

Fig. 2. Stereoview of the packing diagram for the monoclinic crystal, viewed slightly oblique to *b* with *c* vertical.

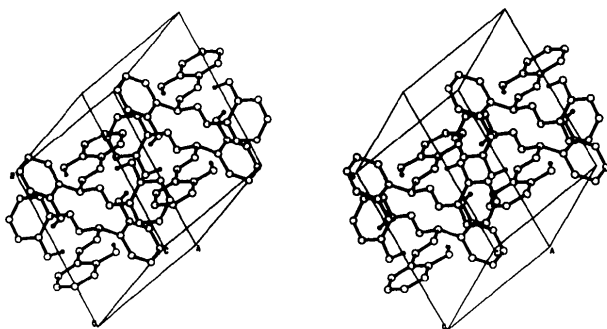


Fig. 3. Stereoview of the packing diagram for the triclinic crystal.

Both forms contain chains of intermolecular hydrogen bonds involving hydroxyl-group O3 as donor and O2 as acceptor. In the triclinic form, those chains are propagated by a simple translation along the *a* direction, with O...O distance 2.7284 (6), O...H distance 1.84 (1) Å, and angle at H 169.1 (8)°. In the monoclinic form, the chains are propagated by 2_1 axes in the *b* direction, with O...O 2.6766 (13), H...O

1.73 (2) Å, and angle 172(2)°. These interactions are illustrated in the packing diagrams, Figs. 2 and 3. The 20 K higher melting point of the monoclinic form may be partly explained by the 0.05 Å shorter O...O distance in the monoclinic polymorph.

Support for this work is provided by grant GM35815 from the National Institutes of Health.

References

- CROMER, D. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Table 2.3.1. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Table 2.2B. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- DELEPINE, M. & RIVALS, P. (1899). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **21**, 939–945.
- ETTLING, C. (1840). *Justus Liebigs Ann. Chem.* **35**, 241–276.
- FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf–Nonius CAD-4 SDP – A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination*. In *Computing in Crystallography*, edited by H. SCHENK, R. OLTJOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64–71. Delft Univ. Press.
- HANTZSCH, A. (1906). *Chem. Ber.* **39**, 3080–3102.
- HERZFELD, H. (1877). *Chem. Ber.* **10**, 1267–1272.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP II*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- KAMAL, A., AHMAD, A. & ALI QURESHI, A. (1963). *Tetrahedron*, **19**, 869–872.
- KAMBE, S., TAKAJO, T. & SATTO, K. (1975). *Synthesis*, pp. 802–804.
- LIGGETT, L. & DIEHL, H. (1948). *Iowa State Coll. J. Sci.* **22**, 141–149.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN 11/82. A System of Computer Programs For the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- SANDLER, S. & KARO, W. (1971). *Organic Functional Group Preparations*, Vol. II, edited by A. T. BLOMQUIST, pp. 246–267. New York: Academic Press.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 1089–1092

Structure de la Phase Triclinique (Phase II) du 4,4' Azoxydiphénétol

PAR PH. SCIAU, J. LAPASSET ET J. MORET

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie,* Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 6 juillet 1987, accepté le 3 février 1988)

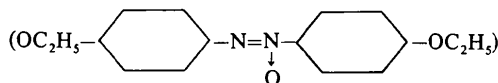
Abstract. 4,4'-Diethoxyazobenzene, $C_{16}H_{18}N_2O_3$, $M_r = 286.34$. Phase I: monoclinic, $C2/c$ or Cc , $a =$

22.78 (5), $b = 5.440$ (4), $c = 15.95$ (2) Å, $\beta = 130.0$ (1)°, $V = 1514$ (6) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.26$ Mg m⁻³. Phase II: triclinic, $P\bar{1}$, $a = 9.014$ (4), $b = 9.557$ (4), $c = 9.861$ (6) Å, $\alpha = 117.46$ (8), $\beta =$

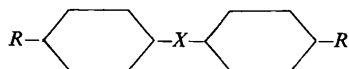
* Laboratoire associé au CNRS (233).

86.78 (5), $\gamma = 94.36$ (8)°, $V = 751$ (3) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.265$ Mg m⁻³, $\text{Cu } K\bar{\alpha}$, $\lambda = 1.5418$ Å, $\mu = 0.76$ mm⁻¹, $F(000) = 304$, $T(\text{growth}) = 365$ (4) K, $T(\text{X-ray measurements}) = 295$ (2) K. Final $R = 0.07$ for 1871 independent reflections. An irreversible phase transition (about 356 K) between a modulated phase (I) and normal phase (II) has been found. The structure of phase II consists of two independent centrosymmetrical molecules which are located on both inversion centres of the $P\bar{1}$ group. In each molecule the central oxygen (azoxy group) appears as statistically distributed on two sites.

Introduction. Le 4,4' azoxydiphénétol (*para*-azoxyphénétol):



présente la particularité de donner au-delà de son point de fusion (vers 403 K) une phase nématique; cette dernière, connue depuis de nombreuses années, a fait l'objet de plusieurs études (Brunet-Germain, 1970; Chang, 1978). Ce composé appartient à une famille de nématiques de type formulaire:



et ne diffère du *para*-azoxyanisole, dont la structure a été étudiée par de nombreux auteurs (Krigbaum, Chatani & Barber, 1970; Bednowitz, 1970; Carlisle & Smith, 1971) que par la longueur de la chaîne R (OCH₃ pour le *para*-azoxyanisole).

Le *para*-azoxyphénétol, cristallisé à la température ambiante (phase I), possède à cette même température un diagramme de diffraction particulier: on constate à proximité des réflexions de Bragg la présence de réflexions satellites très intenses ainsi que des traînées de diffusion diffuse (Carlisle & Smith, 1971) correspondant vraisemblablement à une modulation structurale associée à un désordre cristallin.

A partir de mesures calorimétriques (DSC) et d'une étude de diffraction X sur poudre, nous avons pu mettre en évidence l'existence d'une transition de phase irréversible (à 356,6 K) vers une phase cristalline normale, non modulée (phase II). L'analyse de cette phase a permis la détermination de la structure cristalline et moléculaire du *para*-azoxyphénétol juste avant son point de fusion.

Partie expérimentale. On obtient des monocristaux de la phase I par évaporation lente, à température ambiante, d'une solution de *para*-azoxyphénétol dans de l'éther ou du benzène. Une étude sur chambre de Weissenberg réalisée sur différents échantillons a confirmé le caractère modulé de cette phase. Les réflexions principales se répartissent aux noeuds d'un réseau mono-

clinique dont les conditions d'extinction correspondent soit au groupe spatial $C2/c$ soit au Cc . Paramètres cristallins obtenus à partir de données de diffraction X sur poudre (14 réflexions $5 \leq \theta \leq 14^\circ$). Les réflexions satellites, visibles jusqu'à l'ordre 3, sont situées de part et d'autre des taches de Bragg, dans des plans perpendiculaires à l'axe 2. Vecteur de modulation de composantes 0,15 (1) et 0,21 (1) suivant a^* et b^* respectivement (température ambiante).

Comme les monocristaux se détruisent lors de la transition I→II, nous avons dû, pour étudier la phase II, synthétiser des cristaux à une température supérieure à 357 K. Cette synthèse a été réalisée dans une bombe haute pression, par transport, en utilisant une solution saturée dans du benzène et en appliquant un gradient de température. La transition I→II paraît bien irréversible puisque la forme métastable obtenue subsiste encore à 4 K. Des clichés sur chambre de Weissenberg de cristaux de la phase II montrent que le diagramme de diffraction ne présente pas d'anomalie.

Système triclinique. Monocristal de dimensions comprises entre 0,2 et 0,3 mm. Paramètres cristallins affinés à l'aide des résultats du diagramme de diffraction X sur poudre (19 réflexions, $4 \leq \theta \leq 22^\circ$). Diffractomètre: Nonius CAD-3. $\text{Cu } K\bar{\alpha}$. 2872 réflexions enregistrées, balayage $\theta-2\theta$ ($\theta \leq 65^\circ$). 1871 réflexions non équivalentes et telles que $I > 3\sigma(I)$. Réflexion $\bar{2}63$ de référence: pas de variation systématique. Corrections de Lorentz-polarisation. Coefficient $\mu = 0,76$ mm⁻¹ très faible, pas de correction d'absorption. $[\sin\theta/\lambda]_{\text{max}} = 0,588$ Å⁻¹; $-10 \leq h \leq 10$, $-9 \leq k \leq 10$, $-11 \leq l \leq 0$.

Détermination de la structure cristalline à l'aide des méthodes directes (*MULTAN*; Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980) dans le groupe $P\bar{1}$. Les résultats obtenus ont montré la présence d'un centre de symétrie: le groupe cristallin est donc $P\bar{1}$. Atomes d'hydrogène placés en position théorique. Agitation thermique anisotrope sauf pour les atomes d'hydrogène dont l'agitation isotrope a été prise égale à l'agitation isotrope équivalente moyenne des atomes auxquels ils sont liés, classés en trois catégories (phényle, CH₂, CH₃), puis multipliée par 1,5. Affinement par moindres carrés (*SHELX*; Sheldrick, 1976). Quantité minimisée: $\sum |w(F_o - F_c)|$ avec $w = 1/[\sigma^2(F) + 0,11557|F|^2]$. Les facteurs de diffusion sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). En fin d'affinement nous avons obtenu $R = 0,07$ et $wR = 0,10$; $\Delta\rho$ compris entre 0,145 et $-0,307$ e Å⁻³ et $(A/\sigma) < 0,1$.†

† Les listes des facteurs de structure, des paramètres d'agitation thermique anisotrope et des paramètres atomiques des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44750: 18 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 ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents
$$B_{\text{eq}} = (\frac{2}{3})\pi^2(U_{11} + U_{22} + U_{33}).$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
N	-510 (3)	488 (3)	285 (3)	6,4 (2)
O(N)	-1108 (6)	1499 (6)	-332 (5)	9,3 (3)
C(1)	-1205 (3)	666 (3)	1698 (3)	5,4 (2)
C(2)	-2170 (3)	1877 (4)	2354 (3)	6,3 (2)
C(3)	-2892 (3)	2186 (3)	3698 (3)	5,9 (2)
C(4)	-2697 (3)	1286 (3)	4441 (3)	5,1 (2)
C(5)	-1743 (3)	47 (3)	3777 (3)	6,0 (2)
C(6)	-1022 (3)	-257 (3)	2412 (3)	6,0 (2)
O(41)	-3452 (2)	1706 (3)	5774 (2)	7,0 (2)
C(42)	-3290 (4)	815 (5)	6595 (4)	8,7 (3)
C(43)	-4208 (6)	1592 (6)	8062 (5)	10,7 (3)
N'	-664 (4)	5118 (3)	154 (3)	8,4 (2)
O(N)'	-1903 (5)	4973 (8)	-935 (5)	9,0 (3)
C(1)'	-1190 (4)	5563 (3)	1707 (3)	6,5 (2)
C(2)'	-2709 (4)	5608 (4)	1908 (3)	6,7 (2)
C(3)'	-3360 (3)	5992 (4)	3300 (3)	6,0 (2)
C(4)'	-2502 (3)	6360 (3)	4559 (3)	4,9 (2)
C(5)'	-958 (3)	6371 (3)	4388 (3)	6,0 (2)
C(6)'	-317 (4)	5981 (4)	2965 (4)	6,9 (2)
O(41)'	-3267 (2)	6692 (3)	5883 (2)	6,1 (2)
C(42)'	-2464 (4)	7145 (5)	7238 (4)	7,7 (2)
C(43)'	-3568 (6)	7429 (6)	8518 (4)	10,6 (3)

Tableau 2. Longueurs (Å) et angles ($^\circ$) de liaisons

N-N'	1,276 (6)	N'-N''	1,232 (7)
N-O(N)	1,501 (6)	N'-O(N)'	1,548 (6)
N-C(1)	1,433 (4)	N'-C(1)'	1,447 (5)
C(1)-C(2)	1,387 (5)	C(1)'-C(2)'	1,374 (5)
C(2)-C(3)	1,355 (4)	C(2)'-C(3)'	1,355 (4)
C(3)-C(4)	1,386 (4)	C(3)'-C(4)'	1,388 (4)
C(4)-C(5)	1,398 (4)	C(4)'-C(5)'	1,393 (4)
C(5)-C(6)	1,373 (5)	C(5)'-C(6)'	1,379 (5)
C(6)-C(1)	1,380 (4)	C(1)'-C(6)'	1,387 (5)
C(4)-O(41)	1,344 (4)	C(4)'-O(41)'	1,352 (4)
O(41)-C(42)	1,436 (5)	O(41)'-C(42)'	1,422 (4)
C(42)-C(43)	1,512 (6)	C(42)'-C(43)'	1,496 (6)
O(N)-N-N'	128,5 (4)	O(N)'-N'-N''	128,0 (5)
O(N)'-N'-C(1)	114,1 (3)	O(N)'-N'-C(1)'	113,7 (3)
N'-N-C(1)	117,4 (3)	N''-N'-C(1)'	118,3 (5)
N-C(1)-C(2)	114,6 (3)	N'-C(1)'-C(2)'	114,5 (3)
N-C(1)-C(6)	126,4 (3)	N'-C(1)'-C(6)'	126,4 (3)
C(2)-C(1)-C(6)	119,0 (3)	C(2)'-C(1)'-C(6)'	119,1 (3)
C(1)-C(2)-C(3)	120,8 (3)	C(1)'-C(2)'-C(3)'	121,0 (3)
C(2)-C(3)-C(4)	120,8 (3)	C(2)'-C(3)'-C(4)'	120,5 (3)
C(3)-C(4)-C(5)	118,8 (3)	C(3)'-C(4)'-C(5)'	119,3 (3)
C(4)-C(5)-C(6)	119,8 (3)	C(4)'-C(5)'-C(6)'	119,2 (3)
C(5)-C(6)-C(1)	120,8 (3)	C(5)'-C(6)'-C(1)'	120,8 (3)
C(3)-C(4)-O(41)	115,8 (3)	C(3)'-C(4)'-O(41)'	115,6 (3)
C(5)-C(4)-O(41)	125,4 (3)	C(5)'-C(4)'-O(41)'	125,0 (3)
C(4)-O(41)-C(42)	118,2 (3)	C(4)'-O(41)'-C(42)'	119,0 (3)
O(41)-C(42)-C(43)	106,3 (4)	O(41)'-C(42)'-C(43)'	107,9 (4)

Codes de symétrie: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $-x, -y+1, -z$.

Discussion. La structure apparaît comme étant constituée de deux molécules centrosymétriques indépendantes, dans lesquelles l'oxygène central, lié à un azote (groupement azoxy), est distribué statistiquement sur deux sites symétriques par rapport au centre avec un taux d'occupation de 0,5. Les centres de symétrie de chacune des molécules sont confondus avec deux centres de symétrie non équivalents du groupe $P\bar{1}$, aux positions $(0,0,0)$ et $(0, \frac{1}{2}, 0)$.

Cependant, comme dans le *para*-azoxyanisole, la dissymétrie du groupement azoxy doit induire une dissymétrie générale de la molécule. Dans ce cas la structure trouvée correspond en réalité (pour chaque site indépendant) à la structure moyenne de deux molécules identiques, non centrosymétriques, occupant statistiquement le même site cristallin et situées tête-bêche l'une par rapport à l'autre. Le centre de symétrie observé étant alors introduit par le caractère 'parfait' du désordre.

Cette hypothèse permet d'interpréter, outre le désordre statistique de l'oxygène central, la valeur élevée des facteurs de température (Tableau 1) qui doit être reliée non seulement à la vibration thermique des atomes, mais également au fait que chaque position atomique

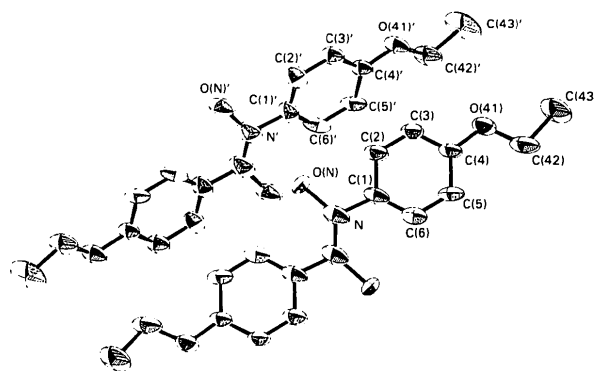


Fig. 1. Phase II du 4,4' azoxydiphénétole: Vue perspective des deux molécules et numérotation des atomes. Les ellipsoïdes correspondent à une probabilité d'occupation de 30%. ORTEPII (Johnson, 1976).

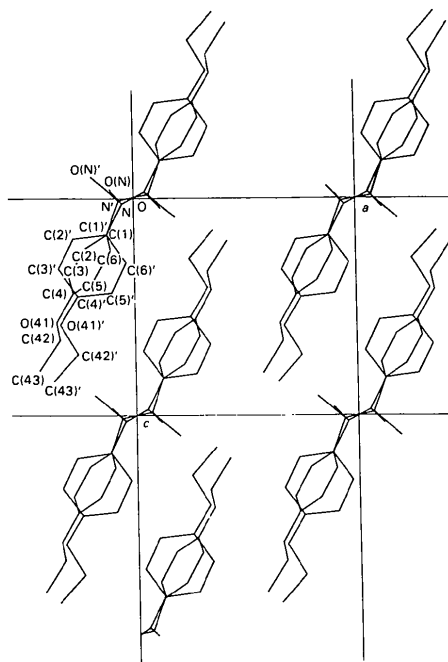


Fig. 2. Phase II du 4,4' azoxydiphénétole: Projection suivant b.

observée (sauf celle des oxygènes centraux) correspond en fait à la superposition de deux pics atomiques trop proches l'un de l'autre pour être résolus.

On remarque que deux molécules possèdent pratiquement la même géométrie. Les distances de liaison et angles de valence sont donnés dans le Tableau 2. On obtient, malgré le désordre structural, des valeurs paraissant correctes sauf au niveau du centre de chaque molécule où la superposition des pics atomiques doit être moins bonne que pour les autres atomes. La moyenne des distances observées pour la liaison N=N: 1,254 Å, plus longue que celle trouvée dans le *para*-azoxyanisole (1,218 Å) (Krigbaum *et al.*, 1970) est proche de celle obtenue dans le *para*-azotoluène (1,243 Å) (Brown, 1966). Les distances N—O: 1,501 et 1,548 Å, paraissent anormalement grandes si on les compare respectivement aux valeurs: 1,279 et 1,31 Å, observées dans le *para*-azoxyanisole (Krigbaum *et al.*, 1970) et dans le *cis*-nitrosométhane (Germain, Piret & Van Meerssche, 1963). Les autres distances et angles sont au contraire identiques à ceux obtenus dans le *para*-azoxyanisole.

Les molécules sont toutes alignées suivant une même direction (approximativement {214}) (Figs. 1 et 2). Les plans moyens des deux molécules indépendantes font entre eux un angle de 63 (1)°. L'empilement moléculaire est semblable à celui rencontré dans les composés nématogènes de même type: *para*-azoxyanisole (Krigbaum *et al.*, 1970), anisaldéhyde-azine (Galigné & Falgueirettes, 1968), 4,4'-azodiphénétol (Galigné, 1970). Chaque molécule est entourée de 12 molécules voisines avec un empilement hexagonal dans le plan perpendiculaire à l'axe d'allongement.

Une étude de la variation du vecteur de modulation (phase I) en fonction de la température est en cours. Les résultats actuels manquent de précision et restent à vérifier. Il semblerait néanmoins qu'il y ait une très légère

diminution de la composante du vecteur de modulation suivant *a** et une augmentation de celle suivant *b** lorsque la température décroît. Nous envisageons également une étude structurale de cette phase en utilisant l'approche quadridimensionnelle proposée par de Wolff (1974) puis complétée par de Wolff, Janssen & Janner (1981) et par Yamamoto (1982) pour les calculs de facteurs de structure et les affinements.

Références

- BEDNOWITZ, A. L. (1970). Dans *Crystallographic Computing*, édité par F. R. AHMED, S. R. HALL & L. P. HUBER, pp. 58–62. Copenhague: Munksgaard.
- BROWN, C. J. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 153–158.
- BRUNET-GERMAIN, M. (1970). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **11**, 289–303.
- CARLISLE, C. H. & SMITH, C. H. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1068–1069.
- CHANG, R. (1978). *Liq. Cryst. Ordered Fluids*, **3**, 347–353.
- GALIGNÉ, J. L. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1977–1984.
- GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1523–1529.
- GERMAIN, G., PIRET, P. & VAN MEERSSCHE, M. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 109–112.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1976). ORTEP. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- KRIGBAUM, W. R., CHATANI, Y. & BARBER, P. G. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 97–102.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
- SHELDRIK, G. M. (1976). Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- WOLFF, P. M. DE (1974) *Acta Cryst.* **A30**, 777–785.
- WOLFF, P. M. DE, JANSSEN, T. & JANNER, A. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 625–636.
- YAMAMOTO, A. (1982). *Acta Cryst.* **A38**, 87–92.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 1092–1094

Structure and Stereochemistry of Cacalone Acetate, a Sesquiterpene*

By M. SORIANO-GARCÍA,† F. WALLS, H. BARRIOS, R. SÁNCHEZ-OBREGÓN, B. ORTIZ, E. DÍAZ, R. A. TOSCANO AND F. YUSTE

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, Mexico DF

(Received 5 November 1987; accepted 6 January 1988)

Abstract. 3,4,5-Trimethyl-9-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-4H-naphtho[2,3-b]furan-4-yl acetate, C₁₇H₂₀O₄, *M_r* =

288.3, orthorhombic, *P*2₁2₁2₁, *a* = 6.434 (2), *b* = 12.009 (4), *c* = 19.849 (4) Å, *V* = 1534 (1) Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.25 Mg m⁻³, Mo *K*α, λ = 0.7107 Å, μ = 0.082 mm⁻¹, *F*(000) = 616, *T* = 293 K, final *R* = 0.056 for 1048 observed reflections. The X-ray analysis

* Contribution No. 885 of the Instituto de Química, UNAM.

† To whom correspondence should be addressed.