

The authors express their thanks to Professor G. A. Jeffrey for his interest in this work. This research was carried out under Contract No. 12-14-100-5777(73) with the U.S. Department of Agriculture.

### References

- BARROW, G. M. (1961). *Physical Chemistry*, p.302. New York: McGraw-Hill.
- BELTSKUS, D. & JEFFREY, G. A. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 458.
- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
- BUERGER, M. J. (1959). *Vector Space*, p. 62. New York: John Wiley.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS, A Fortran Crystallographic Least Squares Program*. Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL-TM-305.
- COULSON, C. A. (1952). *Valence*. London: Oxford Univ. Press.
- CATICHA-ELLIS, S. & ABRAHAMS, S. C. (1965). Private communication.
- HUNT, R. H., LEACOCK, R. A., PETERS, C. W. & HECHT, K. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 1931.
- JACKSON, R. H. (1962). *J. Chem. Soc.* p. 4585.
- JEFFREY, G. A., McMULLAN, R. K. & SAX, M. (1964). *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 949.
- MCWEENEY, R. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 513.
- MULLIKEN, R. S., RIEKE, C. A., ORLOFF, D. & ORLOFF, H. (1949). *J. Chem. Phys.* **17**, 1248.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. p. 98. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PEDERSEN, B. F. & PEDERSEN, B. (1963). *Acta Cryst.* **16**, A75.
- PENNEY, W. G. & SUTHERLAND, G. B. B. M. (1934). *Trans. Faraday Soc.* **3**, (2), 898.
- ROLLETT, J. S. & SPARKS, R. A. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 273.
- SAX, M., BEURSKENS, P. & CHU, S. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 252.
- SHONO, R. (1963). Technical Report No. 42, Univ. of Pittsburgh Computation and Data Processing Center.

*Acta Cryst.* (1967). **22**, 289

## Structure des Deux Formes Cristallines de l'Acide Azélaïque, $\text{COOH}[\text{CH}_2]_7\text{COOH}$

PAR JACQUES HOUSTY ET MICHEL HOSPITAL

*Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences de Bordeaux, Talence, France*

(Reçu le 4 juillet 1966)

The structure of the two polymorphic modifications of azelaic acid has been determined by least-squares refinement on three-dimensional data. Bond lengths and angles are calculated and discussed. A study of the bond distances and angles indicated that the two carboxylic groups of the same molecule are very different.

Les diacides aliphatiques saturés à chaîne normale et à nombre impair d'atomes de carbone présentent un dimorphisme avec un point de transition situé entre 70 et 90°C (Caspari, 1928-1929; Dupré La Tour, 1932). On obtient des plaquettes de la forme  $\beta$  par évaporation lente à température ordinaire d'une solution d'acide azélaïque dans l'acétone. Par clivage on peut avoir des prismes allongés suivant la direction [010]. Nous avons employé la technique de Bridgman pour cristalliser, à partir du produit fondu, de fines aiguilles cylindriques de forme  $\alpha$ , allongées suivant [001]. On a pu facilement réaliser tous les clichés de diffraction de cette forme, sa stabilité étant suffisante à température ordinaire.

### Données cristallographiques

#### Maille et groupe spatial

Tous les clichés ont été réalisés avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre. Nous avons rapporté dans le Tableau 1 les données cristallographiques caractéristiques des deux formes:

Tableau 1. *Données cristallographiques des deux formes de l'acide azélaïque*

	Forme $\alpha$	Forme $\beta$
Maille	$a = 5,67 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $b = 9,61 \pm 0,02$ $c = 27,39 \pm 0,05$ $\beta = 136^\circ 50'$	$a = 22,75 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $b = 4,78 \pm 0,01$ $c = 9,83 \pm 0,02$ $\beta = 111^\circ 50'$
Densité mesurée	1,235 g.cm <sup>-3</sup>	1,245 g.cm <sup>-3</sup>
calculée	1,255	1,260
Z	4	4
Groupe spatial	$P2_1/c$	$C2/c$

#### Mesure des intensités

Pour la forme  $\alpha$ , les intensités des taches de diffraction sont obtenues directement par comptage à l'aide d'un diffractomètre automatique à monocristal.

Pour la forme  $\beta$ , nous avons employé une méthode de comparaison visuelle des taches de diffraction obtenues sur un rétigraphe avec les taches d'une échelle d'intensité.

## Affinement des structures

Les deux structures ont été déterminées par analyse des projections principales de la fonction de Patterson (Housty & Hospital, 1964).

Nous avons appliqué la méthode des moindres carrés sur ordinateur IBM 1620 pour réaliser l'affinement de ces structures. La faible capacité de cet ordinateur nous a obligé à opérer par stades successifs: nous indiquons ici l'ordre dans lequel nous avons effectué les diverses parties de cet affinement:

(i) Affinement portant sur les positions des atomes de carbone et d'oxygène et permettant de déterminer une valeur moyenne du coefficient d'agitation thermique.

(ii) L'affinement sur les positions se poursuit mais on détermine le coefficient d'agitation isotrope propre à chaque atome.

(iii) Une fonction différence T.F. ( $F_o - F_c$ ) montrant un défaut important d'agitation thermique anisotrope au niveau des atomes d'oxygène, nous prescrivons à l'ordinateur un affinement sur les paramètres définissant l'anisotropie d'agitation de ces atomes. A ce stade de l'affinement le facteur d'accord  $R$  est égal à 0,15 pour la forme  $\alpha$ , et à 0,12 pour la forme  $\beta$ .

(iv) Les contributions électroniques des atomes d'hydrogène représentent 16% de la contribution totale et les densités électroniques de ces atomes sont nettement visibles sur les fonctions différences. Nous introduisons les contributions des atomes

Tableau 1. Positions atomiques et écart type

Forme $\alpha$	$x/a$	$y/b$	$z/c$
C(1)	0,4610 $\pm$ 0,0015	0,0749 $\pm$ 0,0008	0,0598 $\pm$ 0,0003
C(2)	0,4401 $\pm$ 0,0014	0,1479 $\pm$ 0,0009	0,1051 $\pm$ 0,0002
C(3)	0,5424 $\pm$ 0,0014	0,0571 $\pm$ 0,0008	0,1639 $\pm$ 0,0003
C(4)	0,5418 $\pm$ 0,0014	0,1433 $\pm$ 0,0010	0,2107 $\pm$ 0,0002
C(5)	0,5725 $\pm$ 0,0013	0,0555 $\pm$ 0,0008	0,2615 $\pm$ 0,0003
C(6)	0,5723 $\pm$ 0,0012	0,1456 $\pm$ 0,0006	0,3070 $\pm$ 0,0003
C(7)	0,5705 $\pm$ 0,0013	0,0638 $\pm$ 0,0006	0,3542 $\pm$ 0,0003
C(8)	0,5833 $\pm$ 0,0012	0,1513 $\pm$ 0,0008	0,4007 $\pm$ 0,0002
C(9)	0,5595 $\pm$ 0,0019	0,0844 $\pm$ 0,0008	0,4456 $\pm$ 0,0003
O(1)	0,2372 $\pm$ 0,0013	0,1013 $\pm$ 0,0009	-0,0056 $\pm$ 0,0002
O(2)	0,6999 $\pm$ 0,0013	-0,0107 $\pm$ 0,0008	0,0875 $\pm$ 0,0002
O(3)	0,5026 $\pm$ 0,0012	-0,0405 $\pm$ 0,0008	0,4409 $\pm$ 0,0002
O(4)	0,5822 $\pm$ 0,0012	0,1657 $\pm$ 0,0009	0,4857 $\pm$ 0,0002
H(21)	0,570	0,220	0,120
H(22)	0,180	0,170	0,075
H(31)	0,770	0,020	0,190
H(32)	0,370	-0,010	0,150
H(41)	0,690	0,210	0,230
H(42)	0,370	0,170	0,190
H(51)	0,770	0,005	0,280
H(52)	0,370	0,005	0,240
H(61)	0,770	0,210	0,335
H(62)	0,370	0,190	0,275
H(71)	0,780	0,000	0,380
H(72)	0,430	0,010	0,335
H(81)	0,780	0,210	0,430
H(82)	0,410	0,190	0,370
H(acide)	0,570	0,120	0,510
Forme $\beta$			
C(1)	0,1920 $\pm$ 0,0003	-0,1082 $\pm$ 0,0012	0,0898 $\pm$ 0,0007
C(2)	0,1481 $\pm$ 0,0003	0,0201 $\pm$ 0,0015	0,1559 $\pm$ 0,0007
C(3)	0,0980 $\pm$ 0,0002	-0,1727 $\pm$ 0,0015	0,1747 $\pm$ 0,0006
C(4)	0,0494 $\pm$ 0,0003	-0,0085 $\pm$ 0,0015	0,2169 $\pm$ 0,0007
C(5)	0,0000 $\pm$ 0,0000	-0,1807 $\pm$ 0,0020	0,2500 $\pm$ 0,0006
O(1)	0,1806 $\pm$ 0,0002	-0,3277 $\pm$ 0,0010	0,0192 $\pm$ 0,0004
O(2)	0,2428 $\pm$ 0,0002	0,0377 $\pm$ 0,0010	0,1082 $\pm$ 0,0005
H(21)	0,175	0,080	0,250
H(22)	0,125	0,140	0,085
H(31)	0,125	-0,260	0,260
H(32)	0,075	-0,230	0,065
H(41)	0,075	0,080	0,310
H(42)	0,030	0,080	0,150
H(51)	0,025	-0,250	0,330
H(acide)	0,275	-0,010	0,115

d'hydrogène dans les calculs en les plaçant de façon à respecter la valence tétraédrique du carbone et en donnant à la liaison C-H une longueur de 1 Å. Nous affectons tous les atomes d'hydrogène d'un coefficient d'agitation thermique fixe et isotrope ( $B=2,5 \text{ \AA}^2$ ).

(v) Les atomes d'hydrogène étant correctement localisés on applique un coefficient d'agitation thermique anisotrope aux atomes de carbone. Nous terminons l'affinement en s'assurant que les positions des atomes restent stables après cette correction d'agitation thermique.

Les valeurs finales du facteur d'accord sont les suivantes:

$R=0,096$  pour les 1150 taches de la forme  $\alpha$   
 $R=0,097$  pour les 470 taches de la forme  $\beta$ .

**Résultats et discussion**

Les différents Tableaux donnent les valeurs des paramètres de positions et d'agitation thermique ainsi que les distances et les angles interatomiques.

Tableau 2. Longueurs de liaisons

Forme $\alpha$			
C(1)-C(2)	1,502 ± 0,013 Å	C(2)-H(21)	1,00 Å
C(2)-C(3)	1,525 ± 0,012	C(2)-H(22)	0,90
C(3)-C(4)	1,527 ± 0,013	C(3)-H(31)	1,00
C(4)-C(5)	1,523 ± 0,011	C(3)-H(32)	0,95
C(5)-C(6)	1,517 ± 0,012	C(4)-H(41)	0,90
C(6)-C(7)	1,518 ± 0,012	C(4)-H(42)	0,80
C(7)-C(8)	1,499 ± 0,013	C(5)-H(51)	0,95
C(8)-C(9)	1,509 ± 0,013	C(6)-H(52)	0,95
		C(6)-H(61)	1,00
C(1)-O(1)	1,253 ± 0,012	C(6)-H(62)	0,90
C(1)-O(1)	1,266 ± 0,013	C(7)-H(71)	1,00
C(9)-O(3)	1,192 ± 0,013	C(7)-H(72)	0,80
C(9)-O(4)	1,283 ± 0,013	C(8)-H(81)	0,95
		C(8)-H(82)	0,80
		O(1)-O(2')	2,653 ± 0,014 Å
		O(3)-O(4')	2,679 ± 0,015
		O(4)-H(4)	0,90
Forme $\beta$			
C(1)-C(2)	1,509 ± 0,011 Å	C(2)-H(21)	0,95 Å
C(2)-C(3)	1,529 ± 0,009	C(2)-H(22)	0,90
C(3)-C(4)	1,533 ± 0,012	C(3)-H(31)	0,95
C(4)-C(5)	1,522 ± 0,012	C(3)-H(32)	0,95
		C(4)-H(41)	1,00
C(1)-O(1)	1,231 ± 0,011	C(4)-H(42)	0,85
C(1)-O(2)	1,303 ± 0,011	C(5)-H(51)	0,90
		O(1)-O(2')	2,679 ± 0,012 Å
		O(2)-H(2)	0,90

Tableau 3. Angles de liaisons

Forme $\alpha$			
C(1)-C(2)-C(3)	114	O(1)-C(1)-O(2)	121°
C(2)-C(3)-C(4)	110	O(1)-C(1)-C(2)	119
C(3)-C(4)-C(5)	113	O(2)-C(1)-C(2)	120 30'
C(4)-C(5)-C(6)	111 30'		
C(5)-C(6)-C(7)	114	O(3)-C(9)-O(4)	123
C(6)-C(7)-C(8)	113	O(3)-C(9)-C(8)	123 30
C(7)-C(8)-C(9)	116 30	O(4)-C(9)-C(8)	113 30

Table 3 (suite)

C(1)-C(2)-H(21)	106	C(5)-C(6)-H(61)	110
H(21)-C(2)-C(3)	111	H(61)-C(6)-C(7)	112
C(3)-C(2)-H(22)	96	C(7)-C(6)-H(62)	106
H(22)-C(2)-C(1)	113	H(62)-C(6)-C(5)	102
H(22)-C(2)-H(21)	116	H(61)-C(6)-H(61)	113
C(2)-C(3)-H(31)	105	C(6)-C(7)-H(71)	102
H(31)-C(3)-C(4)	112	H(71)-C(7)-C(8)	113
C(4)-C(3)-H(32)	97	C(8)-C(7)-H(72)	112
H(32)-C(3)-C(2)	114	H(72)-C(7)-C(6)	113
H(32)-C(3)-H(31)	118	H(72)-C(7)-H(71)	101
C(3)-C(4)-H(41)	112	C(7)-C(8)-H(81)	109
H(41)-C(4)-C(5)	114	H(81)-C(8)-C(9)	112
C(5)-C(4)-H(42)	98	C(9)-C(8)-H(82)	110
H(41)-C(4)-C(3)	109	H(82)-C(8)-C(7)	95
H(41)-C(4)-H(41)	109	H(82)-C(8)-H(81)	114
C(4)-C(5)-H(51)	97	O(4)-H(4)-O(3)''	172
H(51)-C(5)-C(6)	122		
C(6)-C(5)-H(52)	93		
H(52)-C(5)-C(4)	116		
H(52)-C(5)-H(51)	118		

Forme  $\beta$

C(1)-C(2)-C(3)	116° 30'	C(3)-C(4)-H(41)	106°
C(2)-C(3)-C(4)	111 30	C(3)-C(4)-H(42)	103
C(3)-C(4)-C(5)	116	H(41)-C(4)-H(42)	122
C(4)-C(5)-C(5')	113 30	H(41)-C(4)-C(5)	109
		H(42)-C(4)-C(5)	117
C(2)-C(1)-O(1)	121 30		
C(2)-C(1)-O(2)	114 30	C(4)-C(5)-H(51)	99
O(1)-C(1)-O(2)	123 30	C(4)-C(5)-H(52)	104
		H(51)-C(5)-H(52)	136
C(1)-C(2)-H(21)	101		
C(1)-C(2)-H(22)	102	O(2)-H---O(1')	160
H(21)-C(2)-H(22)	122		
H(21)-C(2)-C(3)	110		
H(22)-C(2)-C(3)	103		
C(2)-C(3)-H(31)	98		
C(2)-C(3)-H(32)	98		
H(31)-C(3)-H(32)	132		
H(31)-C(3)-C(4)	107		
H(32)-C(3)-C(4)	107		

Tableau 4. Paramètres d'agitation thermique

Forme $\alpha$				
	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{13}$
C(1)	0,1144	0,0166	0,0029	0,0292
C(2)	0,1026	0,0181	0,0023	0,0221
C(3)	0,1484	0,0098	0,0037	0,0418
C(4)	0,1574	0,0154	0,0045	0,0465
C(5)	0,1482	0,0100	0,0045	0,0453
C(6)	0,1390	0,0119	0,0044	0,0435
C(7)	0,1007	0,0125	0,0046	0,0350
C(8)	0,1245	0,0121	0,0043	0,0398
C(9)	0,0867	0,0157	0,0033	0,0269
O(1)	0,1076	0,0141	0,0026	0,0256
O(2)	0,0835	0,0108	0,0043	0,0300
O(3)	0,0737	0,0157	0,0030	0,0188
O(4)	0,0609	0,0116	0,0029	0,0211
Forme $\beta$				
C(1)	0,0018	0,0289	0,0135	0,0062
C(2)	0,0021	0,0448	0,0152	0,0081
C(3)	0,0017	0,0480	0,0128	0,0061
C(4)	0,0020	0,0395	0,0152	0,0066
C(5)	0,0019	0,0406	0,0169	0,0078
O(1)	0,0024	0,0425	0,0177	0,0092
O(2)	0,0022	0,0449	0,0196	0,0088

Tableau 5. Acide azélaïque α: Facteurs de structure observés et calculés

Table with 24 columns: h k l, Fo, Fc, h k l, Fo, Fc, h k l, Fo, Fc, h k l, Fo, Fc, h k l, Fo, Fc, h k l, Fo, Fc, h k l, Fo, Fc. The table contains a dense grid of numerical data representing observed and calculated structure factors for alpha-azelaic acid.

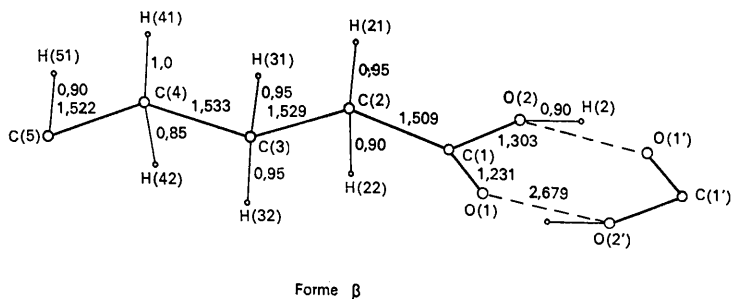
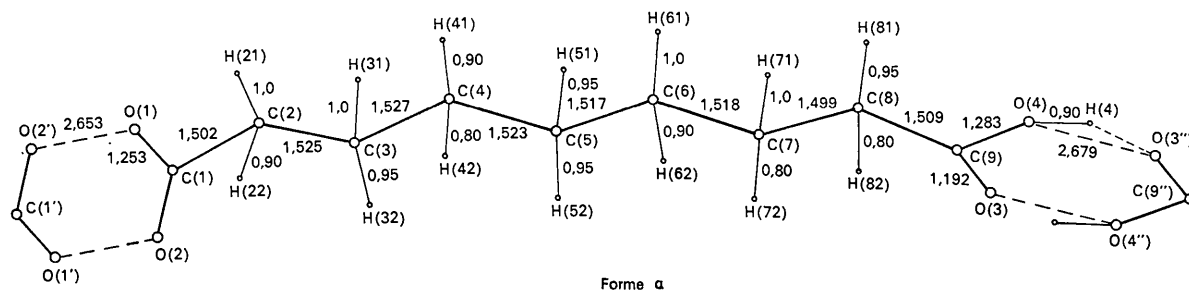


Fig. 1. Longueurs de liaisons dans les molécules d'acide azélaïque  $\alpha$  et  $\beta$ .

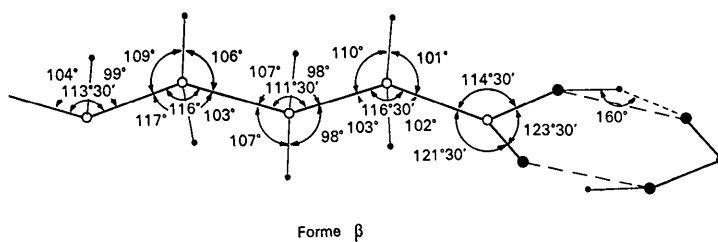
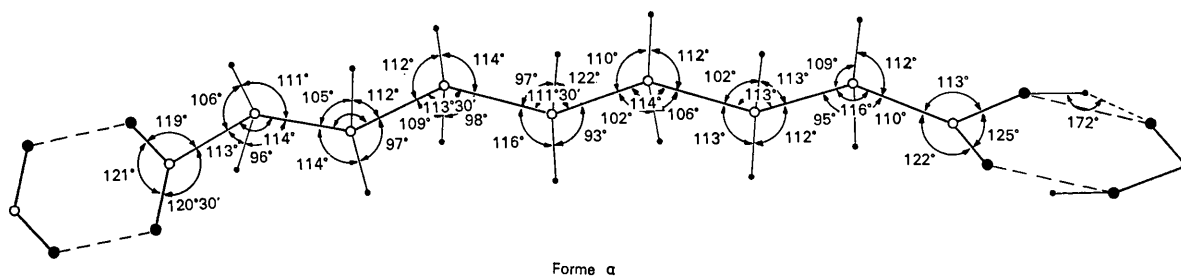


Fig. 2. Angles dans les molécules d'acide azélaïque  $\alpha$  et  $\beta$ .

*Angles et liaisons entre CH<sub>2</sub>*

Les liaisons C-C sont en moyenne plus courtes que celles admises autrefois (Figs. 1 et 2). Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés récemment pour des produits présentant une chaîne saturée: palmitate de potassium (Dumbleton & Lomer, 1965), acide bromo-3-octadécaneedioïque (Abrahamson & Harding, 1966), diamides (Hospital & Housty, 1966). Il faut toutefois distinguer la dernière liaison C-C, unissant un carbone  $sp^2$  et un carbone  $sp^3$ , qui est notablement plus courte.

Les angles C-C-C sont en moyenne supérieures à l'angle tétraédrique, on notera la valeur élevée du dernier angle C-C-C qui précède le groupement carboxylique.

On trouve en effet:

$C(1)-C(2)-C(3)=114^\circ$  et  $C(7)-C(8)-C(9)=116^\circ 30'$  pour la forme  $\alpha$  et  $C(1)-C(2)-C(3)=116^\circ 30'$  pour la forme  $\beta$ . Cette particularité se retrouve dans les chaînes de diacides et de diamides étudiés au laboratoire.

La précision est moins grande sur la position des hydrogènes aussi nous ne retiendrons qu'une valeur moyenne pour la liaison C-H de  $0,9 \pm 0,1 \text{ \AA}$ .

*Liaisons hydrogène*

Dans les deux formes, les liaisons hydrogène ont une longueur classique: à l'approximation de nos mesures on peut les considérer comme identiques. Ces liaisons sont fortes et assurent la polymérisation des molécules en rubans infinis.

**Groupements carboxyliques***Forme  $\alpha$* 

La molécule a perdu toute symétrie, on doit donc distinguer les deux groupements.

*(i) Groupement initial [proche du C(1)]*

Les deux liaisons C-O sont égales aux erreurs expérimentales près:  $C(1)-O(1)=1,253 \text{ \AA}$  et  $C(1)-O(2)$

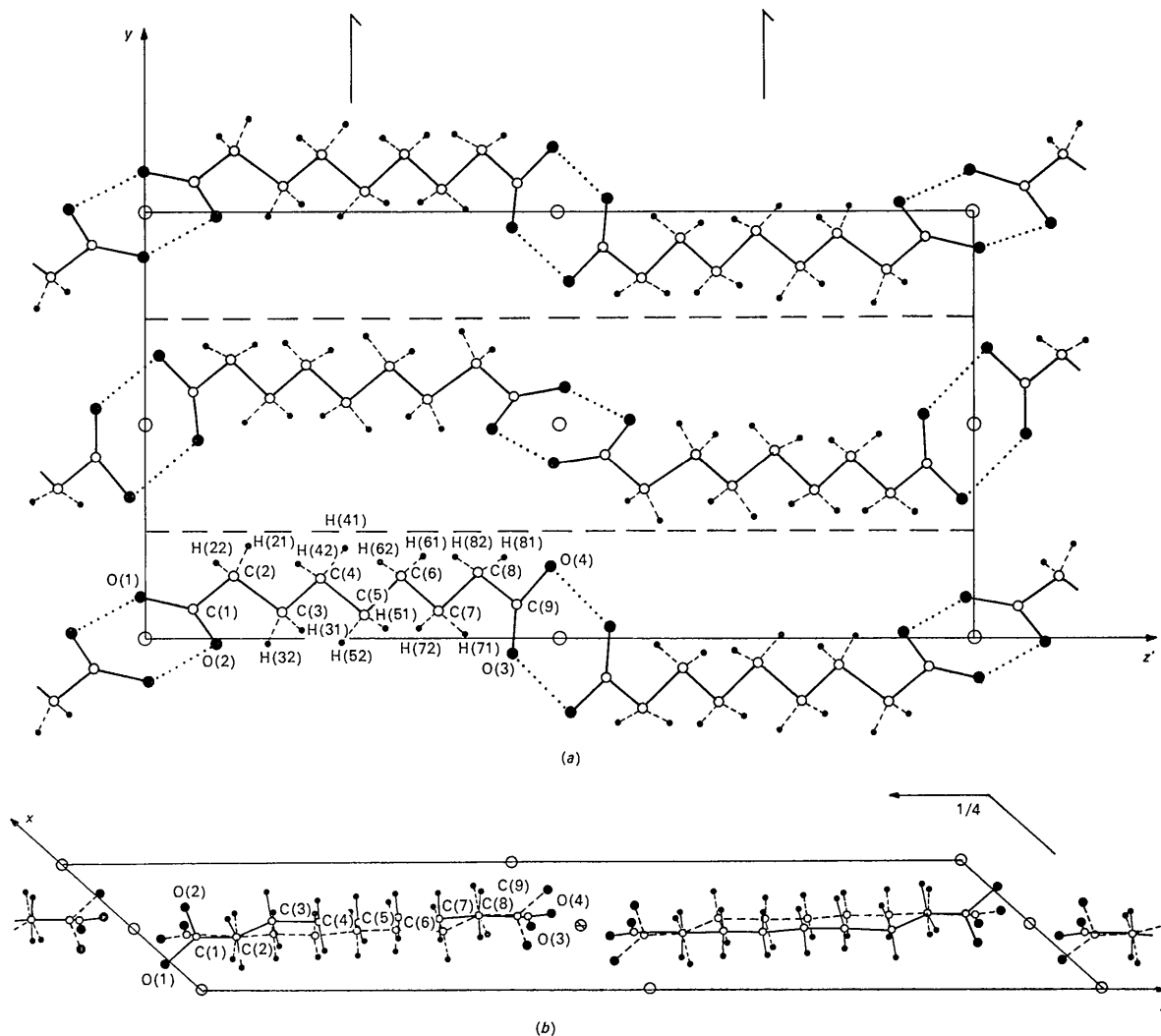
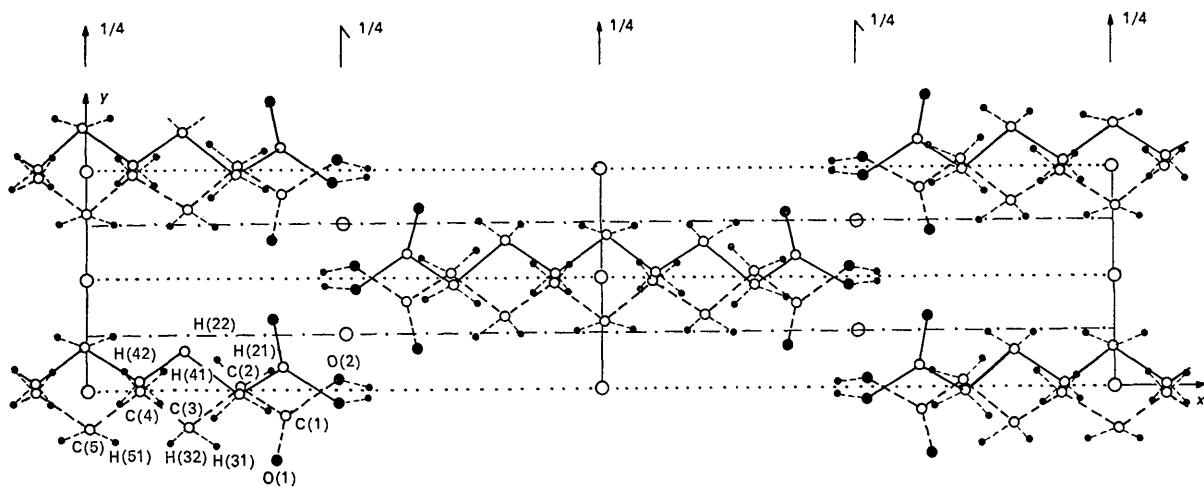
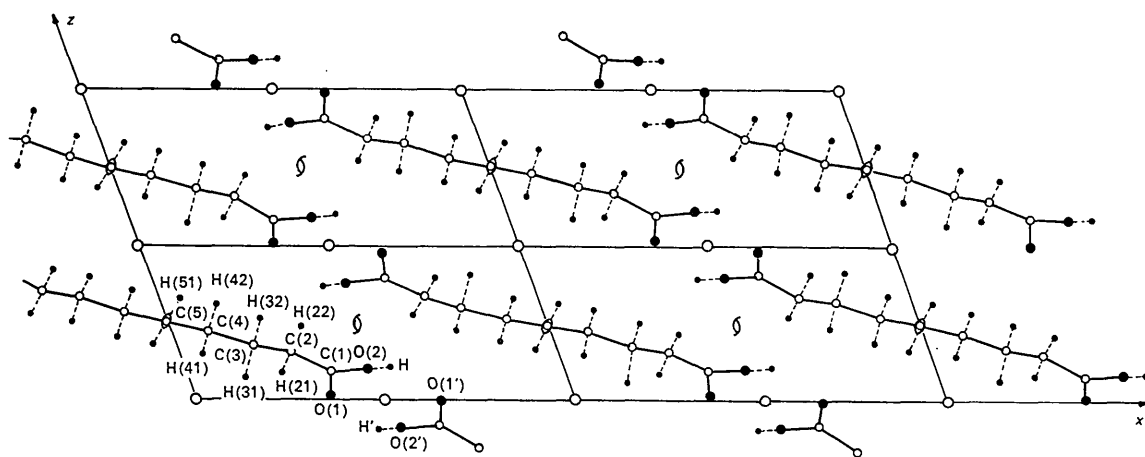


Fig. 3. Acide azelaïque  $\alpha$ : (a) Projection de la structure suivant l'axe  $Ox$ , (b) Projection de la structure suivant l'axe  $Oy$ .



(a)



(b)

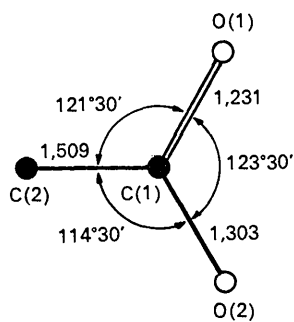
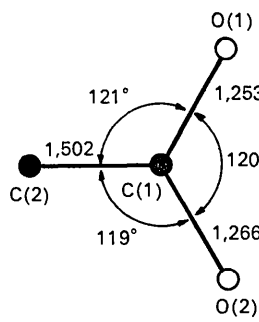
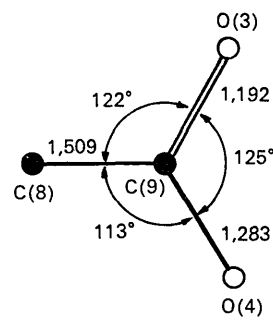
Fig. 4. Acide azélaïque  $\beta$ : (a) Projection de la structure suivant l'axe  $Oz$ . (b) Projection de la structure suivant l'axe  $Oy$ .Forme  $\beta$ Forme  $\alpha$ 

Fig. 5. Groupements carboxyliques des deux formes.

