

## Affinement de la Structure du Radical Nitroxyde Dimerisé: Bicyclo-3,3,1-nonanone-3-aza-9-oxyle-9

PAR A. CAPIOMONT, B. CHION ET J. LAJZÉROWICZ

*Laboratoire de Spectrométrie Physique, Faculté des Sciences de Grenoble, Cedex 53, 38-Grenoble, France*

(Reçu le 6 avril 1970)

9-Azabicyclo[3,3,1]nonan-3-one-9-oxyl is a nitroxide radical which crystallizes as a dimer in the monoclinic system, space group  $P2_1/c$ . The dimensions of the unit cell are:  $a=10.49 \pm 0.03$ ,  $b=11.19 \pm 0.02$ ,  $c=15.38 \pm 0.03$  Å,  $\beta=154.580 \pm 0.001^\circ$ . There are four molecules in a unit cell: two dimers, each at a centre of symmetry. The molecule adopts the twin-chair conformation. The N-O<sup>0</sup> bond makes an angle of  $30.5^\circ$  with the C(1), N, C(5) plane. The conformation of the two N-O<sup>0</sup> bonds around the centre of symmetry of a dimer is rectangular, with a short edge of 1.289 Å and a long edge of 2.278 Å.

### Introduction

Le bicyclo-3,3,1-nonanone-3-aza-9-oxyle-9 (Fig. 1) est un des radicaux libres nitroxydes synthétisés et étudiés au Laboratoire de Chimie Organique Physique du C.E.N.G. (Dupeyre & Rassat, 1966). Ces radicaux sont les marqueurs de spins les plus employés (Hamilton & McConnell, 1968). Ils font par ailleurs l'objet de nombreuses études de R.P.E., chaleur spécifique et études chimiques.

Le composé étudié est paramagnétique en solution et diamagnétique sous forme cristallisée. Ceci traduit une association des molécules en dimères dans le cristal. Un parallèle intéressant peut être fait avec le sel de Frey (Moser, Howie & Glasser, 1968) et N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solide (Dulmage, Meyers & Lipscomb, 1953).

Les études structurales préliminaires ont déjà fait l'objet d'une note (Capiomont, Chion & Lajzerowicz, 1969).

### Mesures expérimentales

#### Morphologie et données cristallographiques

Le corps cristallise en aiguilles prismatiques jaunes. La maille (déterminée en chambre à focalisation) est monoclinique.

Groupe d'espace  $P2_1/c$

$$\begin{aligned} a &= 10,49 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ b &= 11,19 \pm 0,02 \\ c &= 15,38 \pm 0,03 \\ \beta &= 154,580 \pm 0,001^\circ \\ Z &= 4. \end{aligned}$$

Les erreurs ont été prises égales à  $3\sigma$ .

On voit rapidement que chaque dimère est formé par l'association de deux molécules par centre de symétrie.

#### Enregistrement et préparation des intensités

Les intensités ont été collectées en chambre de Weissenberg (intégration des taches, méthode des films multiples). 7 strates ont été enregistrées autour de

l'axe  $a$  (axe d'allongement de l'aiguille), une strate autour de l'axe  $b$ ; soient 1095 réflexions indépendantes qui ont été photométrées, mises à une échelle commune et normalisées. La normalisation a été faite par la méthode de la courbe  $K(s)$  ( $I_0/\sum f_i^2$  en fonction de  $\sin^2 \theta$ ). Nous n'avons relevé aucune anomalie dans la distribution des intensités.

Les cristaux utilisés étaient petits et aucune correction d'absorption n'a été faite par la suite.

### Détermination de la structure

#### Méthode employée

La forme 'boule' de la molécule, la symétrie de l'arrangement, la nature des atomes, laissent penser que les méthodes d'addition symbolique seraient fructueuses. Ceci a été vérifié (la détermination a été faite manuellement et il a été suffisant, pour résoudre la structure, de chercher les signes des réflexions ne faisant intervenir qu'un seul terme d'addition symbolique).

#### Choix de l'origine et des symboles

Les signes et les symboles choisis sont les suivants:

$h$	$k$	$l$	$E_n$	Signe ou symbole
3	3	$\bar{6}$	3,66	+
3	2	$\bar{5}$	3,37	+
5	2	$\bar{2}$	2,60	+
2	6	$\bar{6}$	3,90	$a$
2	3	$\bar{1}$	2,37	$b$

Les trois premières taches nous fixaient l'origine. Elles nous ont permis de déterminer les signes de 35 réflexions avec une probabilité supérieure à 97%.

L'introduction des symboles  $a$  et  $b$  a débarrassé respectivement 81 et 31 signes.

Des sections de densité électronique parallèles au plan  $xOy$  nous ont permis avec  $a > 0$  et  $b > 0$  de reconnaître un modèle de molécule qui nous a donné un facteur de fiabilité conventionnel  $R=0,35$ .

### Affinement de la structure

Les calculs d'affinement avec matrice complète et les calculs de distances interatomiques et d'angles ont été faits sur IBM 360 à l'aide des programmes *ORFLS* et *ORFFE* de Busing & Levy.

#### Choix d'une pondération

Plusieurs pondérations ont été étudiées et testées par l'étude de  $\sum \omega(F - F_o)^2$  dans toutes les régions de  $F_o$ .

La pondération choisie a été la suivante ( $I$  est l'intensité observée avant la correction de Lorentz polarisation):

$$\begin{aligned} \omega &= I/I_{\min} && \text{pour } I < I_{\min} \\ \omega &= 1 && \text{pour } I_{\min} < I < I_{\max} \\ \omega &= I_{\max}/I && \text{pour } I > I_{\max} \end{aligned}$$

Les valeurs de  $I_{\min}$  et  $I_{\max}$  ont été déterminées pour chaque strate en tenant compte du nombre de mesures effectuées sur films.

De plus, nous avons attribué, en fin d'affinement, une pondération supplémentaire aux taches les plus fortes, situées à petit angle et visiblement affectées d'extinction.

#### Différentes étapes du raffinement

Les facteurs de diffusion choisis pour le raffinement ont été ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) pour les atomes de carbone, oxygène et azote, et ceux de Stewart pour les atomes d'hydrogène (Stewart, Davidson & Simpson, 1965).

Nous sommes partis de 1095 observations en attribuant la valeur  $I_{\min}/3$  aux réflexions non mesurables (au nombre de 234) (Hamilton, 1955).

Ces réflexions ont été ensuite enlevées après nous être assurés que pour ces taches  $F_{\text{cal}} < F_{\min}$ .

Nous avons, en fin d'affinement, enlevé 6 taches très fortes situées à petit angle, et affectées d'extinction.

Les résultats de l'affinement ont été obtenus avec:

(a) Variation anisotrope du facteur de température des atomes de carbone oxygène et azote.

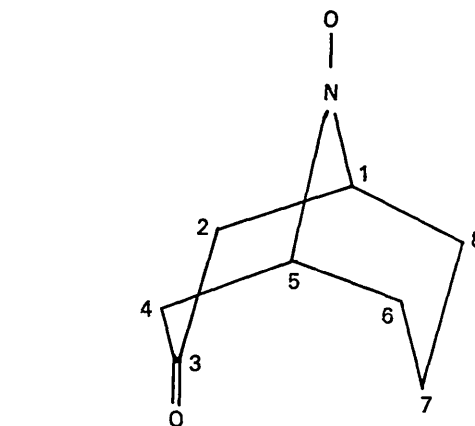


Fig. 1. Bicyclo-3,3,1-nonane-3-aza-9-oxyle-9.

(b) Introduction des atomes d'hydrogène dont les coordonnées ont été calculées empiriquement puis raffinées.

(c) Variation isotrope du facteur de température des atomes d'hydrogène.

Nous avons ainsi obtenu un facteur de reliabilité conventionnel  $R = 0,063$  avec 853 taches. Le facteur pondéré est  $R' = 0,065$ .

Les tests de Hamilton (Hamilton, 1965) effectués pour les différentes étapes du raffinement nous ont montré que les étapes étaient toutes significatives.

Le modèle de structure obtenu, avec les angles et les distances interatomiques et les coordonnées cristallographiques sont reportées Figs. 2 et 3, Tableau 1.\*†

L'écart standard sur les distances interatomiques d'atomes lourds est de l'ordre de 0,005 Å. Celui sur les distances C-H est de l'ordre de 0,04 Å (ces valeurs

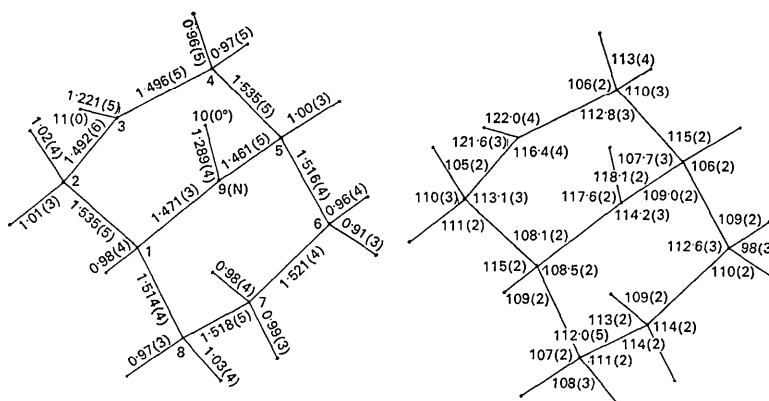


Fig. 2. Angles et distances interatomiques.

\* Les chiffres entre parenthèses sur les Figures et Tableaux représentent l'écart standard.

† La liste des facteurs de structure observés et calculés peut être envoyée sur demande.

tiennent compte de l'erreur sur les paramètres de maille). Nous n'avons pas tenu compte de la correction due à l'agitation thermique.

L'écart standard moyen sur les angles est  $\sigma=0,3^\circ$  pour les atomes lourds et  $\sigma=2^\circ$  pour les atomes d'hydrogène.

### Discussion du modèle trouvé

#### Conformation de la molécule

La molécule a bien la forme chaise–chaise attendue (Eckert & Le Fevre, 1966; Chen & Le Fevre, 1965).

Cette conformation s'écarte cependant de la forme chaise–chaise idéale comme le montrent les valeurs ci-dessous:

	Ideal	Expé- riental	Littérature*	
C(3)–C(7)	2,52 Å	2,967 Å	3,11 Å	3,06 Å
angle				
C(4)–C(5)–C(6)	109,47°	113,4°	114,9°	112°
angle				
C(2)–C(1)–C(8)	109,47°	113,7°	115,8°	113°

Les valeurs prises dans la littérature correspondent à des méthylènes en C(3) et C(7) ce qui suppose une plus grande distorsion que dans notre cas où le C(3) est un groupement carbonyle.

D'autre part, on peut remarquer qu'à l'intérieur des marges d'erreur la molécule possède un plan de symétrie: le plan C(3),N,C(7).

#### Conformation de la molécule au niveau du groupement N–O<sup>0</sup>

La liaison N–O<sup>0</sup> a une longueur de 1,289 Å. Cette

\* Webb & Becker (1967); Brown, Martin & Sim (1965).

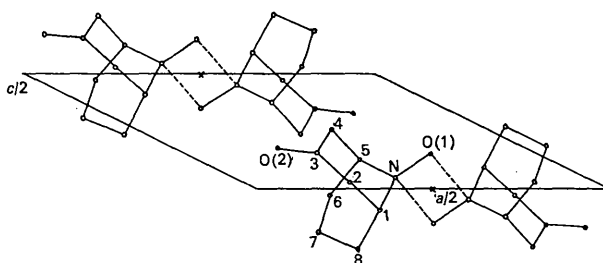


Fig. 3. Projection de la maille sur le plan a-c.

longueur traduit une liaison d'ordre 1,5 (Linnett & Rosenberg, 1964). Elle est d'ailleurs comparable à celles trouvées pour le sel de Freymy et les autres radicaux nitroxydes déjà étudiés (Hawley, Fergusson & Robertson, 1968; Berliner, 1970; Lajzerowicz, 1968). Elle est par contre plus grande que celle trouvée dans N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solide (1,12 Å) où l'ordre de liaison est 2,5.

L'angle de cette liaison N–O<sup>0</sup> avec le plan C(1),N,C(5) est égal à 30,5°. Cette valeur est beaucoup plus grande que celles trouvées pour d'autres radicaux nitroxydes:

24° pour le caryophyllène iodonitrosite (Hawley *et al.*, 1968).

15,8° pour le 'tanol' (Berliner, 1970).

Il faut cependant remarquer que cette différence peut être due à la dimérisation.

L'atome d'oxygène du N–O<sup>0</sup> est incliné du côté du groupement carbonyle [angle C(7)–N–O(1)=178,5° alors que angle C(3)–N–O(1)=115,7°].

#### Conformation du dimère autour du centre de symétrie

Le quadrilatère NON'O' peut être considéré comme un rectangle compte tenu des marges d'erreur. Ceci

Tableau 1. Coordonnées atomiques

	x	y	z	
C(1)	0,2202 (6)	–0,1510 (2)	–0,0981 (4)	
C(2)	0,3031 (9)	–0,2405 (3)	0,0246 (6)	
C(3)	0,3746 (7)	–0,1822 (3)	0,1533 (5)	
C(4)	0,5601 (8)	–0,0715 (3)	0,2634 (5)	
C(5)	0,4643 (6)	0,0134 (2)	0,1312 (4)	
C(6)	0,1669 (6)	0,0728 (3)	–0,0356 (5)	
C(7)	–0,0903 (6)	–0,0154 (3)	–0,1960 (4)	
C(8)	–0,0812 (6)	–0,0937 (3)	–0,2709 (4)	
N	0,4467 (5)	–0,0563 (2)	0,0402 (3)	
O(1) (N–O)	0,6894 (4)	–0,0773 (2)	0,1481 (3)	
O(2) (C=O)	0,2915 (7)	–0,2245 (2)	0,1712 (5)	
H(1)	0,607 (7)	0,079 (2)	0,207 (4)	Lié à C(5)
H(2)	0,228 (6)	–0,186 (2)	–0,152 (4)	C(1)
H(3)	0,495 (9)	–0,282 (3)	0,124 (5)	C(2)
H(4)	0,141 (7)	–0,302 (3)	–0,067 (5)	C(2)
H(5)	0,759 (11)	–0,097 (4)	0,372 (7)	C(4)
H(6)	0,548 (10)	–0,031 (4)	0,312 (7)	C(4)
H(7)	0,178 (8)	0,120 (3)	0,023 (5)	C(6)
H(8)	0,136 (7)	0,133 (3)	–0,094 (4)	C(6)
H(9)	–0,089 (8)	–0,062 (3)	–0,141 (5)	C(7)
H(10)	–0,287 (7)	0,021 (2)	–0,306 (4)	C(7)
H(11)	–0,131 (8)	–0,045 (3)	–0,357 (6)	C(8)
H(12)	–0,224 (8)	–0,158 (3)	–0,354 (5)	C(8)

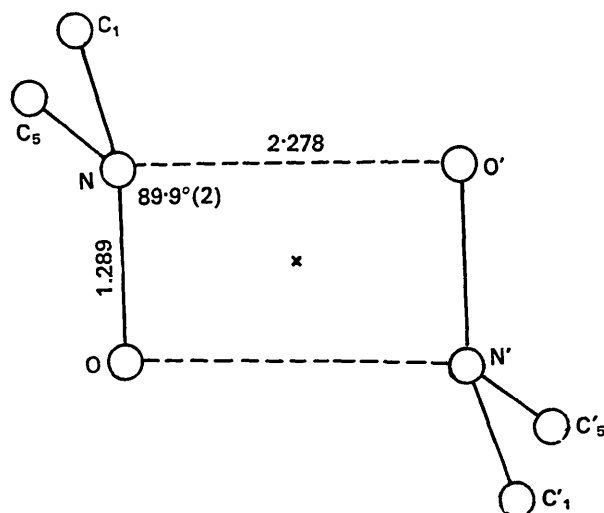


Fig. 4. Conformation du dimère autour du centre de symétrie.

vient préciser les différentes conformations proposées pour  $N_2O_2$  solide.

On voit que la liaison entre les deux molécules du dimère est forte [comme le montre la longueur  $NO'$  (2,278 Å)] comparée à celle du sel de Fremy (2,86 Å) et même du  $N_2O_2$  solide (2,4 Å en moyenne).

L'angle du plan de dimérisation  $NO-NO$  avec le plan  $C(1), N, C(5)$  est égal à  $88,8^\circ (\pm 0,1^\circ)$ . Ceci montre que la dimérisation n'affecte presque pas le plan du symétrie trouvé dans la molécule.

Ce mode de dimérisation déforme plus la liaison  $NO^\circ$  que celui observé par exemple dans le sel de Fremy  $[(SO_3)_2NO^\circ]$  où l'angle du plan  $NO-NO$  avec le plan  $S(1), N, S(2)$  est de  $57^\circ$  (Moser *et al.*, 1968).

#### Enchaînement de la structure

Le dimère a 6 proches voisins dans le plan  $ca$ , 4 dans le plan  $y = +\frac{1}{2}$ , et 4 dans le plan  $y = -\frac{1}{2}$ .

Les liaisons intermoléculaires trouvées inférieures aux valeurs van der Waals (Kitaigorodskii, 1961) sont les suivantes:

Liaisons	Longueurs expérimentales	Van der Waals
H(1)-O(2')	2,4 Å	2,53 Å
H(4')-O(1'')	2,44	2,53
C(5)-O(1''')	3,03	3,06

$$\begin{aligned} ' &= 1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \\ '' &= x - 1, \bar{y} - \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2} \\ ''' &= 1 - x, \bar{y}, \bar{z} \end{aligned}$$

#### Vibrations thermiques des atomes

Le Tableau 2 contient les valeurs des déplacements thermiques moyens le long des 3 axes principaux des ellipses de vibration thermique. On peut remarquer que les atomes les plus anisotropes sont C(3) et O(2). Le

Tableau 3 contient les coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène.

Tableau 2. Composantes du déplacement thermique le long des 3 axes principaux

	Composante
C(1)	0,182 (3) Å
	0,205 (7)
	0,236 (4)
C(2)	0,190 (4)
	0,227 (7)
	0,291 (4)
C(3)	0,171 (4)
	0,219 (8)
	0,302 (4)
C(4)	0,197 (5)
	0,238 (6)
	0,269 (4)
C(5)	0,190 (3)
	0,199 (7)
	0,222 (3)
C(6)	0,185 (5)
	0,220 (6)
	0,239 (4)
C(7)	0,179 (5)
	0,229 (6)
	0,259 (4)
C(8)	0,179 (4)
	0,240 (6)
	0,262 (4)
N	0,176 (7)
	0,191 (3)
	0,207 (3)
O(1)	0,168 (6)
	0,221 (3)
	0,247 (3)
O(2)	0,213 (5)
	0,259 (5)
	0,388 (3)

Tableau 3. Facteurs de vibration thermique isotropes des atomes d'hydrogène

	B
H(1)	4,06 Å <sup>2</sup>
H(2)	3,16
H(3)	6,00
H(4)	5,28
H(5)	7,46
H(6)	8,03
H(7)	6,00
H(8)	4,46
H(9)	6,00
H(10)	3,98
H(11)	6,17
H(12)	5,03

#### Références

- BERLINER, L. J. (1970). En cours de publication.  
 BROWN, W. A. C., MARTIN, J. & SIM, G. A. (1965). *J. Chem. Soc.* **2**, 1844.  
 CAPIOMONT, A., CHION, B. & LAJZEROWICZ, J. (1969). *C. R. Acad. Sci. Paris, C*, p. 1633.  
 CHEN, C. Y. & LE FEVRE, R. J. W. (1965). *Tetrahedron Letters*, **12**, 737.  
 DULMAGE, W. J., MEYERS, E. A. & LIPSCOMB, W. N. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 760  
 DUPEYRE, R. M. & RASSAT, A. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88** (13), 3180.

- ECKERT, J. M. & LE FEVRE, R. J. W. (1966). *J. Chem. Soc. C*, p. 539.
- HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502.
- HAMILTON, C. L. & MCCONNELL, H. M. (1968). *Structural Chemistry and Molecular Biology*, p. 115. San Francisco: Rich & Davidson.
- HAWLEY, D. M., FERGUSON, G. & ROBERTSON, J. M. (1968). *J. Chem. Soc. B*, p. 1256.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KITAIGORODSKII, A. I. (1961). *Organic Chemical Crystallography*, p. 7. New York: Consultants Bureau.
- LAJZÉROWICZ, J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 196.
- LINNETT, J. W. & ROSENBERG, R. M. (1964). *Tetrahedron*, **20**, 53.
- MOSER, W., HOWIE, R. A. & GLASSER, L. S. D. (1968). *J. Chem. Soc. A*, p. 3043.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42** (9), 3175.
- WEBB, N. C. & BECKER, M. R. (1967). *J. Chem. Soc. B*, p. 1317.

*Acta Cryst.* (1971). **B27**, 326

## The Crystal Structure of Sulphathiazole II

BY G. J. KRUGER AND G. GAFNER

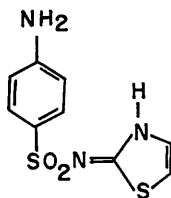
*Chemical Physics Group, National Physical and Chemical Research Laboratories, Council for Scientific & Industrial Research, P.O. Box 395, Pretoria, South Africa*

(Received 13 March 1970)

Crystallographic data for the three known polymorphs of sulphathiazole,  $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-N=C}_3\text{SNH}_3$ , are reported. A three-dimensional structure analysis of polymorph II has been carried out using diffractometer data and Mo  $K\alpha$  radiation. The crystals are monoclinic, space group  $P2_1/c$ , with  $a=8.235\ 0.004$ ,  $b=8.550\pm 0.004$ ,  $c=15.558\pm 0.008\ \text{\AA}$ ,  $\beta=93.67\pm 0.01^\circ$  and  $Z=4$ . The structure was solved by Patterson methods and hydrogen atom positions were found from a three-dimensional difference synthesis. Refinement by least-squares methods resulted in a final  $R$  value of 0.038 excluding unobserved reflexions. The molecule exists in the imide tautomeric form. Molecules are linked together by  $\text{NH}\cdots\text{N}$  and  $\text{NH}\cdots\text{OS}$  hydrogen bonds.

### Introduction

In spite of the increased use of antibiotics, the sulphonamides remain of importance in the treatment of certain infections. The relationship between their chemical structures and pharmacological activities has been under investigation since their introduction into chemo-therapy but has still not been completely elucidated (Seydel, 1968).



Sulphathiazole ( $N'$ -2-thiazolylsulphanilamide) is one of the most potent sulphonamides and is a typical example of this family of bacteriostatic drugs. It occurs in more than one crystalline modification and three polymorphs have been reported (Grove & Keenan, 1941; Miyazaki, 1947; Mesley & Houghton, 1967). These polymorphs have been named according to a number of different and confusing systems. The nomenclature used here is based on the melting beha-

viour of the different modifications and forms I, II and III correspond to forms  $B$ ,  $A$  and  $C$  of Mesley & Houghton (1967). The crystal and molecular structure of polymorph II is reported here.

### Experimental

Single crystals of polymorphs I and II were obtained by crystallization from a saturated  $n$ -propanol solution at  $80^\circ\text{C}$  and room temperature respectively. Polymorph III was crystallized by slow evaporation of a dilute ammonium hydroxide solution at room temperature. Melting of form III at  $174\text{--}175^\circ$  was not always observed as a transition sometimes occurred at  $173\text{--}175^\circ$ , followed by melting at  $200\text{--}202^\circ\text{C}$ . Form II shows a similar transition and melting point. The powder diffraction pattern of form III crystals which behave in this way is the same as that reported by Higuchi, Bernado & Mehta (1967) for this form and it is clear that reversion to form II can take place during slow heating. Crystal densities were measured by the flotation method. The lattice parameters of the different crystals and the intensity data from form II were measured with a Hilger & Watts four-circle automatic diffractometer. Crystal data for the polymorphs of sulphathiazole are given in Table 1. The crystals