paramètres de maille calculés à partir d'un affinement portant sur 25 réflexions. Remarquons que le groupe spatial $Pcbm$ est compatible avec ces mêmes extinctions. Pas de correction d'absorption; 1045 réflexions indépendantes mesurées: technique $\omega/2\theta$ ($2\theta_{\max} < 60^\circ$), $h = 0-17$, $k = 0-4$, $l = 0-28$, 638, pour lesquelles $I > 3\sigma(I)$, ont été considérées comme obser-

vées, réflexions de référence: 408 et 113, variation 2%; structure résolue par méthodes directes (Germain, Main & Woolfson, 1971) permettant de localiser tous les atomes lourds à l'exception d'un atome d'azote localisé ensuite par une synthèse de Fourier, $R = 0,06$, $R_w = 0,08$, $1/w = \sigma^2/F = \frac{1}{4}|\sigma^2(I)/I + (0,04)^2 I|$; coordonnées des atomes d'hydrogène déterminées à partir d'une série différence de Fourier tridimensionnelle. Tous les hydrogènes ont été affectés d'un coefficient d'agitation thermique $B = 6$ Å². Fin d'affinement (basé sur F^2) sur tous les atomes, sauf les atomes d'hydrogène, à $R = 0,043$, $R_w = 0,057$; une dernière série différence ne fit apparaître aucun pic supérieur à 0,3 e Å⁻³, changement/erreur = 0,53. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux proposés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974); tous les calculs ont été effectués sur PDP 11/60 en utilisant les programmes *SDP* (Frenz, 1978).†

Discussion. Le Tableau 1 donne les paramètres atomiques, la Fig. 1 la numérotation et les distances et angles de valence.

Les groupes NH₂ ont la forme pyramidale: les atomes d'azote sont en dehors du plan benzénique à la distance de -0,056 (3) et +0,068 (3) Å, les atomes

† Les listes facteurs de structure, les coordonnées des atomes d'hydrogène, les facteurs d'agitation thermique anisotrope et l'équation du plan moyen du cycle ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38651: 8 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.

* L'auteur auquel toute correspondance doit être adressée.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes équivalents (écarts types entre parenthèses)

	x	y	z	$B_{eq} (\text{Å}^2)$
F(1)	0,0830 (1)	0,4954 (6)	0,3673 (2)	5,36 (5)
F(2)	0,2491 (2)	0,5430 (5)	0,4364 (2)	5,47 (5)
F(3)	0,1709 (1)	0,0211 (7)	0,7774 (2)	6,60 (6)
F(4)	0,0005 (1)	-0,0243 (8)	0,7084 (2)	5,96 (5)
N(1)*	-0,0535 (2)	0,2185 (9)	0,503	5,83 (8)
N(2)	0,3030 (2)	0,2943 (9)	0,6440 (3)	5,85 (8)
C(1)	0,0348 (2)	0,2288 (8)	0,5366 (3)	3,75 (6)
C(2)	0,1014 (2)	0,3738 (9)	0,4713 (3)	3,81 (6)
C(3)	0,1876 (2)	0,4020 (9)	0,5068 (3)	3,68 (5)
C(4)	0,2136 (2)	0,2878 (8)	0,6101 (3)	3,85 (6)
C(5)	0,1476 (2)	0,144 (1)	0,6754 (3)	3,85 (6)
C(6)	0,0613 (2)	0,1197 (2)	0,6403 (3)	3,96 (6)

* La position de N(1) suivant l'axe z a été fixée arbitrairement.

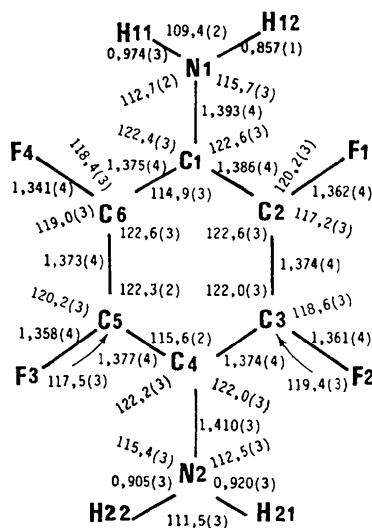


Fig. 1. Vue de la molécule avec la numérotation des atomes, les distances (Å) et les angles de valence (°).

d'hydrogène sont aussi en dehors du plan benzénique mais dans la direction opposée à celle des atomes d'azote. La somme des angles de valence autour des atomes d'azote est de: 337,8 (7)° pour N(1) et 339,4 (9)° pour N(2). Ces valeurs se situent entre 360 et 328,4°, qui correspondent aux hybridations sp^2 et sp^3 . Les angles dièdres entre le cycle benzénique et les plans H(11)N(1)H(12) et H(21)N(2)H(22) sont de 43,8 (5)° et 42,7 (5)° respectivement. Ainsi, la structure des groupes amino est similaire à celle trouvée pour l'aniline (Fukuyo, Hirotsu & Higuchi, 1982). Par contre, elle est fondamentalement différente de la structure trigonale rencontrée dans les nitrobenzènes aminés (Prasad, Gabe & Le Page, 1982).

On peut se demander si le composé étudié ne constitue pas un exemple de molécule centrosymétrique

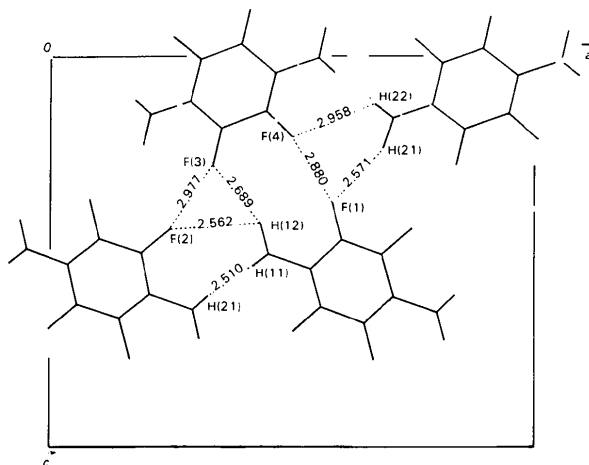


Fig. 2. Empilement des molécules représenté suivant la projection sur le plan (010) avec les longueurs de liaisons (Å). Les écarts types sont 0,002–0,003 Å.

crystallisant dans un groupe spatial non centrosymétrique. Ce cas se rencontre très rarement (Müller, 1978). Tous les essais pour résoudre la structure dans le groupe spatial centrosymétrique $Pcbm$ ont échoué. D'autre part, le test de génération de second harmonique a été négatif. Il reste que la position des atomes d'hydrogène, si elle n'a pu être déterminée avec suffisamment de certitude pour confirmer sans ambiguïté l'hypothèse d'une molécule centrosymétrique, permet d'affirmer une hybridation intermédiaire entre sp^3 et sp^2 pour les atomes d'azote.

Les contacts fluor-hydrogène (2,51 Å) ne peuvent pas être assimilés à des liaisons hydrogène (Fig. 2).

Nous remercions le Dr M. Matecki, le Dr J. Perrocheau et le Dr D. Bernard pour leur collaboration dans les mesures d'analyse thermique différentielle et de génération de second harmonique.

Références

- CHARBONNEAU, G. P. & TROTTER, J. (1968). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1267–1271.
- FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4 SDP. A Real-Time System for Concurrent X-ray Collection and Crystal Structure Determination*. Dans *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTROF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64–71. Delft Univ. Press.
- FUKUYO, M., HIROTSU, K. & HIGUCHI, T. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 640–643.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A 27**, 368–376.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- MÜLLER, U. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1044–1046.
- PRASAD, L., GABE, E. J. & LE PAGE, Y. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 674–675.
- WOJCIK, G., CHARBONNEAU, G. P., DELUGEARD, Y. & TOUPET, L. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 506–507.