

## Etude Structurale de Fluoramines Aromatiques. II. Structure Cristalline et Moléculaire du (*N,N*-Difluoroamino) Trinitro-2,4,6 Benzène, $C_6H_2O_6N_4F_2$

PAR PATRICK BATAIL ET DANIEL GRANDJEAN

Laboratoire de Cristalchimie, Equipe de Recherche Associée au CNRS, U.E.R. Structure et Propriétés de la Matière, Faculté des Sciences, Rennes, 35031 Rennes Cedex, France

ET FRANCOIS DUDRAGNE ET CHRISTIAN MICHAUD

C.E.A., Etablissement T, B.P. n° 7, 93 Sevran, France

(Reçu le 16 décembre 1974, accepté le 14 janvier 1975)

The crystal and molecular structure of (*N,N*-difluoroamino)-2,4,6-trinitrobenzene has been determined by a single-crystal X-ray study. The compound crystallizes in space group  $P2_1/c$  with four molecules in a unit cell of dimensions  $a=8.215$  (6),  $b=8.232$  (2),  $c=13.887$  (6) Å;  $\beta=100.85$  (3)°. The intensities of the reflexions were measured on a Nonius CAD-4 automatic diffractometer. The structure has been refined to  $R$  and  $R'$  values of 0.052 and 0.047 respectively for 1055 independent reflexions. The nitrogen atom of the amine group has a pseudo-tetrahedral coordination and the two N-F distances are equal. The molecular packing in the unit cell shows in particular two short intermolecular distances  $N \cdots N$  and  $O \cdots F$  of 3.06 and 3.02 Å respectively.

### Introduction

Dans le premier article de la série (Batail, Grandjean, Dudragne & Michaud, 1974) nous avons décrit la structure de  $C_{10}H_{11}O_6N_4F$  dont l'atome d'azote du groupement amine est porteur d'un atome de fluor et d'un groupement tertio-butyle. Le but de l'étude structurale du (*N,N*-difluoroamino) trinitro-2,4,6 benzène est de préciser la configuration de l'atome d'azote porteur de deux atomes de fluor et d'apprécier, par comparaison aux résultats de l'étude précédente, les conséquences d'une substitution sur cet atome aux niveaux de la géométrie moléculaire et de l'empilement dans le solide cristallin.

Les synthèses des composés étudiés ont été décrites par ailleurs (Michaud, Dudragne, Bonjean & Leroy, 1971).

### Convention

Les dérivés étudiés, du type  $\begin{matrix} R \\ > \\ R' \end{matrix} NF$  où  $R$  est un cycle benzénique di- ou trinitré,  $R'$  étant soit un fluor soit un radical organique, seront symbolisés par trois lettres XFY d'après la convention suivante:

X sera D ou T selon que le cycle benzénique est di- ou trinitré;

Y est l'initiale du radical organique lié à l'atome d'azote du groupement amine.

Ainsi, le (*N*-fluoro, *N*-tertio-butyle)-1 amino trinitro-2,4,6 benzène décrit dans la première partie, sera symbolisé par TFT et le (*N,N*-difluoroamino) trinitro-2,4,6 benzène étudié ici sera symbolisé par TFF.

### Partie expérimentale

Les cristaux, obtenus par recristallisation dans l'acétonitrile, se présentent sous la forme de plaquettes carrées de couleur jaune, stables à l'air. Les paramètres cristallins déterminés sur chambre de Weissenberg et de Buerger ont été affinés selon une méthode de moindres carrés à partir du diffractogramme X de poudre.

### Données radiocristallographiques

$C_6H_2O_6N_4F_2$ ,  $M=264,103$ . Système monoclinique:  $a=8,215$  (6),  $b=8,232$  (2),  $c=13,887$  (6) Å;  $\beta=100,85$  (3)°;  $V=922,3$  Å<sup>3</sup>;  $d_m=1,91 \pm 0,03$ ,  $d_c=1,90$ ;  $Z=4$ . Groupe spatial:  $P2_1/c$ .

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique Nonius CAD 4 avec les paramètres suivants: dimensions du cristal:  $0,30 \times 0,30 \times 0,04$  mm; longueur d'onde:  $\lambda(\text{Mo } K\alpha)=0,71069$  Å, monochromateur au graphite; balayage  $\omega/2\theta$ ; angle de balayage  $100 + 50 \text{ tg } \theta$  (en  $\frac{1}{100}$  de degré); ouverture du compteur à scintillations:  $3,20 + 0,40 \text{ tg } \theta$  (en mm).

L'exploitation de l'espace réciproque pour les valeurs de  $\theta$  comprises entre 1° et 35° a permis l'enregistrement de 5104 plans non nuls. Le traitement des intensités a été décrit dans un précédent mémoire (Bars, Guillevic & Grandjean, 1973). Après moyenne des intensités et rejet des plans tels que  $i/\sigma(i) > 2$ , 1055 réflexions indépendantes ont été conservées. Le coefficient linéaire d'absorption à la longueur d'onde de l'enregistrement étant de  $2,07 \text{ cm}^{-1}$ , aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

Tableau 1. Paramètres atomiques ( $\times 10^5$ )

Lés écarts types sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température anisotropes sont de la forme  $\exp [-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$ .

	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
C(1)	17735 (41)	33049 (40)	17784 (28)	770 (56)	735 (53)	318 (28)	4 (43)	44 (29)	79 (29)
C(2)	22393 (42)	16793 (39)	19645 (29)	843 (60)	649 (52)	389 (29)	-97 (46)	123 (33)	-71 (30)
C(3)	33049 (40)	12104 (40)	28075 (28)	819 (60)	673 (52)	356 (29)	23 (45)	22 (33)	22 (28)
C(4)	38694 (40)	23850 (39)	34895 (27)	731 (57)	742 (56)	318 (29)	5 (45)	9 (31)	51 (28)
C(5)	34458 (43)	40088 (41)	33729 (28)	979 (62)	775 (55)	318 (29)	-90 (46)	85 (32)	-36 (28)
C(6)	24063 (42)	44305 (40)	24991 (28)	858 (58)	508 (49)	402 (29)	-6 (44)	175 (32)	50 (28)
N(1)	8088 (38)	39345 (37)	8633 (24)	1167 (59)	1092 (51)	361 (17)	-22 (46)	32 (30)	22 (28)
N(2)	15723 (42)	3561 (35)	12658 (24)	1372 (63)	697 (47)	341 (25)	-30 (47)	7 (30)	-9 (26)
N(3)	50431 (38)	19111 (38)	43876 (27)	1001 (55)	949 (52)	362 (27)	-122 (43)	28 (28)	61 (28)
N(4)	20112 (42)	61905 (36)	23576 (25)	1454 (64)	673 (48)	396 (25)	218 (46)	236 (30)	48 (25)
O(1)	864 (34)	1278 (33)	11162 (21)	1080 (50)	1418 (51)	599 (22)	-353 (40)	-32 (25)	-153 (25)
O(2)	25912 (35)	-4210 (34)	9195 (22)	1648 (56)	1235 (50)	601 (25)	169 (44)	142 (28)	-306 (26)
O(3)	59120 (32)	7169 (34)	43249 (21)	1332 (52)	1321 (48)	547 (22)	482 (43)	33 (26)	167 (26)
O(4)	50713 (37)	27262 (35)	51217 (24)	2125 (63)	1341 (51)	371 (22)	-40 (45)	-85 (29)	-84 (27)
O(5)	31290 (36)	71383 (32)	26772 (23)	1906 (61)	672 (40)	666 (24)	-248 (41)	98 (29)	-77 (24)
O(6)	6004 (35)	65498 (32)	19543 (22)	1557 (56)	1213 (48)	582 (24)	681 (42)	111 (28)	173 (25)
F(1)	-8380 (27)	35258 (31)	8991 (20)	1020 (42)	2091 (52)	803 (22)	-108 (37)	-168 (22)	309 (26)
F(2)	11572 (33)	29087 (29)	1327 (18)	2566 (58)	1356 (41)	333 (18)	164 (40)	-15 (23)	-50 (21)

Paramètres atomiques ( $\times 10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène

	x	y	z	B ( $\text{\AA}^2$ )
H(1)	3652 (51)	71 (53)	2972 (30)	3,00
H(2)	3889 (50)	4785 (49)	3877 (30)	3,00

### Détermination et affinement de la structure

La structure a été résolue à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Les positions de tous les atomes de la molécule constituant l'unité asymétrique (sauf les hydrogènes), ont été déterminées à partir de la 'E map' calculée dans l'hypothèse la plus probable.

L'indice *R* obtenu par un calcul de facteurs de structure à partir de cette hypothèse est de 0,26.

Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide d'un programme dérivé du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966) dans les conditions décrites dans un mémoire précédent (Batail *et al.*, 1974).

L'affinement des paramètres de positions atomiques et des facteurs de température isotropes puis anisotropes des atomes de la molécule conduit à un indice *R* de 0,064.

A ce stade, une synthèse de Fourier-différence présente des pics faiblement positifs ( $0,7 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ) attribués aux atomes d'hydrogène. Les positions de ces atomes ont été introduites, affectées d'un facteur de température isotrope maintenu constant dans la suite de l'affinement.

La valeur finale de l'indice *R* est de 0,052. La valeur de l'indice pondéré  $R' [\sum \omega(|F_o| - K|F_c|)^2 / \sum \omega|F_o|^2]$  est de 0,047.\*

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agita-

tion thermique sont rassemblés dans le Tableau 1, avec les valeurs des écarts types entre parenthèses. La numérotation des atomes correspond à celle de la Fig. 1, projection des atomes de la molécule sur le plan du cycle benzénique, réalisée par le programme *ORTEP* (Johnson, 1965). Cette figure représente les ellipsoïdes d'agitation thermique qui contiennent 50 % de la densité de probabilité.

### Description de la molécule

Le Tableau 2 rassemble les distances interatomiques et les angles de liaison caractéristiques.

Le Tableau 3 réunit les équations des plans moyens relatifs au cycle benzénique et aux groupements

Tableau 2. Distances interatomiques et angles de liaison caractéristiques de la molécule

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

(a) Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ )

C(1)-C(6)	1,391 (4)	N(1)-F(1)	1,404 (3)
C(6)-C(5)	1,390 (4)	N(1)-F(2)	1,391 (4)
C(5)-C(4)	1,383 (4)	N(4)-O(6)	1,255 (4)
C(4)-C(3)	1,372 (4)	N(4)-O(5)	1,223 (4)
C(3)-C(2)	1,379 (4)	N(3)-O(4)	1,217 (4)
C(2)-C(1)	1,402 (4)	N(3)-O(3)	1,228 (4)
C(1)-N(1)	1,461 (4)	N(2)-O(1)	1,214 (4)
C(6)-N(4)	1,489 (4)	N(2)-O(2)	1,222 (4)
C(4)-N(3)	1,478 (4)	C(5)-H(2)	0,967 (39)
C(2)-N(2)	1,493 (4)	C(3)-H(1)	0,994 (42)
F(1)···N(2)	3,209 (3)	F(2)···O(1)	2,887 (3)
F(1)···O(6)	3,015 (3)	F(2)···O(2)	3,100 (3)
F(1)···O(1)	2,899 (3)	F(1)···F(2)	2,177 (3)
F(2)···N(2)	2,609 (3)		

\* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30870: 4 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2 (suite)

(b) Angles de liaison (°)			
C(2)-C(1)-C(6)	116,79 (0,34)	C(1)-N(1)-F(2)	105,49 (0,23)
C(1)-C(6)-C(5)	123,17 (0,35)	F(1)-N(1)-F(2)	102,28 (0,25)
C(6)-C(5)-C(4)	116,31 (0,36)	C(6)-N(4)-O(6)	117,33 (0,31)
C(5)-C(4)-C(3)	123,73 (0,31)	C(6)-N(4)-O(5)	116,25 (0,34)
C(4)-C(3)-C(2)	117,86 (0,29)	O(6)-N(4)-O(5)	126,40 (0,22)
C(3)-C(2)-C(1)	122,10 (0,35)	C(4)-N(3)-O(4)	117,91 (0,28)
C(2)-C(1)-N(1)	125,70 (0,19)	C(4)-N(3)-O(3)	116,56 (0,34)
C(6)-C(1)-N(1)	117,27 (0,31)	O(4)-N(3)-O(3)	125,53 (0,19)
C(1)-C(6)-N(4)	120,67 (0,26)	C(2)-N(2)-O(1)	117,29 (0,31)
C(5)-C(6)-N(4)	116,15 (0,34)	C(2)-N(2)-O(2)	116,29 (0,34)
C(5)-C(4)-N(3)	117,62 (0,29)	O(1)-N(2)-O(2)	126,39 (0,22)
C(3)-C(4)-N(3)	118,61 (0,22)	C(6)-C(5)-H(2)	123,43 (1,72)
C(3)-C(2)-N(2)	116,41 (0,34)	C(4)-C(5)-H(2)	120,24 (1,70)
C(1)-C(2)-N(2)	121,48 (0,31)	C(4)-C(3)-H(1)	117,37 (1,79)
C(1)-N(1)-F(1)	104,65 (0,28)	C(2)-C(3)-H(1)	124,58 (1,77)

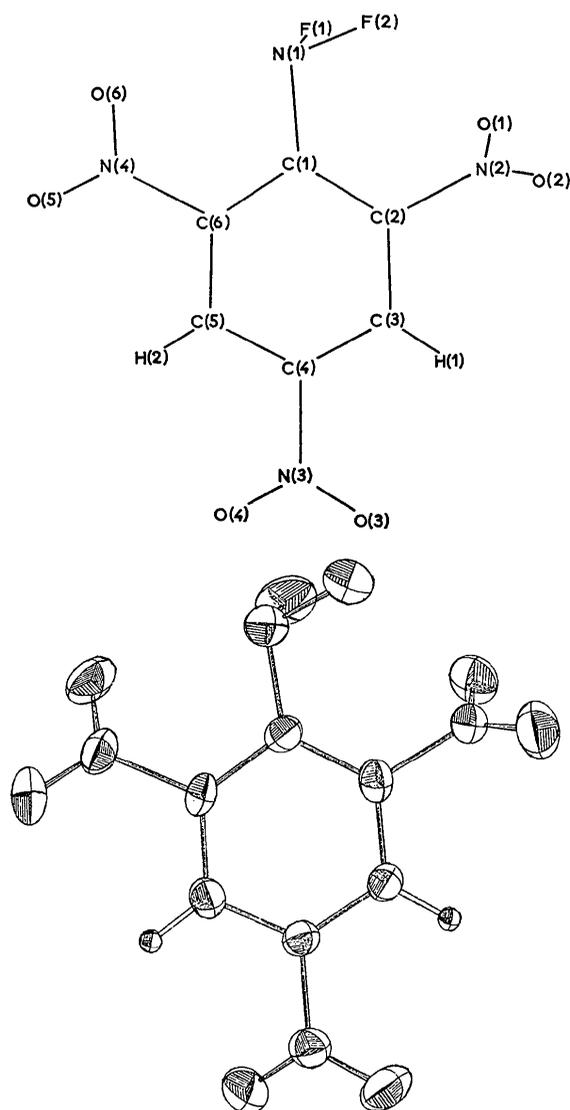


Fig. 1. Projection des atomes de la molécule sur le plan du cycle benzénique et ellipsoïdes d'agitation thermique (dessin ORTEP).

Tableau 3. Plans moyens

Equations du plan:  $AX+BY+CZ+D=0$ , où  $X, Y, Z$  sont les coordonnées en Å relatives aux orthogonaux  $a, c^* \wedge a, c^*$

Angle avec le plan du cycle benzénique

Plan	Equation
I	$0,8871X + 0,1502Y - 0,4364Z - 0,2265 = 0$
II	$0,0404X + 0,6433Y - 0,7646Z + 1,1024 = 0$
III	$0,7626X + 0,5895Y - 0,2664Z - 1,6176 = 0$
IV	$0,4664X - 0,0180Y - 0,8844Z + 2,4605 = 0$

Distance des atomes au plan (Å)

Atome	I	II	III	IV
C(1)	0,003*			
C(2)	-0,012*	-0,003*		
C(3)	0,009*			
C(4)	0,001*		0,000*	
C(5)	-0,010*			
C(6)	0,007*			-0,002*
N(1)	0,14			
N(2)	-0,084	0,010*		
N(3)	0,055		-0,001*	
N(4)	0,054			0,008*
F(1)	-1,145			
F(2)	0,867			
O(1)		-0,003*		
O(2)		-0,003*		
O(3)			0,000*	
O(4)			0,000*	
O(5)				-0,002*
O(6)				0,002*
H(1)	-0,015			
H(2)	-0,008			

C-NO<sub>2</sub>, les écarts des atomes à ces différents plans, ainsi que les angles dièdres des plans C-NO<sub>2</sub> et du cycle benzénique.

#### Le cycle benzénique

La faible valeur de 0,01 Å de l'écart le plus important au plan moyen permet de considérer le cycle benzénique plan.

A la différence de ce qui a été observé dans l'étude du dérivé TFT, les longueurs de liaison C-C, égales à leur valeur moyenne de 1,386 (4) Å ne peuvent être différenciées.



*Empilement intermoléculaire*

L'assemblage des molécules représenté Fig. 2, vue en perspective de l'empilement intermoléculaire, se fait dans des plans sensiblement parallèles à l'axe cristallographique *b*.

A l'intérieur d'un plan, les molécules se groupent deux à deux par l'intermédiaire de liaisons intermoléculaires entre les atomes du groupement amine d'une molécule d'une part et les atomes d'oxygène des groupements nitro en *ortho* d'une autre molécule d'autre part. Ces ensembles de deux molécules sont, dans un même plan, reliés par des liaisons entre les groupements nitro en *para*, et les hydrogènes du cycle benzénique, la cohésion entre les différents plans étant réalisée par des liaisons de van der Waals normales entre des atomes de fluor, d'oxygène et d'azote.

Le Tableau 5 compare les distances intermoléculaires les plus courtes observées, pour chaque type de contact, entre les deux structures d'amines fluorées déterminées.

Les distances intermoléculaires les plus courtes du type O...H, O...O, N...O et C...O sont comparables aux distances les plus courtes du même type observées dans l'étude précédente. Cependant, ce tableau comparatif met en évidence dans l'empilement intermoléculaire du dérivé TFF, un contact entre deux

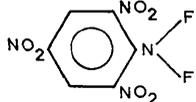
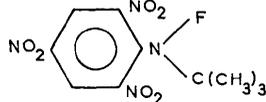
Tableau 4. Distances intermoléculaires (Å) inférieures à 3,5 Å relatives à la molécule I (x, y, z)

O(5)···H(1 <sup>xiii</sup> )	2,47	O(5)···O(3 <sup>vi</sup> )	3,25
O(3)···O(3 <sup>xii</sup> )	2,86	F(1)···F(2 <sup>ii</sup> )	3,25
N(3)···O(3 <sup>xii</sup> )	3,00	O(1)···O(2 <sup>x</sup> )	3,25
C(2)···O(6 <sup>vii</sup> )	3,00	O(4)···F(2 <sup>v</sup> )	3,26
N(3)···O(2 <sup>vi</sup> )	3,02	O(1)···H(2 <sup>viii</sup> )	3,28
O(6)···F(2 <sup>ii</sup> )	3,02	C(6)···O(3 <sup>vi</sup> )	3,28
O(4)···O(2 <sup>vi</sup> )	3,02	F(1)···H(1 <sup>viii</sup> )	3,28
N(1)···N(1 <sup>ii</sup> )	3,06	C(3)···O(6 <sup>vii</sup> )	3,30
O(6)···O(1 <sup>viii</sup> )	3,07	C(1)···O(3 <sup>vi</sup> )	3,32
O(4)···O(3 <sup>xii</sup> )	3,08	O(3)···F(2 <sup>ix</sup> )	3,32
O(1)···O(1 <sup>x</sup> )	3,08	H(2)···H(2 <sup>iii</sup> )	3,32
N(4)···O(1 <sup>viii</sup> )	3,10	O(4)···O(2 <sup>v</sup> )	3,34
O(1)···F(2 <sup>x</sup> )	3,10	N(2)···O(1 <sup>x</sup> )	3,36
C(6)···O(1 <sup>viii</sup> )	3,12	C(3)···O(5 <sup>xiii</sup> )	3,36
N(1)···O(3 <sup>vi</sup> )	3,12	O(6)···F(1 <sup>viii</sup> )	3,37
O(5)···O(2 <sup>xiii</sup> )	3,13	N(4)···F(1 <sup>viii</sup> )	3,37
O(5)···O(4 <sup>iii</sup> )	3,14	C(4)···O(2 <sup>vi</sup> )	3,39
N(4)···O(3 <sup>vi</sup> )	3,17	N(2)···O(5 <sup>xiii</sup> )	3,40
O(6)···O(1 <sup>xiii</sup> )	3,17	C(5)···H(1 <sup>vi</sup> )	3,41
O(3)···F(1 <sup>xi</sup> )	3,18	O(5)···H(1 <sup>vi</sup> )	3,41
O(5)···F(1 <sup>viii</sup> )	3,19	O(6)···O(2 <sup>xiii</sup> )	3,44
C(4)···O(5 <sup>ix</sup> )	3,20	N(2)···O(6 <sup>vii</sup> )	3,45
C(2)···O(6 <sup>vii</sup> )	3,21	O(3)···O(2 <sup>vi</sup> )	3,45
C(3)···O(5 <sup>ix</sup> )	3,22	C(6)···H(1 <sup>vi</sup> )	3,46
N(1)···F(1 <sup>ii</sup> )	3,22	N(3)···O(5 <sup>ix</sup> )	3,48
N(1)···F(2 <sup>ii</sup> )	3,23	O(4)···F(1 <sup>xi</sup> )	3,49
C(5)···O(1 <sup>viii</sup> )	3,25	C(4)···F(2 <sup>v</sup> )	3,49
C(5)···O(2 <sup>vi</sup> )	3,25		

Les chiffres romains sont relatifs aux molécules équivalentes suivantes:

I	x, y, z	VIII	$\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
II	$\bar{x}, \bar{y} + 1, \bar{z}$	IX	$\bar{x} + 1, y - \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
III	$\bar{x} + 1, \bar{y} + 1, \bar{z} + 1$	X	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
IV	$x + 1, y + 1, z + 1$	XI	$x + 1, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$
V	$x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	XII	$\bar{x} + 1, \bar{y}, \bar{z} + 1$
VI	$\bar{x} + 1, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	XIII	$x, y - 1, z$
VII	$\bar{x}, y - \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$		

Tableau 5. Comparaison des distances intermoléculaires les plus courtes observées entre les deux structures déterminées

		
O···H	2,47	2,48
O···O	2,86	2,90
N···O	3,00	2,92
N···N	3,06	—
N···H	—	3,14
C···O	3,00	3,19
C···H	3,41	3,18
F···O	3,02	3,24
F···H	3,28	—
F···F	3,25	—
F···N	3,22	—
F···C	3,49	3,18

atomes d'azote de longueur 3,06 Å (Fig. 2), égale à la somme des rayons de van der Waals de deux atomes d'azote (Choi & Bulusu, 1974).

D'autre part, à la différence du dérivé TFT, chaque type d'atome d'une même molécule présente des contacts intermoléculaires avec des atomes de fluor de molécules différentes. On observe en particulier (Tableau 4), parmi les quatorze contacts avec un atome de fluor, huit distances du type O...F entre cinq atomes d'oxygène différents d'une même molécule et des atomes de fluor de molécules différentes. Parmi celles-ci, la distance oxygène-fluor de 3,02 Å (Fig. 2) est comparable aux distances intramoléculaires F(1)···O(1) et F(1)···O(6), et apparaît remarquablement courte si elle ne peut être considérée comme une forte liaison de van der Waals.

**Discussion de la structure**

Dans l'étude du premier dérivé de la série, nous avons amorcé une comparaison entre les amines nitroaromatiques fluorées et les amines nitroaromatiques pour lesquelles ont été mis en évidence des phénomènes de résonance entre le groupement amine et le cycle aromatique. Les résultats obtenus pour le dérivé TFF font état de différences importantes.

La longueur de la liaison C(cycle)-NF<sub>2</sub> est supérieure à toutes les longueurs de liaison C(cycle)-NH<sub>2</sub> déterminées à ce jour (Holden, Dickinson & Bock, 1972). Le cycle aromatique et les groupes NO<sub>2</sub> apparaissent très peu déformés et les longueurs de liaisons C-C sont homogènes contrairement aux résultats observés pour les amines nitroaromatiques et pour le dérivé TFT.

Cependant, la configuration pseudo-tétraédrique identique de l'azote du groupement amine dans les deux dérivés fluorés paraît, à ce stade de notre étude, être une des caractéristiques des amines fluorées. L'orientation du doublet libre de l'azote d'azote, défavorable au phénomène de résonance avec le cycle aromatique, laisse prévoir des phénomènes électro-

ques différents de ceux observés pour les amines nitro-aromatiques hydrogénées.

En conséquence, les différences observées entre les deux dérivés, au niveau des longueurs des liaisons relatives à l'atome d'azote du groupement amine d'une part, des déformations du cycle aromatique (en particulier l'angle C(6)-C(1)-C(2) dans le dérivé TFT) d'autre part, sembleraient dues pour une grande part aux contraintes engendrées par la substitution d'un atome de fluor par un groupement de fort encombrement stérique.

Il faut toutefois remarquer que, au contraire du dérivé TFT, il existe dans le composé étudié ici des interactions intermoléculaires non négligeables. Par conséquent, l'empilement dans le solide cristallin pourrait être un des facteurs important des différences observées. D'autres structures en cours donneront, en particulier, des indications de l'influence sur le groupement amine de substitutions sur le cycle aromatique.

*Acta Cryst.* (1975). B31, 1372

## Medium Ring Compounds. XXVIII. 1,5-Diaza-6,10-cyclodecadione

BY T. SRIKRISHNAN\* AND J. D. DUNITZ

*Organic Chemistry Laboratory, Swiss Federal Institute of Technology, 8006 Zürich, Switzerland*

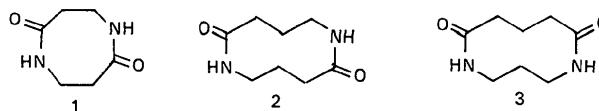
(Received 11 January 1975; accepted 13 January 1975)

Crystals of the title compound are monoclinic,  $a=6.902$ ,  $b=5.017$ ,  $c=12.368$  Å,  $\beta=99.28^\circ$ , space group  $Pn$ ,  $Z=2$ . Analysis of X-ray data in terms of an ordered crystal structure gave an  $R$  of 0.084. This could be reduced to 0.030 by introducing additional parameters to account for disorder. The ten-membered ring skeleton adopts an approximately centrosymmetric crown conformation and does not show the mirror symmetry that would be more in line with the structural formula. The two amide groups are thus structurally non-equivalent; they are both *transoid* and non-planar.

### Introduction

In parallel with our studies of the conformations of medium-ring lactams (Winkler & Dunitz, 1971, 1975; Dunitz & Winkler, 1975) we have been interested in medium-ring compounds containing two amide groups. A previous publication (White & Dunitz, 1972) described the crystal and molecular structure of cyclo-di- $\beta$ -alanyl (1), where the ring adopts the 'flexible' chair conformation, with the two *cis*-amide groups related by a crystallographic dyad axis. Crystals of the higher homologue 1,6-diaza-2,7-cyclodecadione (2) are long, thin, fibrous needles that yield poor X-ray photographs. Preliminary investigation shows the crystals to be monoclinic, space group  $P2_1/a$ ,  $a=8.03$ ,  $b=11.71$ ,  $c=4.84$  Å,  $\beta=107.2^\circ$ ,  $Z=2$  (Koyama &

Dunitz, 1972). The molecule thus possesses a crystallographic centre of symmetry, and the translational repeat of 4.84 Å is strong evidence that the amide groups are *trans* (Winkler & Dunitz, 1971). However, the poor quality of the crystals discouraged us from carrying out a detailed analysis.



In this paper we describe an analysis of crystals of the isomeric diamide 1,5-diaza-6,10-cyclodecadione (3) formally derivable by condensation of 1,3-diaminopropane with glutaric acid. This compound is the only product obtained by Beckman rearrangement of cyclooctane-1,5-dioxime (Glover & Rapoport, 1964); in contrast to the corresponding rearrangement of analogous dioximes of other even-membered rings the

### Références

- BARS, O., GUILLEVIC, J. & GRANDJEAN, D. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 48-57.  
 BATAIL, P., GRANDJEAN, D., DUDRAGNE, F. & MICHAUD, C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2653-2658.  
 CADY, H. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 601-609.  
 CARTER, O. L., MCPHAIL, A. T. & SIM, G. A. (1966). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 822-838.  
 CHOI, C. S. & BULUSU, S. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1576-1580.  
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.  
 HOLDEN, J. R., DICKINSON, C. & BOCK, C. M. (1972). *J. Phys. Chem.* **76**, 24, 3597-3602.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6-3794, révisé en 1971.  
 MICHAUD, C., DUDRAGNE, F., BONJEAN, S. & LEROY, J. (1971). *Bulletin Information Scientifique et Technique*, C.E.A., n° 161, 51-60.  
 PREWITT, C. T., (1966). *A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*. SFLS-5.

\* Present address: Roswell Park Memorial Institute, Buffalo, N.Y. 14203, U.S.A.