

Structure Cristalline et Moléculaire de la *p,p'*-Dibromobenzalazine

PAR J. MARIGNAN, J. L. GALIGNÉ ET J. FALGUEIRETTES

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Place E. Bataillon, 34 Montpellier, France

(Reçu le 19 février 1971, revu le 29 mars 1971)

The crystal structure of *p,p'*-dibromobenzalazine has been determined because of the similarity of this molecule to anisaldazine which is a nematogenic compound. The crystals are monoclinic with unit cell dimensions $a=7.05$; $b=4.05$; $c=23.39$ Å; $\beta=92.15^\circ$. The space group is $P2_1/c$. The packing shows two groups of not quite parallel molecules. The cohesion between these groups is smaller than the cohesion between molecules of the same group whereas in anisaldazine there are many contacts between molecules in all directions. The disparity between the melting behaviour of the two compounds corresponds with the different packing.

Dans le cadre de l'étude des structures cristallines de produits donnant une phase nématique à la fusion, il nous a paru utile de déterminer la structure de la *p,p'*-dibromobenzalazine, bien que ce produit ne soit pas nématique. En effet, la molécule de *p,p'*-dibromobenzalazine est très semblable à celle d'un composé nématogène, l'anisaldazine, dont la structure a déjà été déterminée au laboratoire (Galigné, 1968). La synthèse de la *p,p'*-dibromobenzalazine a été effectuée dans le laboratoire de Monsieur le Professeur Jacquier (d'après le procédé de Ferguson & Goodwin, 1949).

Expérimentation

Des cristaux en forme de petites plaquettes sont obtenus assez facilement par évaporation d'une solution de $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$ dans du toluène. Ces cristaux sont monocliniques, allongés suivant **b**. Le cristal utilisé était limité par les formes $\{001\}$, $\{010\}$ et $\{100\}$. Il avait pour dimensions 0,28 mm de longueur et $0,025 \times 0,06$ mm de section.

La densité a été mesurée par flottation. Les paramètres ont été affinés par la méthode des moindres carrés, à partir de mesures effectuées sur diffractomètre à monocristaux.

Résultats cristallographiques préliminaires

$$\begin{array}{ll} a = 7,051 \pm 0,007 \text{ \AA} & V = 667,36 \text{ \AA}^3 \\ b = 4,051 \pm 0,004 & M = 366,068 \\ c = 23,39 \pm 0,02 & Z = 2 \\ \beta = 92,15^\circ \pm 0,1^\circ & d_m = 1,816 \pm 0,05 \end{array}$$

Groupe spatial $P2_1/c$ d'après les extinctions systématiques ($h0l$: $l=2n+1$, $0k0$: $k=2n+1$). La mesure des intensités a été faite à l'aide du diffractomètre semi-automatique à trois cercles Enraf-Nonius, par la méthode de balayage $\theta/2\theta$ et le comptage s'est effectué à temps constant.

La longueur d'onde utilisée était $\text{Cu } K\alpha$, les 1018 réflexions correspondant à $\theta < 68^\circ$ ont été explorées.

Aux valeurs des intensités ont été appliquées les corrections de Lorentz-polarisation, ainsi que d'absorption au moyen d'un programme écrit au laboratoire (Escande, 1970).

Le coefficient d'absorption linéaire pour la radiation $K\alpha$ du cuivre est $\mu_1 = 84,108 \text{ cm}^{-1}$.

Détermination et affinement de la structure

Le fait que l'on ait deux molécules par maille indique que le centre de symétrie de la molécule coïncide avec un centre de symétrie de la maille.

D'autre part, la faible valeur du paramètre *b* nous a conduit à penser que les molécules sont dans des plans pratiquement parallèles au plan xOz , aussi avons-nous commencé par l'étude de la projection $[010]$.

Projection suivant $[010]$

Une projection de la fonction de Patterson nous donne les coordonnées des atomes de Br et la direction de la molécule. La méthode de l'atome lourd permet d'obtenir les positions des atomes de C et N.

Cette hypothèse donne pour l'indice d'accord $R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ une valeur initiale de 0,38 qui est abaissée à 0,20 par plusieurs cycles d'affinement bidimensionnel.

Etude tridimensionnelle

La distance Br-Br intramoléculaire trouvée sur la projection nous indiquant l'inclinaison de la molécule, nous avons calculé une somme de Fourier en plaçant uniquement les atomes de brome.

Celle-ci fait apparaître les pics correspondant aux atomes de carbone et d'azote. L'indice d'accord initial correspondant à cette hypothèse était de 0,41. Après affinement sur les paramètres de position et d'agitation thermique isotrope des atomes de brome, carbone et azote, les atomes d'hydrogène ont été introduits dans leurs positions théoriques (en prenant $\text{C}-\text{H} = 1,07 \text{ \AA}$) et l'affinement a été poursuivi par l'utilisation des coefficients d'agitation thermique anisotrope pour les atomes autres que les hydrogènes. Les paramètres de

ces derniers n'ont pas été affinés, leurs coordonnées étant recalculées après chaque d'affinement.

L'indice d'accord final est de 0,095 pour les réflexions d'intensités non nulles.

Le Tableau 1 nous donne les valeurs des coordonnées atomiques ainsi que les écarts-types obtenus à partir des équations des moindres carrés.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^4$)

Les écarts-type donnés entre parenthèses portent sur le dernier chiffre.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Br(1)	8634 (2)	1168 (5)	1915 (1)
N(2)	916 (15)	4412 (36)	107 (5)
C(3)	1228 (18)	5253 (39)	628 (6)
C(4)	3078 (18)	4323 (38)	921 (5)
C(5)	3302 (20)	5059 (39)	1494 (6)
C(6)	4994 (20)	4113 (39)	1797 (6)
C(7)	6358 (20)	2539 (39)	1495 (6)
C(8)	6172 (20)	1727 (40)	923 (6)
C(9)	4490 (19)	2675 (40)	638 (6)
H(3)	-65	6630	818
H(5)	2037	6439	1716
H(6)	5349	4695	2288
H(8)	7463	296	699
H(9)	4214	2214	175

Les paramètres d'agitation thermique anisotrope apparaissent dans le Tableau 2. La liste des facteurs de structure observés et calculés est reprise dans le Tableau 3.

Description de la structure

Géométrie de la molécule

Les distances interatomiques et les angles de valence se retrouvent sur la Fig. 1.

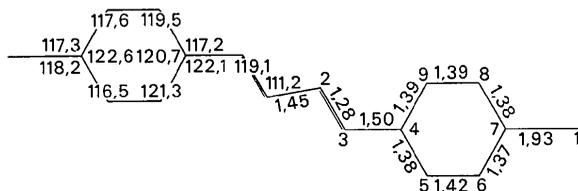


Fig. 1. Distances interatomiques et angles de valence.

Précision des résultats

Les écarts-types sur les positions atomiques ont été considérés comme ayant le même ordre de grandeur dans les trois directions *x, y, z* (Cruckshank & Robertson, 1953). Ils varient de 0,0018 Å pour les atomes de brome à 0,016 Å pour les atomes de carbone.

Les écarts-types sur les longueurs de liaison varient de 0,015 Å pour une liaison C-Br à 0,022 Å pour une liaison C-C.

Enfin, les écarts-types sur les angles de valence varient de 0,9 à 1°.

Planéité

Le Tableau 4 donne les équations des différents plans moyens ainsi que l'angle de ces plans entre eux.

On voit que la molécule est essentiellement constituée par trois plans, ceux des cycles et celui du groupement central :



L'angle entre le plan moyen du cycle et celui du groupement médian est de 4,36°, la distance entre les plans moyens des deux cycles est égale à 0,28 Å; nous observons donc une légère torsion de la molécule autour des liaisons C(4)-C(3) et C(4')-C(3').

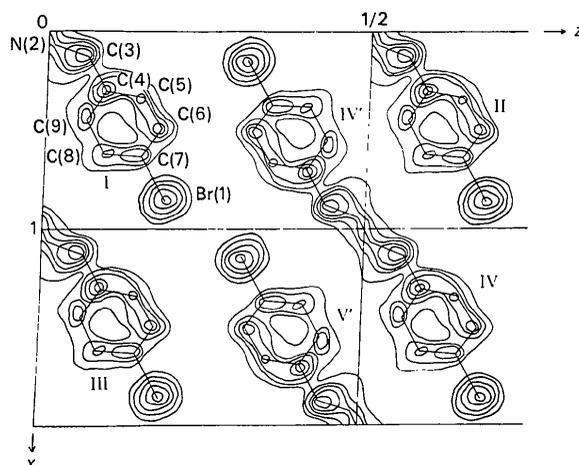


Fig. 2. Projection parallèle à O_y de la densité électronique.

Tableau 2. *Paramètres d'agitation thermique* ($\times 10^4$)

Le facteur de température est de la forme

$$\exp [-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Br(1)	170 (4)	735 (15)	22 (1)	32 (6)	-27 (1)	4 (2)
N(2)	153 (25)	779 (117)	15 (2)	42 (44)	-23 (6)	7 (14)
C(3)	110 (28)	587 (117)	17 (3)	3 (45)	-21 (7)	19 (15)
C(4)	148 (27)	553 (112)	13 (2)	-33 (44)	-9 (7)	-5 (13)
C(5)	103 (30)	518 (112)	16 (3)	-3 (47)	-15 (7)	-1 (14)
C(6)	188 (31)	608 (114)	12 (3)	9 (49)	-4 (7)	8 (14)
C(7)	215 (31)	425 (103)	16 (3)	-63 (46)	-5 (7)	20 (15)
C(8)	137 (30)	784 (121)	14 (3)	11 (47)	-8 (7)	-3 (14)
C(9)	167 (28)	553 (116)	14 (3)	43 (47)	-19 (7)	-5 (14)

$B = 3 \text{ \AA}^2$ pour les atomes d'hydrogène.

D'autre part, l'angle que fait le plan moyen du cycle avec xOy est de $76,67^\circ$, alors que celui que fait le plan moyen de $-C=N=N=C-$ avec xOy est de $72,57^\circ$.

Un examen détaillé des écarts des atomes à leurs plans (Tableau 5) permet de remarquer que l'atome de

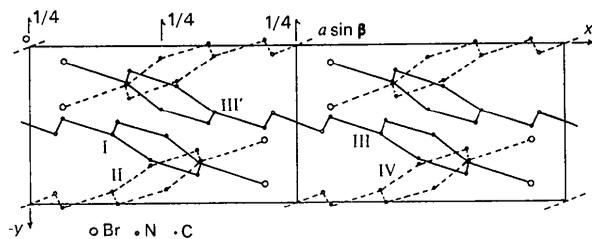


Fig. 3. Projection de la structure parallèlement à Oz .

carbone C(7), directement lié au brome s'écarte sensiblement du plan moyen du cycle et que l'atome de brome lui-même s'en écarte aussi, mais dans le sens contraire. L'angle de la liaison C-Br avec le plan défini par les atomes C(6), C(7), C(8) est de 3° . Les différentes déformations ont pour effet de raccourcir la distance Br-Br intramoléculaire.

Si nous considérons maintenant les longueurs de liaison, nous voyons que la distance N-N, égale à $1,45 \text{ \AA}$ est plus importante que pour l'ansaldazine ($1,41 \text{ \AA}$) et surtout que dans la benzalazine (Sinha, 1970) où elle est de $1,380 \text{ \AA}$. La valeur trouvée ici se rapproche de celle admise pour une simple liaison.

Pour la liaison Br-C aromatique, nous trouvons une longueur de $1,93 \text{ \AA}$, ce qui est assez important, la longueur habituelle étant de $1,86 \text{ \AA}$. (Tables of Interatomic

Tableau 3. Facteurs de structure observés et calculés

HKL	F _o	F _c	HKL	F _o	F _c												
0 0 2	43.56	-49.62	3 0 22	4.73	-5.42	1 1 13	54.75	-57.50	-2 1 11	34.80	-36.90	-4 1 4	33.97	32.00			
0 0 4	20.84	-28.00	3 0 24	10.70	10.50	1 1 14	23.33	22.50	2 1 12	21.42	22.68	-4 1 5	37.42	-30.02			
0 0 6	65.50	69.80	4 0 0	95.48	-91.00	1 1 15	19.81	20.40	-2 1 14	19.95	-20.90	4 1 5	46.43	-42.30			
0 0 8	109.88	-119.00	4 0 2	13.63	12.28	1 1 16	17.34	-16.00	2 1 12	13.39	-12.36	-4 1 0	25.50	-25.38			
0 0 10	60.02	71.14	-4 0 2	57.52	55.92	1 1 17	7.13	-5.24	2 1 13	9.24	10.20	4 1 0	20.80	17.80			
0 0 12	17.38	16.90	4 0 4	24.35	20.38	1 1 18	0.00	-5.98	-2 1 13	10.05	10.90	4 1 1	17.41	15.50			
0 0 14	0.71	-6.90	-4 0 4	14.49	-24.32	1 1 23	17.23	17.00	-2 1 14	11.18	-13.60	-4 1 7	31.87	31.68			
0 0 16	42.24	43.82	-4 0 6	23.10	-25.12	1 1 21	16.43	15.16	2 1 14	15.03	-17.80	4 1 8	5.89	-4.84			
0 0 18	37.82	-37.62	4 0 8	0.66	5.94	1 1 22	22.77	-21.44	2 1 15	38.65	-40.48	-4 1 8	4.07	8.00			
0 0 20	23.91	23.30	-4 0 8	33.67	33.14	1 1 23	11.53	-9.04	-2 1 15	17.43	18.70	-4 1 9	8.49	-8.90			
0 0 22	8.31	10.22	-4 0 10	32.89	-33.26	1 1 24	4.26	2.40	2 1 16	41.04	41.34	-4 1 10	0.00	-4.00			
0 0 24	24.67	-25.70	4 0 12	13.25	-14.18	1 1 25	8.54	7.64	2 1 17	29.00	29.76	-4 1 11	22.58	-21.00			
0 0 26	31.71	30.42	-4 0 12	25.53	22.14	1 1 29	12.10	65.04	-2 1 17	30.00	-23.18	-4 1 12	20.89	-19.34			
0 0 28	9.40	8.48	-4 0 16	8.71	-7.58	-1 1 1	9.27	-83.44	-2 1 18	7.79	-7.26	-4 1 13	23.50	22.76			
-1 0 2	67.79	-71.22	4 0 20	14.97	-12.42	1 1 1	103.79	90.32	2 1 19	0.00	2.52	4 1 14	15.39	-11.40			
-1 0 4	50.51	-55.90	-4 0 20	25.08	-20.90	-1 1 2	57.74	-61.00	-2 1 19	7.91	0.00	-4 1 14	14.25	13.70			
-1 0 6	146.29	164.62	4 0 22	13.99	-15.10	1 1 2	45.32	-40.70	2 1 20	0.00	-1.86	4 1 15	0.42	0.20			
-1 0 8	99.26	103.00	-4 0 22	44.77	-44.72	1 1 3	79.49	-73.72	2 1 20	0.00	0.00	-4 1 15	15.87	-10.00			
-1 0 8	59.67	-62.78	-4 0 24	11.01	9.72	-1 1 3	88.49	-94.56	-2 1 21	8.00	-5.88	-4 1 16	14.27	-9.32			
-1 0 8	15.03	-18.90	5 0 0	42.31	-41.20	-1 1 4	60.70	-60.66	2 1 21	16.00	8.30	-4 1 16	17.50	15.90			
-1 0 10	22.58	29.74	5 0 2	29.75	-20.10	1 1 4	47.81	46.28	2 1 22	0.00	1.00	-4 1 17	4.11	5.12			
-1 0 10	73.77	79.10	-5 0 2	47.52	43.78	-1 1 5	51.26	56.80	-2 1 22	0.00	-1.32	4 1 17	9.21	-4.78			
-1 0 12	69.74	-70.92	5 0 4	45.07	43.28	1 1 5	30.04	37.50	-2 1 23	5.89	-5.38	4 1 18	0.18	7.00			
-1 0 14	55.99	-57.08	-5 0 4	49.56	-46.22	1 1 6	49.56	-46.22	3 1 23	11.24	11.54	-7 1 1	7.42	7.42			
-1 0 14	29.49	30.32	-5 0 6	17.49	15.00	-1 1 6	53.65	61.18	-2 1 1	6.95	-6.82	-7 1 1	12.00	10.92			
-1 0 16	51.90	51.12	5 0 8	36.89	30.00	-4 1 1	53.73	-61.34	2 1 24	14.77	-13.56	-4 1 20	5.00	6.90			
-1 0 16	20.90	25.78	-5 0 8	9.24	10.16	1 1 7	19.02	20.44	-2 1 25	11.28	-10.24	4 1 22	16.02	13.00			
-1 0 18	16.63	-15.34	-5 0 10	31.03	-27.92	1 1 8	35.22	-30.62	-2 1 25	10.53	8.00	-4 1 23	0.00	-1.00			
-1 0 18	22.47	-20.88	-5 0 12	25.74	22.56	-1 1 8	37.48	-42.72	3 1 0	33.16	30.42	4 1 23	8.03	8.42			
-1 0 20	18.40	-19.48	-5 0 12	12.92	-13.30	1 1 9	63.66	-67.06	3 1 1	15.19	16.00	-4 1 24	9.89	1.52			
-1 0 20	33.47	30.88	-5 0 14	4.44	-3.78	-1 1 9	23.00	27.94	-3 1 1	40.76	-45.94	5 1 1	43.91	-43.22			
-1 0 22	17.23	13.40	5 0 18	7.65	-2.60	1 1 10	23.64	25.08	-3 1 2	49.93	-50.38	5 1 1	25.50	-25.30			
-1 0 22	14.08	-13.50	-5 0 18	8.53	7.70	-1 1 10	22.93	25.90	3 1 2	11.48	-0.24	-5 1 1	5.00	5.70			
-1 0 24	19.71	-18.46	5 0 20	18.09	10.22	1 1 11	39.17	42.62	3 1 3	34.10	47.30	-5 1 2	27.24	47.30			
-1 0 24	6.74	4.64	-5 0 20	11.55	-10.50	-1 1 11	7.99	9.44	-3 1 3	55.33	55.28	-5 1 2	9.22	9.18			
-1 0 26	18.40	-19.48	-5 0 22	9.71	9.20	-1 1 12	22.59	27.40	3 1 4	15.19	16.00	-5 1 3	15.38	15.38			
-2 0 2	90.12	78.78	0 0 0	19.00	22.26	1 1 12	42.37	-43.00	-3 1 5	31.08	-33.10	-5 1 3	0.00	2.38			
-2 0 2	34.92	-39.10	0 0 2	34.77	-33.54	-1 1 13	35.22	-37.94	3 1 5	40.49	-35.00	5 1 4	17.48	-18.12			
-2 0 4	107.70	-97.92	-0 0 2	15.21	-15.44	1 1 13	24.80	-28.08	3 1 0	05.50	59.54	-5 1 4	15.30	10.70			
-2 0 4	127.34	130.64	0 0 4	42.90	44.00	-1 1 14	29.23	-30.22	-3 1 0	30.87	-29.98	5 1 5	8.13	-2.48			
-2 0 4	79.50	72.62	-0 0 4	41.33	-52.56	4 1 14	15.63	14.60	3 1 7	50.29	46.84	-5 1 5	20.90	-20.00			
-2 0 6	62.19	-75.56	-0 0 6	10.91	9.20	1 1 15	4.49	-3.44	3 1 10	35.32	35.90	-5 1 6	15.13	11.38			
-2 0 6	22.00	-23.20	-0 0 6	37.22	33.20	-4 1 15	13.55	14.12	3 1 8	34.31	-29.34	-5 1 0	25.38	-24.90			
-2 0 8	13.14	16.24	0 0 8	17.65	-17.94	4 1 16	7.72	7.40	-3 1 8	11.01	-13.00	-5 1 7	2.46	-22.28			
-2 0 10	49.10	-50.72	-0 0 8	16.30	-15.70	-1 1 16	18.07	19.24	3 1 9	20.62	-21.08	-5 1 7	25.80	25.18			
-2 0 10	29.59	50.68	0 0 10	21.70	19.02	1 1 17	22.33	22.42	-3 1 9	16.52	18.12	-5 1 8	34.45	32.40			
-2 0 12	06.20	09.50	-0 0 12	18.04	18.48	-1 1 17	26.19	-23.12	3 1 10	0.00	2.26	-5 1 8	22.42	22.48			
-2 0 12	24.91	21.58	0 0 14	23.06	26.22	1 1 18	26.05	-26.02	-3 1 10	35.59	36.00	-5 1 9	10.89	-13.00			
-2 0 12	44.97	-45.80	0 0 16	4.55	-0.80	-1 1 18	13.10	-12.94	3 1 11	12.79	-10.72	-5 1 10	5.27	00.14			
-2 0 14	58.77	-60.92	-0 0 16	4.54	3.10	4 1 19	22.36	-32.44	-3 1 11	29.70	-30.32	-5 1 11	9.20	-14.20			
-2 0 14	47.45	47.52	0 0 18	22.87	-24.62	-1 1 19	0.00	2.60	-3 1 12	24.00	-25.14	-5 1 11	8.00	0.00			
-2 0 16	24.02	24.20	-0 0 18	0.00	-0.90	1 1 20	24.25	21.38	3 1 12	30.33	27.34	5 1 12	25.30	21.70			
-2 0 16	0.00	-0.60	-0 0 20	4.49	-3.50	-1 1 21	4.95	0.94	3 1 13	33.49	31.22	-5 1 12	7.10	-7.90			
-2 0 18	24.91	21.58	0 0 22	24.33	25.24	1 1 21	22.94	21.80	-3 1 13	16.94	10.22	5 1 13	17.62	20.14			
-2 0 18	5.22	2.04	7 0 2	31.34	-33.84	-1 1 22	8.53	8.52	-3 1 14	16.27	16.90	-5 1 13	10.24	9.00			
-2 0 20	46.13	-46.04	-7 0 2	0.00	-2.20	1 1 22	9.11	-5.40	3 1 14	46.94	-40.40	-5 1 14	0.05	6.48			
-2 0 20	16.50	14.52	7 0 4	12.81	13.10	1 1 23	6.42	6.62	3 1 15	0.00	-3.28	-5 1 15	11.10	10.34			
-2 0 22	21.89	20.28	-7 0 4	0.00	-2.02	-1 1 23	17.05	-15.72	3 1 15	28.58	-27.58	-5 1 15	12.53	-10.20			
-2 0 22	16.40	-13.40	7 0 6	26.87	-33.14	-1 1 24	12.59	-12.10	-3 1 16	46.40	-41.90	-5 1 16	20.28	-11.50			
-2 0 24	17.63	-16.84	8 0 0	8.74	7.32	1 1 25	5.22	-7.00	3 1 17	13.00	10.88	-5 1 17	7.57	-0.44			
-2 0 24	14.49	9.58	7 0 10	31.00	34.00	-1 1 25	0.00	5.70	-3 1 17	0.00	-2.04	-5 1 17	11.29	8.60			
3 0 0	72.45	-67.00	7 0 12	13.91	-18.16	2 1 1	53.53	49.72	3 1 17	36.86	37.16	-5 1 18	25.71	23.62			
3 0 2	116.87	93.42	7 0 14	3.53	-0.32	2 1 1	57.80	50.56	3 1 18	0.00	-2.48	-5 1 18	0.00	2.84			
3 0 4	16.31	16.30	-7 0 14	4.26	-1.80	-2 1 1	06.10	-61.92	-3 1 18	24.87	-23.64	5 1 19	25.01	24.30			
3 0 6	125.78	-135.58	8 0 0	11.69	14.48	-2 1 2	41.42	-39.36	3 1 19	46.32	45.38	-5 1 19	7.57	-5.72			
3 0 8	24.68	24.78	8 0 2	18.74	20.24	2 1 2	54.57	-47.30	-3 1 19	6.44	5.30	5 1 20	0.33	-15.84			
3 0 10	39.43	-32.92	8 0 4	0.00	-2.14	2 1 3	32.94	-29.80	5 1 20	0.00	-2.42	-5 1 20	0.00	-2.42			
3 0 12	46.34	-48.00	8 0 6	0.00	-9.72	-2 1 3	38.51	38.70	3 1 21	16.05	-14.58	5 1 21	5.57	-0.94			
3 0 14	75.96	68.24	8 0 8	6.75	23.90	2 1 4	8.88	7.66	-3 1 21	20.47	-10.50	-5 1 21	0.00	2.26			
3 0 16	93.32	91.70	-8 0 10	10.48	10.80	-2 1 4	24.95	24.56	3 1 22	21.16	17.98	-5 1 22	0.00	-1.00			
3 0 18	29.00	-35.84	-7 0 10	12.90	-13.48	-2 1 5	38.63	-32.68	3 1 23	23.84	-23.32	5 1 22	11.00	-11.00			
3 0 20	93.96	-23.30	1 1 2	93.55	103.40	-2 1 5	33.44	-26.44	-3 1 24	0.00	0.90	5 1 23	23.75	-24.32			
3 0 22	12.52	-															

Table 3 (suite)

HKL	F _o	F _c															
0 2 21	6.0	-3.10	-2 2 16	0.0	-1.50	-4 2 17	14.72	-14.42	7 2 9	15.34	20.14	-2 3 11	8.69	-10.46	4 3 15	15.37	12.56
0 2 22	4.96	3.56	-2 2 17	10.78	10.06	-4 2 18	0.0	-3.68	-7 2 9	11.29	-12.00	-2 3 11	8.05	8.52	-4 3 15	5.62	4.50
0 2 23	7.18	-4.86	-2 2 17	0.0	-3.32	-4 2 18	0.0	-2.64	-7 2 11	5.72	2.76	-2 3 12	4.25	-5.28	4 3 16	5.86	0.58
0 2 24	6.0	-1.56	-2 2 18	9.24	-12.00	-4 2 19	18.72	-14.00	0 3 1	17.26	-20.24	-2 3 12	5.36	-3.00	-4 3 16	7.42	-5.36
0 2 25	14.38	12.94	-2 2 18	12.55	13.10	-4 2 19	12.57	10.88	0 3 2	19.99	-20.44	-2 3 13	0.0	0.44	-4 3 17	0.0	-1.12
1 2 0	28.22	24.30	-2 2 19	13.52	-13.26	-4 2 20	0.0	1.34	0 3 3	23.05	22.70	-2 3 13	0.0	0.48	5 3 0	4.81	-13.40
1 2 1	23.08	-21.96	-2 2 19	14.03	-13.00	4 2 21	0.0	-4.30	0 3 4	35.03	36.50	-2 3 14	0.0	0.98	5 3 1	13.95	14.70
-1 2 1	90.37	80.72	-2 2 20	14.39	-15.34	-4 2 21	4.04	0.58	0 3 5	17.21	-18.80	-2 3 14	0.0	-3.70	-5 3 1	5.24	-11.62
1 2 2	4.84	-1.78	-2 2 20	4.37	0.96	-4 2 22	7.16	6.22	0 3 6	24.77	-20.42	-2 3 15	4.70	9.00	5 3 2	21.05	23.24
-1 2 2	41.90	37.12	-2 2 21	21.04	19.04	5 2 0	14.72	-16.84	0 3 7	10.93	11.64	-2 3 15	7.22	-4.56	-5 3 2	6.42	3.34
1 2 3	22.94	-22.42	-2 2 21	13.41	-11.00	5 2 1	5.52	-2.70	0 3 8	8.96	10.24	-2 3 16	14.52	13.50	5 3 3	11.86	-14.10
-1 2 3	66.78	-65.98	-2 2 22	0.0	-0.52	-5 2 1	17.77	-19.10	0 3 10	8.24	12.42	-2 3 16	0.0	4.12	-5 3 3	0.0	0.50
1 2 4	4.09	-3.10	-2 2 22	10.26	-12.46	-5 2 2	17.15	-15.22	0 3 11	13.07	-14.48	-2 3 17	14.37	-10.82	5 3 4	13.21	-12.64
-1 2 4	10.09	11.26	-2 2 23	13.83	-12.28	5 2 2	6.87	-4.10	0 3 12	34.78	-37.28	-2 3 17	6.85	5.26	-5 3 4	0.0	2.30
4 2 5	55.83	57.94	-2 2 24	0.0	0.38	5 2 3	22.28	21.56	0 3 13	9.28	10.36	-2 3 18	20.62	-18.44	-5 3 5	3.45	6.90
-1 2 5	21.52	25.86	-2 2 24	3.02	2.26	-5 2 3	42.54	39.30	0 3 14	8.52	12.44	-2 3 18	10.44	-9.96	5 3 5	7.98	6.04
1 2 6	6.18	9.02	3 2 0	12.01	-8.40	-5 2 4	4.49	-3.58	0 3 15	9.61	-9.80	-2 3 19	11.62	11.22	5 3 6	8.91	-6.84
-1 2 6	12.01	-14.16	3 2 1	02.27	57.78	5 2 5	37.39	-36.32	0 3 16	3.04	-3.08	-2 3 19	0.77	-7.24	-5 3 6	14.67	-12.90
-1 2 7	11.50	12.48	-3 2 1	25.64	-22.94	-5 2 5	21.13	-20.48	0 3 18	9.77	-7.02	-2 3 20	5.17	6.04	5 3 7	7.09	5.18
1 2 7	06.15	-70.02	3 2 2	3.79	2.00	5 2 6	0.0	-4.26	0 3 20	15.23	13.66	-2 3 20	5.44	6.22	-5 3 7	5.49	-5.76
-1 2 7	7.24	-6.06	3 2 2	6.78	8.10	5 2 7	33.71	33.30	0 3 21	9.51	-10.52	-2 3 20	15.05	-5.26	5 3 8	14.82	-5.22
-1 2 8	3.74	-0.06	3 2 3	50.86	-42.98	-5 2 7	0.0	4.22	1 3 0	22.91	18.76	-3 3 1	0.64	-0.34	-5 3 8	11.62	11.62
1 2 9	39.98	45.14	-3 2 3	3.50	-3.44	-5 2 8	3.44	-3.04	1 3 1	26.35	-21.34	-3 3 1	15.84	14.74	5 3 9	13.04	-10.94
-1 2 10	0.6	-1.30	3 2 4	8.23	-4.84	5 2 10	0.0	-2.70	-1 3 1	6.16	5.84	-3 3 2	7.39	8.10	-5 3 9	6.22	6.26
1 2 11	22.00	25.22	3 2 5	28.96	23.62	-5 2 10	3.0	2.20	1 3 2	33.43	-35.94	-3 3 2	25.84	-25.44	5 3 10	17.22	-21.94
1 2 12	13.19	11.76	-3 2 5	37.29	35.60	5 2 11	19.98	-20.46	-1 3 2	6.41	-4.48	-3 3 3	0.0	-4.48	-5 3 10	6.99	-7.50
-1 2 12	7.24	-6.06	3 2 6	3.79	-6.54	-5 2 12	33.71	33.30	1 3 3	31.66	-20.70	-3 3 3	11.66	-11.66	5 3 11	11.36	14.74
1 2 13	31.06	-31.62	-3 2 6	9.91	-7.18	5 2 12	22.53	-22.24	-1 3 3	3.87	-3.87	-3 3 4	45.46	-30.38	5 3 11	6.02	6.02
-1 2 13	24.44	-20.36	3 2 7	23.06	20.80	-5 2 12	0.31	4.78	1 3 4	23.19	21.76	-3 3 4	29.96	30.94	5 3 12	12.04	15.62
1 2 14	5.67	-3.32	3 2 7	34.36	-35.36	-5 2 13	26.03	22.60	-1 3 4	6.15	-9.16	-3 3 5	28.99	-22.12	-5 3 12	3.96	-3.36
-1 2 14	17.98	19.66	-3 2 8	9.62	10.34	-5 2 13	23.14	-21.78	1 3 5	16.87	-15.50	-3 3 5	12.35	12.54	-5 3 13	3.36	0.40
1 2 15	43.25	41.42	3 2 9	43.37	-40.72	5 2 14	0.0	-1.30	-1 3 5	26.25	-21.10	0 3 6	22.40	19.96	-5 3 13	7.70	-3.76
-1 2 15	8.18	-7.94	-3 2 9	30.26	33.88	-5 2 14	6.95	-4.62	1 3 6	3.81	-3.86	-3 3 6	12.97	-15.84	-5 3 14	5.26	4.02
1 2 16	0.50	-1.62	3 2 10	5.79	-6.54	5 2 15	15.08	-24.08	-1 3 6	23.42	25.32	-3 3 7	22.25	-17.14	0 3 7	14.35	-15.54
-1 2 16	12.41	11.72	3 2 11	48.18	-48.30	5 2 16	0.0	3.44	1 3 7	0.0	-0.12	-3 3 7	7.34	-5.12	0 3 8	7.02	-5.44
1 2 17	26.08	-25.20	-3 2 12	0.0	0.10	-5 2 16	4.94	-0.70	-1 3 7	17.59	18.32	-3 3 8	18.69	-16.54	-0 3 8	1.703	-8.00
-1 2 17	11.24	12.08	3 2 13	23.24	-20.04	5 2 17	13.33	13.60	1 3 8	28.58	-28.20	-3 3 8	17.72	-20.22	0 3 9	0.0	2.10
1 2 18	7.78	10.34	-3 2 13	13.84	-13.10	-5 2 17	0.0	-1.82	-1 3 8	19.08	-23.72	-3 3 9	12.04	12.38	-0 3 9	2.1255	14.50
-1 2 18	5.50	-5.20	3 2 14	4.38	-3.44	5 2 18	0.0	-3.20	1 3 9	21.53	23.94	-3 3 9	8.77	-12.44	0 3 10	0.0	-2.94
1 2 19	6.50	-1.62	-3 2 14	0.62	6.22	-5 2 18	4.0	2.74	-1 3 9	10.45	-11.42	-3 3 10	0.0	-1.30	0 3 11	12.31	13.36
-1 2 19	19.66	-18.26	3 2 15	0.0	-0.54	5 2 19	0.0	-2.92	-1 3 10	9.28	-10.66	-3 3 10	11.32	13.04	0 3 12	6.19	7.44
1 2 20	0.0	0.92	-3 2 15	19.47	19.44	5 2 20	0.0	4.49	1 3 10	12.77	18.12	-3 3 11	6.99	-6.44	0 3 13	7.02	-5.44
-1 2 20	0.0	2.78	3 2 16	9.11	-10.72	6 2 1	16.97	-17.82	1 3 11	15.66	-20.32	-3 3 11	10.66	11.74	0 3 14	6.74	-7.74
1 2 21	21.55	21.00	-3 2 16	4.05	-1.90	-0 2 1	5.72	-0.94	1 3 12	17.74	-17.20	-3 3 12	15.10	14.98	-0 3 15	0.0	1.90
-1 2 21	17.73	14.86	3 2 17	26.72	24.42	0 2 2	6.15	-7.70	-1 3 12	2.81	-1.62	-3 3 12	15.15	-15.48	0 3 16	13.77	-15.54
1 2 22	9.57	-6.70	3 2 18	0.0	1.22	0 2 3	31.76	31.66	1 3 13	5.72	8.12	-3 3 13	17.22	-17.32	0 3 17	0.0	-0.68
-1 2 22	4.6	1.00	-3 2 18	5.89	-0.04	0 2 4	15.39	14.54	-1 3 13	10.56	12.40	-3 3 14	19.29	-14.20	0 3 18	9.94	9.88
1 2 23	15.41	-12.78	3 2 19	20.98	-20.08	0 2 5	3.75	-1.14	-1 3 14	14.75	-15.16	-3 3 15	6.33	14.80	0 3 19	6.33	-7.90
-1 2 23	4.73	-0.76	-3 2 19	9.65	6.22	0 2 5	24.03	-26.04	1 3 15	0.0	-1.44	-3 3 16	15.51	14.48	0 3 20	10.03	44.00
1 2 25	11.51	11.46	3 2 20	5.05	-1.50	-0 2 5	21.52	-22.56	-1 3 15	17.99	-17.34	-3 3 17	0.0	-1.12	-0 3 20	6.11	6.96
-1 2 25	3.45	-7.32	3 2 21	20.54	17.50	-0 2 6	0.0	0.12	1 3 16	5.45	8.52	-3 3 18	7.43	-8.24	-0 3 21	4.99	5.92
2 2 0	10.38	-10.02	-3 2 21	0.50	3.74	0 2 6	0.0	1.96	-1 3 17	23.13	24.04	-3 3 19	3.81	3.52	0 3 22	12.55	-12.84
2 2 1	36.62	32.74	-3 2 22	0.0	0.80	0 2 7	0.0	2.22	1 3 17	13.44	-12.88	-3 3 19	5.91	-7.84	0 3 23	4.25	-1.68
-2 2 1	5.62	3.80	-3 2 23	5.67	-5.22	-0 2 7	11.53	15.52	-1 3 17	4.99	1.90	4 3 0	2.03	-1.720	0 3 24	16.80	17.90
2 2 2	13.63	-18.98	4 2 1	51.70	49.46	-0 2 8	0.0	-3.66	1 3 18	9.28	-10.66	4 3 1	21.07	20.72	0 3 25	0.0	3.46
-2 2 2	22.69	-19.86	-4 2 1	49.86	-46.88	0 2 9	9.72	11.62	-1 3 18	4.43	-6.82	4 3 2	7.75	-2.90	0 3 26	0.0	-5.28
2 2 3	72.86	-61.72	4 2 2	23.63	-21.16	-0 2 9	0.0	-0.12	1 3 19	12.75	9.36	-4 3 3	2.516	-7.02	0 3 27	0.0	0.40
-2 2 3	40.52	-39.98	-4 2 2	9.95	9.54	0 2 10	0.0	0.72	-1 3 19	3.58	-3.06	4 3 4	13.70	-12.44	1 4 0	19.16	-15.70
2 2 4	17.00	-15.32	4 2 3	4.99	-2.26	-0 2 10	0.0	-0.92	-1 3 20	0.0	-1.50	-4 3 4	3.149	-14.56	-1 4 1	7.55	7.10
-2 2 4	29.17	28.90	-4 2 3	28.26	26.98	0 2 11	28.19	-29.04	-1 3 21	5.97	-3.34	4 3 5	19.81	-19.02	1 4 2	4.47	-1.08
2 2 5	75.95	70.32	4 2 4	6.42	-7.78	-0 2 11	4.78	-5.56	2 3 0	39.02	34.14	-4 3 6	7.75	14.98	-1 4 3	23.56	21.16
-2 2 5	74.35	76.08	-4 2 5	20.91	-24.64	0 2 12	0.0	-9.12	2 3 1	15.44	-17.06	-4 3 7	13.23	12.26	1 4 4	3.03	-2.76
2 2 6	5.79	-6.98	4 2 6	6.71	-4.08	0 2 12	23.33	25.60	-2 3 1	23.48	24.14	-4 3 8	13.17	12.40	1 4 5	7.58	13.06
-2 2 6	25.85	24.24	-4 2 7	52.88	46.84	-0 2 13	9.37	8.54	2 3 2	23.70	-22.52	-4 3 9	0.0	16.40	2 4 0	6.26	6.26
2 2 7	3.58	-0.30	4 2 7	22.06	-21.56	0 2 14	0.0	-0.72	-2 3 2	30.11	-30.68	-4 3 10	16.81	-16.04	2 4 1	5.65	4.26
-2 2 7	32.07	-33.04	-4 2 8	5.39	2.70	-0 2 14	0.0	-0.76	2 3 3	11.36	11.90	-4 3 11	11.00	-8.70	-2 4 1	3.96	0.48
2 2 8	8.91	8.66	-4 2 8	9.37	7.28	0 2 15	8.05	-10.58									

moyens des cycles correspondant font un angle de $51,2^\circ$ entre eux. L'empilement, pour une série de molécules parallèles, est 'hexagonal', c'est-à-dire, que chaque molécule est entourée de six autres, la distance entre leurs axes variant de 4 à 5 Å.

Tableau 5. *Ecart au plan moyen du cycle benzénique*

Br(1)	-0,045 Å
N(2)	-0,136
C(3)	-0,045
C(4)	0,003
C(5)	0,001
C(6)	-0,008
C(7)	0,009
C(8)	-0,004
C(9)	-0,002

L'empilement de ces molécules parallèles est très compact puisque les distances entre les plans des cycles sont de 3,5 Å pour les molécules se déduisant par une translation $\pm \mathbf{b}$, et de 3,3 Å pour celles se déduisant par une translation $\pm \mathbf{a}$. Ces distances sont faibles et sont à comparer à celles rencontrées pour des molécules à noyaux condensés (Kitaigorodskii, 1961). Il faut cependant remarquer que les noyaux ne sont pas exactement superposés.

Les principales distances interatomiques intermoléculaires se retrouvent dans le Tableau 6. Nous voyons que les contacts entre deux ensembles de molécules non parallèles font essentiellement intervenir les atomes de brome qui sont distants de 3,86 Å. Cette valeur est très proche du diamètre de van der Waals du brome qui est de 3,90 Å.

Conclusion

La conformation moléculaire de la *p,p'*-dibromobenzalazine se rapproche notablement de celle de l'anisaldazine, mais le mode d'empilement n'est pas identique. Pour l'anisaldazine les molécules sont imbriquées de telle sorte qu'il existe de nombreux contacts entre groupes terminaux et médians, et la compacité de cet empilement ne présente pas de différences notables

selon les directions envisagées. Ici, par contre, on peut distinguer deux ensembles de molécules. A l'intérieur de chaque ensemble, les molécules sont parallèles et l'empilement est très compact, alors que les contacts entre les molécules non parallèles sont moins serrés et beaucoup moins nombreux.

Tableau 6. *Distances interatomiques intermoléculaires faisant intervenir Br(1,I)*

Pour la numérotation des atomes et des molécules voir Fig. 2. La molécule VII se déduit de la molécule I par une translation $+\mathbf{b}$.

Br(1-I)-Br(1, VII)	4,05 Å
Br(1-I)-Br(1, V')	3,86
Br(1-I)-Br(1, IV')	6,24
Br(1-I)-N(2, III)	4,77
Br(1-I)-N(2, III')	5,26
Br(1-I)-N(2, VI')	5,077

Nous constatons donc que les modes d'empilement dans le cristal sont différents suivant que l'on a affaire à un cristal donnant une phase nématique à la fusion ou à un cristal donnant un liquide isotrope. L'environnement d'une molécule doit rester semblable au moment même de la fusion d'où l'obtention de molécules sensiblement parallèles pour l'anisaldazine et d'un désordre à grande distance pour la *p,p'*-dibromobenzalazine.

Références

- CRUICKSHANK, D. W. J. & ROBERTSON, J. H. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 698.
 ESCANDE, J. (1970). Thèse de 3ème cycle, Montpellier.
 FERGUSON, L. N. & GOODWIN, T. C. (1949). *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 633.
 GALIGNÉ, J. L. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1523.
Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions (1958). Edited by L. E. SUTTON. London: The Chemical Society.
 KITAIGORODSKII, A. I. (1961). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.
 SINHA, U. C. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 889.