

molecules by hydrogen bonds, so that in each steroid molecule the N and the two O atoms are linked to different Cl^- ions (Fig. 4). The hydrogen-bond lengths are shown in Table 4, and are within the sum of the van der Waals radii for H (1.2 Å) and Cl (1.8 Å). The length of the molecule from OC(3) to C(27) is 15.5 Å.

The torsion angles are shown in Table 5. Rings *A*, *B* and *C* have the chair conformation while ring *D* has almost the ideal half-chair, $C_2(16)$, conformation as shown by the parameters $\Delta = 0.2^\circ$ and $\varphi_m = 46.7^\circ$ (Altona, Geise & Romers, 1968).

References

ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 13–32.

BIRD, G. J., COLLINS, D. J., EASTWOOD, F. W., GATEHOUSE, B. M. K. C., JOZSA, A. J. & SWAN, J. M. (1976). *Tetrahedron Lett.* **40**, 3653–3656.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
 HORNSTRA, J. & STUBBE, B. (1972). *PW 1100 Data Processing Program*. Philips Research Laboratories, Eindhoven, Holland.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. Program for crystal structure determination. University Chemistry Laboratory, Cambridge Univ., England.
 SHIONO, R. (1964). *A Program to Prepare Normalized Structure Factors*. Department of Crystallography, Univ. of Pittsburgh, PA 15213, USA.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 3786–3792

La Structure Cristalline et Moléculaire du Tribenzamide, $\text{N}(\text{COC}_6\text{H}_5)_3$

PAR AIMERY CARON,* CLAUDE RICHE ET CLAUDINE PASCARD-BILLY

Cristallographie, Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190 Gif-sur-Yvette, France

ET JEAN-CLAUDE GRAMAIN

Chimie et Biochimie des Substances Naturelles, Université de Clermont-Ferrand, 63 Aubière, France

(Reçu le 23 mai 1977, accepté le 9 juin 1977)

Crystalline tribenzamide is monoclinic, $P2_1$, $Z = 2$, with $a = 5.388$ (4), $b = 16.053$ (8), $c = 9.987$ (7) Å and $\beta = 102.1$ (2)° at 20°C. The structure at -45°C was solved by the Patterson method and refined by the least-squares method to a final R index of 4.8% for 1360 observed intensities measured on a diffractometer. The molecule adopts a propeller conformation with pseudosymmetry 3. The N atom is not quite planar with an average C–N–C angle of 117.5 (6)°. The peptidic N–C bonds are unusually long at 1.440 (2) Å.

Introduction

De récentes études ont montré que les triamides symétriques, $\text{N}(\text{COR})_3$, possèdent un moment dipolaire élevé (Avedikian, Bessere & Gramain, 1976). Cette propriété implique, soit que la molécule est plane mais non de symétrie ternaire, soit qu'elle n'est pas plane, ou soit qu'elle n'est ni plane ni ternaire. Afin de préciser la géométrie de cette classe de molécules, nous avons choisi comme modèle le tribenzamide, $\text{N}(\text{COC}_6\text{H}_5)_3$, que nous avons étudié à l'état cristallin par la méthode de diffraction des rayons X.

Partie expérimentale

Des cristaux de tribenzamide ont été préparés selon la méthode de Kaiser & Yon (1970) et recristallisés dans l'acétonitrile. Les données cristallines sont résumées dans le Tableau 1. Un cristal en forme d'aiguille de dimensions approximatives 0,2 × 0,3 × 0,6 mm a été utilisé, et les données ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique, Nonius CAD-4, muni d'un monochromateur au graphite avec la radiation $\text{Cu K}\alpha$. Nous avons choisi d'opérer à basse température ($-45 \pm 2^\circ\text{C}$) afin de réduire les mouvements thermiques et afin d'augmenter le nombre de mesures. Le système de refroidissement utilisé est celui de Nonius à l'azote liquide. Les variations d'intensités des trois réflexions de

* Adresse permanente: College of the Virgin Islands, St Thomas, US Virgin Islands 00801.

Tableau 1. *Données cristallographiques*

$C_{21}H_{15}NO_3$, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1,5418 \text{ \AA}$		
$M_r = 329,3$, groupe spatial $P2_1$		
$F(000) = 344$, $Z = 2$		
$\mu = 7,2 \text{ cm}^{-1}$, $t_f = 211,5-212^\circ\text{C}$ (Thompson, 1951)		
Extinctions systématiques: $0k0$ pour $k = 2n + 1$		
	20°C	-45°C
a	5,388 (4) Å	5,347 (4) Å
b	16,053 (8)	16,001 (8)
c	9,987 (7)	9,994 (7)
β	102,1 (2)°	102,4 (2)°
V	844,5 Å ³	835,1 Å ³
D_x	1,294 g cm ⁻³	1,309 g cm ⁻³

contrôle, mesurées toutes les heures, étaient inférieures à 1%. Sur un total de 1659 intensités, 1360 ont été classées comme étant observées ($I_{\text{obs}} \geq 2\sigma_I$), corrigées pour les effets de Lorentz et de polarisation (mais pas d'absorption) et converties en facteurs de structure.*

Le choix du groupe spatial, $P2_1$, a été dicté par la distribution des intensités qui est nettement celle d'une structure noncentrosymétrique. Le cristal ne contient que des molécules d'une seule chiralité et par conséquent représente un nouvel exemple de résolution spontanée d'atropoisomères par cristallisation.

Détermination et affinement de la structure

On tenta de résoudre, sans succès, la structure par les méthodes directes à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) et en appliquant également le test des quartets négatifs (De Titta, Edmonds, Langs & Hauptman, 1975). La méthode classique de Patterson fut alors employée pour obtenir une vingtaine d'ébauches partielles qui furent recyclées par la méthode de Karle (1968). Une de celles-ci comprenant uniquement un groupe benzamide nous a conduit à la bonne solution engendrant d'abord l'azote et les trois groupes carbonyles puis, lors d'un second recyclage, révéla enfin la molécule entière; le facteur R avait une valeur de 27,7%.

L'affinement des paramètres atomiques a été réalisé par la méthode des moindres carrés en minimisant la quantité $\sum w\Delta F^2$ et en résolvant la matrice entière (programme *ORFLS* modifié, Busing, Martin & Levy, 1962). La pondération des facteurs de structure 'observés' ($w = 1/\sigma_I^2$) a été basée sur les écarts-type des intensités: $\sigma_I = (\sigma_{\text{comp}}^2 + \sigma_{\text{inst}}^2)^{1/2}$, où σ_{comp} et σ_{inst} représentent les écarts-type de comptage et d'instabilité.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32830: 12 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.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés ont été extraits de Doyle & Turner (1968) pour le carbone et l'oxygène et de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour l'hydrogène.

Dans la première étape de l'affinement, les coordonnées et les facteurs de température anisotrope des atomes autres qu'hydrogène ont été affinés jusqu'à une valeur de R de 7,3%.

Une synthèse de Fourier-différence a alors révélé la position des atomes d'hydrogène; la densité électronique à leurs sommets variant de 0,46 à 0,25 e Å⁻³. Seuls, trois pics parasites avaient des valeurs comparables (0,29, 0,27 et 0,26 e Å⁻³). L'affinement a donc été repris avec toutes les coordonnées et tous les facteurs de température (isotrope pour les hydrogènes) variables. La convergence a été atteinte en deux cycles avec

Tableau 2. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^4$, pour H $\times 10^3$)

Les écarts-type sont entre parenthèses.

	x	y	z
N	7859 (5)	6277 (3)	5509 (3)
O(1)	10756 (5)	6171 (5)	7552 (3)
O(2)	9103 (6)	7447 (2)	4497 (3)
O(3)	8960 (6)	5172 (3)	4294 (3)
C(10)	8919 (8)	5871 (3)	6795 (4)
C(11)	7552 (8)	5120 (3)	7127 (4)
C(12)	5138 (9)	4890 (3)	6405 (4)
C(13)	3926 (9)	4192 (3)	6794 (5)
C(14)	5139 (9)	3731 (4)	7910 (5)
C(15)	7521 (9)	3963 (4)	8657 (5)
C(16)	8765 (9)	4658 (3)	8272 (4)
C(20)	8281 (7)	7163 (3)	5437 (4)
C(21)	7527 (8)	7669 (3)	6520 (4)
C(22)	5755 (8)	7396 (3)	7254 (4)
C(23)	5038 (9)	7913 (4)	8226 (5)
C(24)	6096 (9)	8716 (4)	8446 (5)
C(25)	7843 (9)	8984 (3)	7712 (5)
C(26)	8561 (8)	8473 (3)	6744 (4)
C(30)	7655 (8)	5795 (3)	4277 (4)
C(31)	5736 (7)	6085 (3)	3063 (4)
C(32)	3624 (7)	6563 (3)	3194 (4)
C(33)	1801 (8)	6781 (4)	2039 (4)
C(34)	2104 (8)	6529 (4)	756 (4)
C(35)	4211 (9)	6056 (4)	632 (4)
C(36)	6005 (8)	5827 (4)	1772 (4)
H(12)	425 (7)	523 (3)	562 (4)
H(13)	226 (9)	403 (3)	628 (4)
H(14)	430 (9)	322 (3)	821 (5)
H(15)	860 (8)	366 (3)	956 (5)
H(16)	1048 (2)	489 (7)	879 (4)
H(22)	486 (8)	686 (3)	706 (4)
H(23)	362 (8)	776 (3)	873 (4)
H(24)	542 (9)	911 (3)	921 (5)
H(25)	869 (8)	951 (3)	782 (4)
H(26)	992 (8)	866 (3)	627 (4)
H(32)	343 (7)	676 (3)	412 (4)
H(33)	7 (9)	712 (3)	216 (5)
H(34)	79 (7)	665 (3)	-5 (3)
H(35)	433 (7)	588 (2)	-22 (4)
H(36)	754 (8)	540 (3)	174 (4)

des valeurs de 4,8% pour R et 4,0% pour R' [$R' = (w\Delta F^2/wF_o^2)^{1/2}$]. Les valeurs des paramètres atomiques* sont données dans le Tableau 2.

La structure

Configuration moléculaire

La molécule adopte une conformation en forme d'hélice de symétrie quasi-ternaire (Fig. 1). L'atome d'azote est presque plan et situé du côté opposé aux oxygènes par rapport au plan défini par les trois carbones qui lui sont liés [C(10), C(20) et C(30)]. La non-planéité de la molécule est dictée par des encombrements stériques qui se traduisent par des contacts de van der Waals intramoléculaires courts entre les hydrogènes liés aux positions *ortho* des cycles benzéniques, les trois groupes carbonyles et l'azote (Tableau 3). On peut juger de cette non-planéité en observant les valeurs des angles ψ entre les plans moyens des cycles benzéniques et des groupes carbonyles et des angles φ entre ces derniers et celui défini par l'azote et les trois carbones qui lui sont liés (Tableau 4). Il est à noter que l'angle $\psi(1)$ est significativement plus faible que $\psi(2)$ et $\psi(3)$ dont les valeurs sont proches de celle du benzamide, $24,6^\circ$ (Blake & Small, 1972), et d'autres molécules comparables (Tableau 5). Puisque les trois groupes benzoyles du tribenzamide sont chimiquement équivalents, on ne peut attribuer cette différence qu'aux forces cristallines d'empilement. Il est intéressant d'observer toutefois que la faible valeur de $\psi(1)$ est compensée par une valeur plus forte de $\varphi(1)$ et qu'en fin

* Un second affinement a été effectué à partir de 864 réflexions 'observées' à température ambiante. Les résultats sont sensiblement les mêmes que ceux présentés ici mais de moindre précision puisqu'en moyenne les facteurs de température et les écarts-type des coordonnées sont 36% et 80% plus grands, respectivement.

Tableau 3. Principaux contacts intramoléculaires (Å)

Les écarts-type sont entre parenthèses.

O(1)···C(20)	2,745 (7)	N···N(12)	2,58 (4)
O(2)···C(30)	2,751 (7)	N···H(22)	2,63 (5)
O(3)···C(10)	2,743 (5)	N···H(32)	2,59 (4)
O(1)···H(16)	2,42 (4)	C(10)···H(22)	2,74 (5)
O(2)···H(26)	2,60 (4)	C(20)···H(32)	2,72 (4)
O(3)···H(36)	2,53 (4)	C(30)···H(12)	2,65 (4)

Les valeurs généralement acceptées pour de tels contacts sont 3,3 Å pour O···C, 2,8 Å pour C···H, 2,7 Å pour N···H et 2,6 Å pour O···H (Bondi, 1964; Pauling, 1960).

Tableau 4. Angles entre les plans moyens des groupes phényles et carbonyles (ψ) et entre carbonyles et azote (φ)

	Groupe benzoyle		
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
$\psi(n)$	$11,6^\circ$	$21,7^\circ$	$23,8^\circ$
$\varphi(n)$	43,8	37,3	37,8

de compte la somme $\psi(n) + \varphi(n)$ est à peu près constante. Ceci implique que, pour le groupe benzoyle (1), l'orientation du plan moyen du groupe carbonyle est modifiée d'environ 10° par rapport aux plans de l'azote et des carbones centraux d'une part et d'autre part du cycle benzénique. Cette réorientation du groupe carbonyle (1) se traduit surtout par un déplacement de O(1) loin d'une position idéale correspondant à une symétrie ternaire.

Les équations qui définissent les plans moyens, ci-dessus mentionnés, et les écarts de certains atomes de ces plans sont donnés dans le Tableau 6.

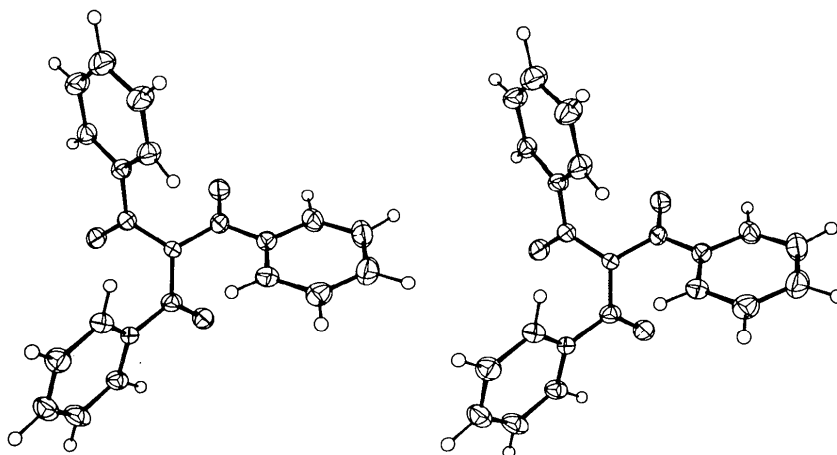


Fig. 1. Vue stéréoscopique de la molécule avec ellipsoïdes d'agitation thermique (Johnson, 1970).

Tableau 5. *Dimensions caractéristiques des groupes peptidiques de quelques benzamides sélectionnées*

(I) Benzamide (Blake & Small, 1972). (II) *o*-Chlorobenzamide (forme α) (Kato, Takaki & Sakurai, 1974). (III) *o*-Chlorobenzamide (forme β) (Kato *et al.*, 1974). (IV) Picolinamide (Takano, Sasada & Kakudo, 1966). (V) β -Pyrazinecarboxamide (Rø & Sørum, 1972). (VI) Terephthalamide (Cobbledick & Small, 1972). (VII) *N*-Méthyl (*N*-méthylamino)-2 dinitro-3,5 benzamide (Mathew & Palenik, 1974). (VIII) [*N,N*-Bis(*p*-chlorobenzoylamino)]-1 diphényl-4,5 triazole-1,2,3 (Kokkou & Rentzeperis, 1975). (IX) Groupe peptidique type des protéines (Blundell & Johnson, 1976). (X) Tribenzamide.

Produit	>N-C \leq	>C=O	\geq C-C(phényle)	\angle NCO	\angle NCC	\angle CCO	ψ
(I) ^a	1,342 (3) Å	1,249 (3) Å	1,501 (4) Å	122,1 (2)°	117,5 (2)°	120,5 (2)°	25°
(II)	1,324 (6)	1,226 (6)	1,501 (6)	122,8 (5)	115,7 (4)	121,5 (4)	48
(III)	1,323 (7)	1,227 (6)	1,488 (7)	122,2 (5)	116,1 (4)	121,7 (4)	49
(IV) ^a	1,330 (7)	1,241 (7)	1,518 (8)	125,0 (5)	115,5 (5)	119,5 (5)	19
(V)	1,327 (4)	1,231 (3)	1,513 (3)	124,7 (3)	116,1 (4)	119,2 (4)	3
(VI) ^a	1,305 (5)	1,247 (5)	1,491 (5)	122,7 (9)	117,7 (7)	119,6 (7)	23
(VII) ^b	1,335 (5)	1,236 (5)	1,513 (5)	123,0 (3)	116,1 (3)	120,8 (3)	51
(VIII) ^c	1,46 (4)	1,22 (4)	1,48 (4)	114 (2)	115 (2)	130 (3)	37
	1,44 (4)	1,21 (3)	1,48 (4)	114 (2)	119 (2)	127 (3)	22
(IX)	1,33	1,24	-	123,5	116	120,5	0
Moyenne ^d	1,33 (1)	1,24 (1)	1,50 (1)	123 (1)	117 (1)	120 (1)	31 (18)
(X) ^e	1,440 (2)	1,208 (6)	1,480 (5)	119,6 (2)	116,1 (5)	124,2 (3)	19 (6)

(a) Corrigé pour effet de libration. (b) Enregistré à -160°C . (c) Deux molécules dans l'unité asymétrique. (d) Moyenne des produits (I)-(VII). (e) Travail ci-joint sans correction thermique.

Les liaisons atomiques

Les longueurs des liaisons et les valeurs des angles de valence sont présentées dans le Tableau 7 où l'on peut constater que les dimensions des trois groupes benzamides sont équivalentes et que les écarts à la valeur moyenne sont généralement plus petits que les écarts-type. L'azote est très faiblement, mais significativement, pyramidal avec un angle moyen de $117,5 (6)^{\circ}$. Ceci s'accompagne de liaisons >N-C \leq anormalement longues, 1,440 (2) Å, comparées à celle d'autres groupes peptidiques, à l'exception d'un dibenzamide (voir le Tableau 5). Il est certain que cette élévation est causée par la non-planéité accentuée des trois groupes peptidiques et par le fait que le doublet de l'azote se répartit en trois liaisons au lieu d'une. D'après la courbe donnée par Burke-Laing & Laing (1976), les liaisons >N-C \leq n'auraient que 10% de caractère double au lieu d'environ 60% dans les protéines et les monobenzamides. Ceci vient en contradiction avec la conclusion de Noe & Raban (1975) suivant laquelle la conjugaison du doublet de l'azote s'accroît en passant des mono- aux di- et aux triamides.

En ce qui concerne les liaisons >C=O, elles sont courtes: 1,208 (6) au lieu de 1,24 (1) Å. Ce raccourcissement, qui n'est pas toutefois nettement significatif sur le plan statistique, est logique comme conséquence de l'élévation des liaisons >N-C \leq ; de même, les liaisons \geq C-C(phényle) sont un peu courtes.

Il n'y a rien de marquant dans les dimensions des cycles de benzène. La longueur moyenne des liaisons C-C est de 1,388 (8) Å, ce qui est très proche de la valeur généralement acceptée, 1,395 (5) Å (Sutton, 1958).

Mouvements thermiques

Une version locale du programme *JMTFAC* (Burns, Ferrier & McMullan, 1967a,b, 1968; André, 1977) a

Tableau 6. *Plans moyens et écarts (Å $\times 10^3$)*

	Groupe benzoyle		
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
Plan I			
N	-150		
C($n0$)	74	73	77
Plan II			
N	-3	4	-3
C($n0$)	16	-17	14
C($n1$)	-5	5	-4
O(n)	-8	4	-4
Plan III			
C($n1$)	7	-4	2
C($n2$)	-6	4	2
C($n3$)	-2	-2	-5
C($n4$)	9	0	1
C($n5$)	-7	-2	6
C($n6$)	-2	4	-7

Cosinus directeurs et distances de l'origine

	A	B	C	D
I	+0,9982	-0,0135	+0,0577	-2,720
II(1)	+0,6976	-0,5661	-0,4393	+5,9388
II(2)	-0,8276	+0,0989	-0,5525	+4,4794
II(3)	+0,7833	+0,5590	-0,2718	-6,5210
III(1)	+0,5648	-0,5753	-0,5916	+7,4189
III(2)	-0,6085	+0,3653	-0,7045	+1,5928
III(3)	+0,5431	+0,8354	-0,0844	-9,1871

L'équation des plans a la forme $Ax + By + Cz + D = 0$, où les coordonnées sont dans le système orthonormé a, b, c^* .

Tableau 7. Longueurs des liaisons atomiques (Å) et angles de valence (°)

	Groupe benzoyle			Moyenne sans correction thermique	Moyenne avec correction thermique
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$		
N-C(n_0)	1,442 (5)	1,440 (7)	1,438 (6)	1,440 (2)	1,444 (3)
C(n_0)-O(n)	1,203 (6)	1,208 (5)	1,214 (6)	1,208 (6)	1,214 (5)
C(n_0)-C(n_1)	1,481 (7)	1,475 (6)	1,485 (6)	1,480 (5)	1,483 (5)
C(n_1)-C(n_2)	1,387 (6)	1,387 (6)	1,394 (6)	1,389 (4)	1,395 (4)
C(n_2)-C(n_3)	1,388 (7)	1,392 (7)	1,386 (6)	1,389 (3)	1,391 (3)
C(n_3)-C(n_4)	1,378 (7)	1,401 (8)	1,387 (6)	1,389 (12)	1,393 (10)
C(n_4)-C(n_5)	1,381 (7)	1,375 (7)	1,385 (7)	1,380 (5)	1,386 (5)
C(n_5)-C(n_6)	1,391 (8)	1,382 (7)	1,372 (6)	1,382 (10)	1,385 (10)
C(n_6)-C(n_1)	1,399 (6)	1,400 (7)	1,392 (6)	1,397 (4)	1,401 (5)
C(n_2)-H(n_2)	0,98 (4)	0,99 (5)	1,01 (4)	0,99 (2)	
C(n_3)-H(n_3)	0,96 (5)	1,03 (4)	1,10 (6)	1,03 (7)	
C(n_4)-H(n_4)	1,01 (5)	1,11 (5)	0,97 (4)	1,03 (7)	
C(n_5)-H(n_5)	1,08 (5)	0,96 (5)	0,91 (4)	0,98 (9)	
C(n_6)-H(n_6)	1,02 (4)	1,00 (4)	1,08 (4)	1,03 (4)	
C(n_0)-N-C($n + 1,0$)	116,9 (3)	118,0 (3)	117,6 (4)	117,5 (6)	
N-C(n_0)-O(n)	119,5 (4)	119,8 (4)	119,4 (4)	119,6 (2)	119,6 (2)
N-C(n_0)-C(n_1)	116,5 (4)	115,6 (4)	116,3 (4)	116,1 (5)	116,0 (2)
O(n)-C(n_0)-C(n_1)	123,9 (4)	124,5 (4)	124,2 (4)	124,2 (3)	124,3 (4)
C(n_0)-C(n_1)-C(n_2)	123,2 (4)	122,7 (4)	121,8 (4)	122,6 (7)	122,6 (7)
C(n_0)-C(n_1)-C(n_6)	116,6 (4)	117,4 (4)	118,3 (4)	117,4 (8)	117,3 (8)
C(n_2)-C(n_1)-C(n_6)	120,1 (4)	119,8 (4)	119,8 (4)	119,9 (2)	120,0 (2)
C(n_1)-C(n_2)-C(n_3)	120,4 (4)	120,2 (4)	119,9 (4)	120,2 (2)	120,2 (2)
C(n_2)-C(n_3)-C(n_4)	119,4 (5)	119,5 (5)	119,8 (4)	119,6 (2)	119,4 (2)
C(n_3)-C(n_4)-C(n_5)	120,8 (5)	120,0 (5)	120,0 (4)	120,3 (5)	120,4 (6)
C(n_4)-C(n_5)-C(n_6)	120,4 (5)	120,8 (5)	120,6 (5)	120,6 (2)	120,6 (3)
C(n_1)-C(n_6)-C(n_5)	118,9 (4)	119,7 (4)	119,9 (4)	119,5 (5)	119,4 (5)
C-C-H (moyenne)	120 (4)	120 (3)	120 (2)	120 (1)	

été utilisée pour décomposer les ellipsoïdes thermiques des atomes en tenseurs de translation, \mathbf{T} , de libration, ω , et mouvement en vrille, \mathbf{S} , par la méthode de Schomaker & Trueblood (1968).

Tout d'abord, la molécule entière a été considérée comme rigide, l'origine étant choisie au centre de masse. Les résultats (Tableau 8) furent décevants car: (a) l'écart quadratique moyen des U_{ij} $\{[\Sigma (\Delta U_{ij})^2 / (6n - s)]^{1/2}\}$ est de $0,0050 \text{ \AA}^2$ alors que l'écart-type moyen des U_{ij} est de $0,0025 \text{ \AA}^2$; (b) les directions des axes de libration sont très différentes de celles des axes principaux du moment d'inertie; enfin (c) d'après les trois critères de Burns *et al.* (1967a) (taille, forme et orientation des ellipsoïdes), seuls dix atomes sur 25 seraient rigides et trois seraient douteux.

Par ailleurs, des études spectroscopiques, en RMN, sur l'énergie de la barrière de rotation des triamides (Noe & Raban, 1975) et des benzamides (Siddall & Garner, 1966) indiquent qu'à la température ambiante et en solution la molécule de tribenzamide probablement change rapidement de chiralité par un mécanisme de rotation autour des liaisons $>\text{N}-\text{C} \leq \text{et/ou } \geq \text{C}-\text{C}$ (phényle) du genre 'two-ring flip' comme il a été décrit pour d'autres molécules en forme d'hélice, tel que le trimésitylborane (Blount, Finocchiaro, Gust & Mislow, 1973). On pourrait alors concevoir qu'à l'état cristallin chacun des trois groupes benzoyles pos-

séderait un mouvement de libration qui présagerait de telles rotations en solution.

Nous avons donc fait une seconde analyse des mouvements thermiques en supposant l'existence de

Tableau 8. Paramètres thermiques de corps rigide pour la molécule entière dans le système des axes principaux d'inertie

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 261 (11) & -5 (10) & -11 (12) \\ & 263 (12) & -4 (12) \\ & & 299 (16) \end{pmatrix} \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} -13 (41) & 24 (34) & -56 (33) \\ 54 (34) & -9 (43) & -51 (31) \\ -2 (19) & 5 (19) & 22 (59) \end{pmatrix} \times 10^{-5} \text{ \AA}$$

$$\omega = \begin{pmatrix} 84 (20) & -26 (16) & 5 (12) \\ & 76 (18) & -33 (12) \\ & & 85 (10) \end{pmatrix} \times 10^{-5} \text{ rad}^2$$

Cosinus directeurs des axes principaux d'inertie par rapport aux axes a, b, c^*

0,0302	-0,0551	0,9980
0,0477	0,9974	0,0535
-0,9984	0,0459	0,0330

trois groupes benzoyles rigides librant indépendamment avec une origine commune: l'atome d'azote (Tableau 9). L'accord est nettement meilleur, ainsi: (a) l'écart quadratique moyen des U_{ij} est de $0,0034 \text{ \AA}^2$ alors que $\sigma_{U_{ij}} = 0,0025 \text{ \AA}^2$; (b) d'après les critères de Burns *et al.* (1967a) seuls N et C(20) seraient non-rigides et C(26) serait douteux; et chaque groupe benzyle a son axe principal de libration très proche ($12,3$, $15,8$ et $9,4^\circ$) de son axe d'inertie avec le plus faible moment [ces axes d'inertie ont à peu près les directions N...C(11), N...C(21) et N...C(31)]. Il est donc très vraisemblable que ces mouvements indépendants des groupes benzoyles représentent les mouvements de libration les plus importants de la molécule.

Les résultats de cette dernière analyse thermique ont été utilisés pour corriger les longueurs des liaisons atomiques (Cruickshank, 1956; Caron & Donohue, 1964). Les corrections sont faibles, variant entre $0,002$ et $0,006 \text{ \AA}$ (Tableau 7) et par conséquent ne changent en rien la discussion précédente sur la géométrie de la molécule.

Empilement cristallin

L'empilement cristallin est simple et est illustré par la Fig. 2. Les molécules s'empilent en colonnes infinies parallèles à l'axe a de sorte que leurs plans moyens sont presque perpendiculaires à cet axe, permettant ainsi aux pales benzéniques de s'emboîter et aux vecteurs dipolaires de se suivre à peu près linéairement pour optimiser les forces intermoléculaires. Ces piles de molécules reposent alors sur un plan proche du plan bc , formant un réseau quasiment carré. Enfin, chacune de ces piles est décalée d'environ une demi-épaisseur de

molécule (environ $2,5 \text{ \AA}$) par rapport aux quatre piles qui lui sont les plus proches. En conclusion, les contacts intermoléculaires sont normaux et des types O...C, C...C, O...H et H...H avec des valeurs minimales de $3,179$ (5), $3,414$ (7), $2,51$ (4) et $2,43$ (6) \AA , respectivement.

Précédemment, nous avons suggéré que la symétrie ternaire de la molécule est faussée principalement par un déplacement de l'atome O(1) causé par des forces d'empilement. A ce sujet, il est intéressant de noter que O(1) se prête à des contacts inter- et intramoléculaires plus courts que ceux de O(2) et O(3): O(1)...C(20)_{intra} = $2,745$ (7), O(1)...H(16)_{intra} = $2,42$ (4), O(1)...C(34)_{inter} = $3,179$ (5) et O(1)...H(34)_{inter} = $2,51$ (4) \AA .

Tableau 9. Paramètres thermiques de corps rigide pour la vibration indépendante de chaque groupe benzyle avec l'azote pour origine commune (système de coordonnées: a, b, c^*)

Amplitudes moyennes de translation pour la molécule entière (\AA)	0,19	0,16	0,14
Cosinus directeurs de l'axe principal de translation	0,9248	0,3234	0,2004
	Groupe benzyle		
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
Amplitudes de libration ($^\circ$)	5,3	4,4	4,4
	2,7	2,6	2,6
	2,4	1,4	2,1
Cosinus directeurs des axes principaux de libration	0,4786	0,0126	0,1929
	0,7696	0,9092	0,0902
	-0,4227	0,4161	0,9771
Angles entre les axes principaux de libration et les axes d'inertie avec le moindre moment ($^\circ$)	12,3	15,8	9,4

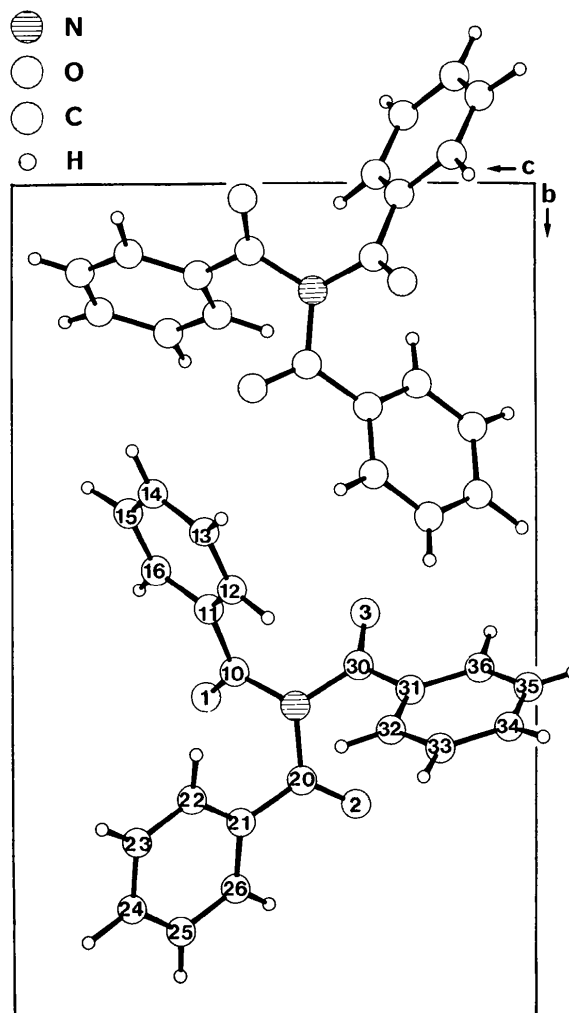


Fig. 2. Vue de la projection bc de la maille (Johnson, 1970) avec identification des atomes (les hydrogènes portent le même numéro du carbone auquel ils sont liés).

Nous tenons à remercier Mme S. Brunie, CNRS, Faculté de Pharmacie, Châtenay-Malabry, pour avoir enregistré les intensités à basse température. L'un de nous (AC) exprime sa gratitude au College of the Virgin Islands pour le support financier.

Références

- ANDRÉ, D. (1977). Communication personnelle.
- AVEDIKIAN, A. M., BESSERRE, D. & GRAMAIN, J.-C. (1976). Résultats non publiés.
- BLAKE, C. C. F. & SMALL, R. W. H. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2201-2206.
- BLOUNT, J. F., FINOCCHIARO, P., GUST, D. & MISLOW, K. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7019-7028.
- BLUNDELL, T. L. & JOHNSON, L. N. (1976). *Protein Crystallography*, p. 26. London: Academic Press.
- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441-451.
- BURKE-LAING, M. & LAING, M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3216-3224.
- BURNS, D. M., FERRIER, W. G. & McMULLAN, J. T. (1967a). *Acta Cryst.* **22**, 623-629.
- BURNS, D. M., FERRIER, W. G. & McMULLAN, J. T. (1967b). *Acta Cryst.* **23**, 1098-1099.
- BURNS, D. M., FERRIER, W. G. & McMULLAN, J. T. (1968). *Acta Cryst.* **24**, 734-737.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CARON, A. & DONOHUE, J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 544-546.
- COBBLEDICK, R. E. & SMALL, R. W. H. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2893-2896.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 757-758.
- DE TITTA, G. T., EDMONDS, J. W., LANGS, D. A. & HAUPTMAN, H. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 472-479.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390-397.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
- JOHNSON, C. K. (1970). *ORTEP*. Report ORNL-3794, 2nd revision. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KAISER, E. M. & YON, H. H. (1970). *J. Org. Chem.* **35**, 1348-1351.
- KARLE, J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 182-186.
- KATO, Y., TAKAKI, Y. & SAKURAI, K. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2683-2687.
- KOKKOU, S. C. & RENTZEPERIS, P. J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2788-2793.
- MATHEW, M. & PALENIK, G. J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2381-2385.
- NOE, E. A. & RABAN, M. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5811-5820.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3ème éd., p. 260. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- RØ, G. & SØRUM, H. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 991-998.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63-76.
- SIDDALL, T. H. & GARNER, R. H. (1966). *Tetrahedron Lett.* **30**, 3513-3517.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.
- SUTTON, L. E. (1958). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, p. S13, Spec. Publ. No. 11. London: The Chemical Society.
- TAKANO, T., SASADA, Y. & KAKUDO, M. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 514-522.
- THOMPSON, Q. E. (1951). *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5841-5846.